

Б.Д. Белан

Тропосферный озон. 1. Свойства и роль в природных и техногенных процессах

Институт оптики атмосферы СО РАН, г. Томск

Поступила в редакцию 2.07.2007 г.

Представлен обзор по современным проблемам, связанным с тропосферным озоном. Рассмотрены следующие вопросы: свойства и роль озона в природных процессах; физико-химические свойства озона; единицы измерения озона; оптические характеристики озона; радиационные эффекты озона; воздействие озона на живые организмы и объекты окружающей среды, включая воздействие озона на человека, животных, растения, материалы; использование озона в положительных целях; техника безопасности при работе с озоном.

Введение

Озон был обнаружен в воздухе лабораторией в середине XIX в. К.Ф. Шонбейном [1]. Он же впоследствии определил его наличие и в атмосферном воздухе [2].

Дальнейшие исследования показали, что озон в атмосфере распределяется неравномерно. В стратосфере находится около 90% всего озона, и поэтому его часто называют озоновым слоем. Остальной озон находится в тропосфере.

Тропосферный и стратосферный озон химически идентичны. Однако их роль в земной атмосфере существенным образом зависит от высоты расположения.

Стратосферный озон играет определяющую роль в поглощении жесткой солнечной ультрафиолетовой радиации, что обеспечивает достаточно низкий и биологически безопасный уровень этого излучения у поверхности земли. Отсутствие озонового слоя приводило бы к тому, что значительная часть ультрафиолетовой радиации достигала бы земной поверхности. Это непонятным образом сказалось бы на развитии жизни на Земле. По крайней мере для существующих форм она является губительной.

Тропосферный озон, особенно в приземном слое воздуха, непосредственно взаимодействует с живыми формами, обнаруживая свои токсические свойства. Он представляет собой вещество, относящееся ГОСТ 12.1.005-06 к первому классу опасности. В больших концентрациях озон сильно угнетает жизнедеятельность растений и многообразно действует на человеческий организм. Как показали биологические и медицинские исследования [3], озон в тропосфере является сильнодействующим ядом, обладающим, помимо общетоксического действия, такими свойствами, как мутагенность, канцерогенность, радиомиметический эффект (действие на кровь подобно ионизирующей радиации).

По степени токсичности озон превосходит такой известный яд, как синильная кислота. Помимо воздействия на человека и растительность, озон является мощнейшим окислителем, разрушающим резину, каучук, окисляющим многие металлы, даже платиновой группы [4].

Имея продолжительное время жизни в атмосфере (от нескольких дней до нескольких месяцев) и интенсивные линии поглощения излучения, тропосферный озон может играть значительную роль в ее парниковом эффекте. По оценкам [5, 6] его вклад превышает 8% общего нагревания воздуха, обусловленного поглощением солнечного излучения парниковыми газами. Более поздние оценки показывают, что величина этого вклада может быть и больше.

Такое многообразие возможных отрицательных последствий от увеличения концентрации тропосферного озона как для человека, так и для окружающей среды требует повышенного внимания к тенденциям изменения его содержания в приземном воздухе. При этом, как ни странно, пространственно-временная изменчивость тропосферного озона изучена значительно хуже, чем стратосферного. Этот факт имеет несколько объяснений.

Во-первых, длительное время считалось, что концентрация озона в нижней атмосфере невысока. Поэтому его контроль осуществлялся на небольшом количестве станций. И лишь в последние 30 лет, когда опасность увеличения содержания озона в тропосфере стала очевидной, сеть пунктов наблюдения стала стремительно расти.

Во-вторых, для контроля за содержанием тропосферного озона малоприспособлена система спутникового мониторинга, так как она настроена на мониторинг общего содержания озона, вклад в который тропосферной доли незначителен.

В-третьих, длительное время среди ученых существовало мнение, что основная часть тропосферного озона образуется в стратосфере и поступает

оттуда в приземный слой воздуха. Следовательно, изучать надо перенос озона через тропопаузу.

В-четвертых, пространственно-временная изменчивость озона в тропосфере обусловлена в основном динамическими процессами, а фотохимические процессы играют второстепенную роль.

Тем не менее анализ имеющихся немногочисленных длинных рядов измерений концентрации озона в приземном слое показывает, что имеется однозначная тенденция ее увеличения в последние десятилетия. По данным измерений химическим методом в Париже за период с 1876 по 1986 г. (110 лет) средняя концентрация озона увеличилась в 2 раза — с 10 до 20 млрд⁻¹ [7]. Дж. Меги с сотр. определили увеличение концентрации озона в фоновых районах Европы в 5 раз за 100 лет [8]. Начало же роста содержания озона в тропосфере относится к 1895 г. Обширный обзор по тенденциям изменения приземного озона содержится в [9]. На основании многочисленных измерений авторы приходят к выводу, что современный рост содержания озона в тропосфере равен 1–3% в год и изменяется в зависимости от географического расположения места. По их мнению, увеличение концентрации тропосферного озона будет продолжаться и в будущем со скоростью 0,25% в год. Этот прогноз, так же как и многие другие, заставляет более внимательно проанализировать закономерности образования и разрушения тропосферного озона.

По сложившемуся к настоящему времени мнению, концентрация озона в тропосфере растет в результате фотохимических процессов. При этом метан, окись углерода, окислы азота и углеводороды играют в фотохимии озона ключевую роль. Увеличение их концентрации в тропосфере и реакции этих газов с радикалами гидроксила являются наиболее существенными факторами, определяющими образование и деструкцию озона в нижней атмосфере [10].

Эта концепция атмосферной фотохимии сложилась в несколько этапов [11]. Толчком для ее быстрого развития стало высказанное в [12] предположение об относительно больших стационарных концентрациях NO и NO₂ в тропосфере при солнечном свете. Затем П. Крутцен высказал мнение, что баланс озона в атмосфере очень сильно зависит от окислов азота NO_x, образующихся за счет окисления закиси азота N₂O, выделяющейся с подстилающей поверхности [13]. К.Л. Демерджан с соавт. сформулировали механизмы окисления углеводородов в присутствии NO_x с образованием озона в загрязненном воздухе [14].

Все вышеизложенное стало основанием для вывода, который сделали Дж. Фишман и В. Зейлер, что фоновое содержание озона в тропосфере определяется именно фотохимическими процессами [15], а их вклад в общий баланс озона в тропосфере значительно больше, чем приток этого газа из стратосферы [16].

В [17] приведены оценки потоков (10¹⁰ мол·см⁻²·с⁻¹), поступающего из стратосферы и образующегося в тропосфере озона. Они показы-

вают, что только 20–25% озона в тропосфере имеют стратосферное происхождение, а основная его масса образуется здесь же. Различаются потоки озона и по полушариям. В Северном, где расположены значительные антропогенные источники СО и углеводородов, содержание озона в 1,7–1,8 раза больше, чем в Южном полушарии. Можно приблизительно считать, что в Северном полушарии в тропосфере в результате антропогенной деятельности образуется почти столько же озона, сколько генерируется природными источниками.

В детальном эксперименте по определению баланса тропосферного озона в удаленных высокоширотных регионах Северного полушария [18] было установлено, что рассредоточенное фотохимическое образование озона при фоновом уровне концентрации NO (50–10 трлн⁻¹) является самым крупным источником, относительный вклад которого равен 62%. Поступление стратосферного озона составило 27% и имеет второстепенное значение. Около 9% в баланс озона вносил дальний перенос из промышленных районов и 2% вклад от сжигания биомассы. Таким образом, экспериментальные данные [18] оказались близки к расчетным [17].

Значительным толчком в исследовании тропосферного озона стало появление смоговых ситуаций в городах. Первый смог был описан в [19]. Более детальный анализ, проведенный позже [20], показал, что основным источником озонаобразующих веществ были выбросы автотранспорта.

Несмотря на то что исследования тропосферного озона ведутся по самым разным направлениям, до сих пор имеется много проблем, требующих своего решения для понимания процессов, определяющих его изменчивость. Обзор таких проблем представлен в [21–24]:

1. Репрезентативность данных о годовом ходе концентраций тропосферного озона и выбор данных, характеризующих фоновые условия.
2. Количественные оценки поступления стратосферного озона в тропосферу весной, а также выявление возможного годового хода обмена озоном между стратосферой и тропосферой.
3. Анализ межполушарной асимметрии концентрации озона и ее годового хода.
4. Существование меридионального градиента амплитуды годового хода концентрации тропосферного озона как возможное отражение вкладов разных озонаобразующих процессов, зависящих от широты.
5. Вклад дальнего переноса в изменение концентрации озона по сравнению с вкладом фотохимических процессов образования озона *in situ* как фактора его годового хода.
6. Соотношение между содержанием газов-предшественников и озона, образовавшегося в результате фотохимических процессов.
7. Накопление долговременных рядов данных наблюдений за содержанием газов-предшественников или антропогенных трассеров озона для непосредственного слежения за изменениями тропосферного озона в разных условиях.

8. Роль фотохимических процессов в образовании озона зимой во всей тропосфере.

9. Исследование обмена озоном между пограничным слоем атмосферы и свободной тропосферой.

10. Выявление и количественная оценка химических и физических механизмов весеннего максимума приземной концентрации озона.

11. И, наконец, уже упоминавшиеся смоговые ситуации.

Согласно [25] концентрация озона в тропосфере (от уровня земли до 10–15 км) по всей Европе в 3–4 раза выше его концентрации в доиндустриальную эпоху. Это произошло вследствие быстрого роста эмиссий окислов азота, источником которых с 50-х гг. являются промышленность и автомобильный транспорт. В Европейском союзе причиной примерно 700 обращений в больницу за период март–октябрь 1995 г. (75% из этого числа приходится на Францию, Италию и Германию) можно считать превышение пороговых концентраций озона. И, как показано в более позднем обзоре [26], где анализируются данные 1842 европейских станций, ситуация явно не улучшилась.

Важно отметить, что основные свойства тропосферного озона могут быть не только вредными, но и полезными для человека и растений. Так, будучи одним из самых эффективных окислителей, озон уничтожает большое число бактерий и микроорганизмов, в том числе болезнетворных, а также способствует разложению разного рода отходов как природного, так и антропогенного происхождения [27]. Озон просто незаменим при дезинфекции пустых зданий, больничных помещений, овощехранилищ, холодильников, грузовиков, перевозящих овощную продукцию на большие расстояния.

Итак, несмотря на успехи в исследовании тропосферного озона, остается еще много нерешенных проблем. Накопленные к настоящему времени сведения разбросаны по отдельным статьям, в лучшем случае обзорам, которые не всегда доступны рядовому читателю. Последняя монография, в которой проблема тропосферного озона рассматривалась комплексно, была опубликована в СССР в 1980 г. [3]. В период ее подготовки фотохимическая теория тропосферного озона только выявлялась из многочисленных экспериментальных данных и теоретических гипотез, поэтому авторам пришлось с осторожностью излагать эту часть озоновой проблемы. Естественно, что она нуждается в более адекватном изложении на современном уровне. В настоящей статье обобщены данные о пространственно-временной изменчивости озона в тропосфере и закономерностях его изменения.

1. Свойства озона

Хотя открытие озона, как газа, принято связывать с именем К. Шонбейна [1], история этого процесса значительно длиннее [2]. Еще в 1785 г. на основании опытов на электрической машине Ван Марум обратил внимание, что после образования искр появляется новый запах и усиливаются окис-

лительные свойства воздуха. Затем Крюкшенк в 1801 г. обнаружил подобный запах при электролизе воды. И только в 1840 г. Шонбейн связал изменение свойств кислорода при электрических процессах с образованием особого газа. Позже де ля Рив и Мориньяк подтвердили, что озон является видоизменением кислорода, а Хант в 1848 г. высказал предположение, что озон — это трехатомный кислород (см. об этом [28]). И только в 1861 г. В. Олдинг идентифицировал молекулу озона как трехатомный кислород [28]. Окончательный вариант был установлен Ж. Сорэ, который на основании измерения скорости диффузии озона и углекислого газа показал, что их молекулярные массы соотносятся как 48:44. Эти результаты позволили в дальнейшем провести целенаправленное исследование свойств озона, а его выявленные особенности применять в самых разных отраслях науки и промышленности.

1.1. Физико-химические свойства озона

Свойства озона достаточно подробно описаны в фундаментальных публикациях [3, 4, 28, 30–32]. В настоящей статье целесообразно привести те из них, которые используются при рассмотрении поведения озона в тропосфере.

Согласно принятой в настоящее время модели молекулы O_3 атомы в ней располагаются в вершинах равнобедренного треугольника [4]. Расстояния между атомами равны $(1,278 \pm 0,003) \cdot 10^{-8}$ см, значение центрального угла — $116^\circ 50' \pm 30'$. Масса молекулы O_3^{16} составляет $7,97 \cdot 10^{-23}$ г.

В молекулу озона могут входить атомы более тяжелых изотопов кислорода O^{17} и O^{18} . По приближенным оценкам в атмосферном озоне содержится около 0,21% молекул $O^{16}O^{18}O^{16}$ и 0,41% молекул $O^{16}O^{16}O^{18}$ [3]. По последним данным [33–35], по соотношению $O^{18}:O^{17}$ в составе молекулы озона можно судить о его происхождении и, как показывают расчеты, в некоторых ситуациях обогащение изотопами O_3^{49} и O_3^{50} может изменяться от 7,5 до 12,5% по сравнению с их концентрациями для средних условий.

Газообразный озон при стандартных температуре и давлении имеет плотность $2,144 \cdot 10^{-3}$ г·см⁻³ и молекулярный вес 47,9982 г/моль. Теплоемкость газа уменьшается с понижением температуры (табл. 1).

Таблица 1

Температура, К	Теплоемкость, Дж·кг ⁻¹ ·К ⁻¹
473	904
273	795
100	690

Озон сжижается при температуре $(161,3 \pm 0,3)$ К в темно-синюю жидкость плотностью $1,46$ г·см⁻³. Теплота испарения жидкости по разным источникам, обобщенным в [28], может изменяться от

11,17 до 16,60 кДж·моль⁻¹. Температура затвердевания жидкости составляет (80,6±0,4) К.

Показатель преломления озона изменяется в зависимости от длины волны. Некоторые данные приведены в табл. 2.

Таблица 2

Длина волны, нм	Показатель преломления
480	1,0533
546	1,0520
671	1,0502

Коэффициент диффузии при давлении 1 атм и температуре 300 К составляет 0,157 см²·с⁻¹. Диэлектрическая постоянная O₃ при 0 °С имеет значение 1,0019. Потенциал ионизации озона 12,8 эВ, сродство к электрону, по данным разных авторов [3], изменяется от 1,9 до 2,7 эВ.

Смеси озона с кислородом, азотом, воздухом близки к идеальным [31]. Поэтому плотности, вязкости и другие физические параметры этих смесей линейно меняются в зависимости от концентрации O₃.

Вследствие высокой избыточной энергии молекул (24 ккал/моль) [4] озон чрезвычайно взрывоопасен во всех агрегатных состояниях и потому используется лишь в виде разбавленных смесей с другими газами [31]. Выделяют 4 области поведения озона в зависимости от его концентрации в этих смесях:

- 1) 0–20% O₃ по массе – область простого разложения;
- 2) 20–45% – область «самоподдерживающегося» разложения;
- 3) 46–50% – область нестационарного разложения;
- 4) > 50 – область детонации.

В связи с этим безопасной считается работа с газовыми смесями, содержащими не более 15% озона по массе.

Химические свойства озона отражают особенности его образования. К ним относятся растворимость в воде, нестойкость и окисляющая способность.

По данным [28], определение растворимости озона осложняется его неустойчивостью и спонтанным разложением в жидкостях. В воде озон разлагается значительно быстрее, чем в газовой фазе. Причем исключительно большое влияние на скорость разложения оказывает наличие примесей, особенно ионов металлов [36].

В табл. 3 приведена зависимость растворимости озона в воде от температуры. Она приведена к 100%-му содержанию озона при атмосферном давлении. Данные взяты из [37].

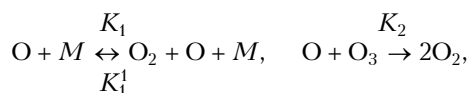
Находясь в воздухе в малых количествах, озон разлагается сравнительно медленно [8]. Присутствие в воздухе NO₂, Cl₂ и других газов-катализаторов (в отсутствие солнечного света), а также каталитическое действие окислов некоторых металлов (Al, Cu, Fe, Mn) ускоряют разложение озона.

Таблица 3

Растворимость озона в воде

Температура, °С	Растворимость, г/л
0	1,09
10	0,78
20	0,57
30	0,40
40	0,27
50	0,19

При повышении температуры разложение озона ускоряется. Механизм реакции представляется следующим образом [3]:



где константы скоростей

$$K_1 = 7,8 \cdot 10^{14} \cdot \exp(-23340/RT) \text{ см}^2 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1};$$

$$K_1' = 1,24 \cdot 10^{13} \cdot \exp(-1090/RT) \text{ см}^2 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1};$$

$$K_2 = (2,9 \pm 0,9) \cdot 10^{12} \cdot \exp(-3700/RT) \text{ см}^2 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}.$$

Озон обладает сильными окислительными свойствами. При обычной температуре большинство металлов окисляется озоном. В [4] даже сообщалось об окислении озоном платины и ее аналогов. Однако, как показано в [28], это оказалось заблуждением. Ниже будет неоднократное обращение к этой теме.

Действует озон и на живую природу. Характерный запах ощущается при концентрации 10⁻⁴%. При небольших концентрациях озон, несомненно, полезен, однако в значительных, как показывают биологические и медицинские исследования, озон – сильнодействующий яд.

1.2. Единицы измерения озона

Исследованием озона в атмосфере занимались и занимаются специалисты различных научных дисциплин. Как правило, в каждой из них используется свой набор единиц измерения, удобный для описания процессов, изучаемых именно этой научной дисциплиной. В результате возникают проблемы по переводу единиц в приемлемый для данной дисциплины вид. Поэтому целесообразно дать простейшие соотношения для перехода от одних к другим единицам измерения.

Основной единицей измерения озона или любого атмосферного газа является счетная концентрация, или количество молекул в единичном объеме воздуха. Обычно она обозначается буквой *N* с индексом. Для озона часто употребляется *N*₃ или *N*_{O₃} и выражается в м⁻³, дм⁻³, см⁻³.

Другие единицы измерения количества озона могут быть образованы с помощью счетной концентрации [3] на основе фундаментальных констант физики: числа Авогадро *N*_A, Лошмидта *N*_L, постоянной Больцмана и закона для идеального газа:

$$P = NkT = \frac{N_L}{N_A} RT. \quad (1)$$

Следует напомнить, что один моль газа при стандартных условиях: давлении $1,013 \cdot 10^5$ Па = 1013 гПа и температуре 273,16 К занимает объем 22,4136 дм³. При этом число молекул N_A в этом объеме равно $6,022 \cdot 10^{23}$. Число молекул в 1 см³ — $N_L = N_A/V_0 = 2/6868 \cdot 10^{19}$, V_0 — объем одного моля. Универсальная газовая постоянная

$$R = 8,3144 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{кмоль}^{-1}, \quad k = 1,3806 \cdot 10^{-23} \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1}.$$

Для характеристики удельного количества озона или любого другого атмосферного газа используются плотность (парциальная плотность) и парциальное давление. Парциальным давлением озона в воздухе называется давление, под которым находился бы озон, если бы из воздуха были удалены все остальные газы, а объем и температура сохранились бы прежними. Обозначается парциальное давление озона буквой P с индексом — P_3 или P_{O_3} . Парциальная плотность озона часто обозначается ρ с индексами — ρ_3 или ρ_{O_3} — и выражается в мкг/м³. Связь между плотностью озона и его парциальным давлением находится по формуле состояния идеального газа [38]:

$$\rho_3 = \frac{\mu P_3}{RT}, \quad (2)$$

где μ — молярная масса, равная 47,998 кг · кмоль⁻¹ для озона; P_3 в мПа; T — температура озона, К.

Массовая концентрация, или плотность озона, зависит от температуры и давления воздуха. Поэтому в ряде дисциплин для характеристики удельного содержания озона или другого атмосферного газа используются относительные единицы: молярная и объемная концентрации. В зарубежной литературе они обычно обозначаются ppw, ppb, ppt, в отечественной — млн⁻¹, млрд⁻¹, трлн⁻¹ соответственно.

Молярной концентрацией озона или другого газа называется отношение плотности озона или газа к плотности воздуха:

$$r_i = \rho_i / \rho = (N_i \mu_i) / \mu. \quad (3)$$

Здесь индекс i обозначает озон или другой газ, без индекса — воздух. Важным моментом является тот факт, что полученная концентрация не зависит от температуры и давления.

Под объемной концентрацией озона или другого газа понимают отношение давлений или отношение объемов молей:

$$R = N_i / N = P_i / P = V_0 / V_{0i}. \quad (4)$$

Здесь, как и в (3), i обозначает озон или газ, отсутствие индекса — воздух. Эта концентрация также не зависит от давления и температуры воздуха.

Часто объемную концентрацию путают с понятием отношение смеси, которое определяется следующим образом. Отношение плотности озона или другого газа к плотности воздуха без этого газа:

$$r_i^* = \rho_i / (\rho - \rho_i) = r_i / (1 - r_i). \quad (5)$$

Понятно, что для неосновных компонентов воздуха формулы (3) и (5) практически не отличаются. Поэтому, вероятно, и произошло смешение понятий.

Те характеристики озона, которые зависят от температуры и давления, целесообразно приводить к нормальным условиям ($P_0 = 1013$ гПа и $T_0 = 273,16$ К), что позволит сопоставлять данные, полученные в разных условиях. Обычно для этих целей применяется следующая формула:

$$\rho_0 = \rho_i \frac{P_0 T_i}{P_i T_0},$$

где i относится к данным измерений, выполненным в условиях, отличных от нормальных.

Ниже будет использоваться как массовая, так и объемная концентрации озона. Поскольку для перехода от одной величины к другой требуется знание P и T , что не всегда приводится в первоисточнике, то сохраняются единицы, указанные авторами.

1.3. Оптические характеристики озона

Исследование оптических свойств атмосферного озона началось еще в XIX в. История становления этой области знаний хронологически описана в [39]. К настоящему времени спектральные коэффициенты поглощения озона установлены достаточно хорошо. Имеются подробные обзоры по этой теме [40, 41], созданы специализированные базы данных (см., например, <http://ozone.iao.ru>), поэтому здесь дадим лишь наиболее общие характеристики спектральных коэффициентов поглощения озона, которые необходимы для дальнейшего изложения материала.

Из рис. 1 видно, что озон имеет несколько полос поглощения — от вакуумной ультрафиолетовой области спектра до микроволновой.

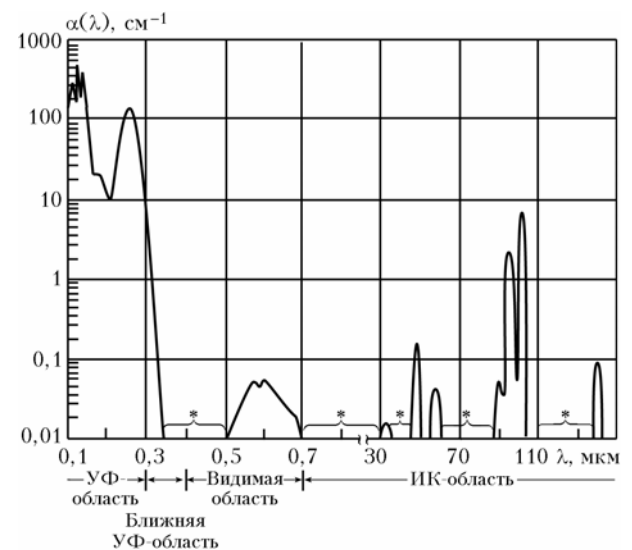


Рис. 1. Коэффициенты поглощения озона в различных областях спектра (звездочкой отмечены области, где коэффициенты поглощения меньше $0,01 \text{ см}^{-1}$) [3]

Полоса в вакуумной УФ-области спектра ($\lambda < 0,2$ мкм) для тропосферы не существенна, так как поглощение в ней происходит в верхних слоях атмосферы и излучение Солнца с $\lambda < 0,295$ мкм практически в тропосферу не доходит. Полоса Хартли, хотя и находится в солнечно-слепой области, используется в большинстве УФ-анализаторов озона. Немаловажное значение для динамики тропосферного озона имеет полоса Хиггинса ($\lambda = 0,295 \pm 0,320$ мкм), в которой происходит его фотолит, дающий толчок фотохимическому процессу. Полоса поглощения озона вблизи $\lambda = 9,57$ мкм используется для спутникового зондирования озона [42]. (Более подробная информация имеется на сайте <http://ozone.iao.ru>, на котором помимо базы данных имеется и обширная библиография по этой проблеме).

1.4. Радиационные эффекты озона

Наличие линий поглощения электромагнитного излучения в разных участках спектра солнечной радиации приводит к значимому эффекту озона в энергетическом балансе атмосферы Земли. Тропосферный озон, в частности, поглощая солнечное излучение, усиливает парниковый эффект планеты. Усиление парникового эффекта может вызвать глобальное изменение климата и, как следствие, природные катастрофы [43]. По данным [43], изменение притока солнечной радиации на 1% повышает или понижает температуру нижнего слоя атмосферы приблизительно на $1,5$ °С. В связи с этим оста-

новимся на анализе вклада тропосферного озона в радиационный баланс земной атмосферы.

Обобщение многочисленных оценок радиационного эффекта тропосферного озона выполнено в [44]. Согласно этим оценкам общее количество O_3 в тропосфере возросло с 1850 г. на 36%, что объясняется в основном антропогенными выбросами нескольких образующих озон газов и соответствует положительному радиационному воздействию, равному $0,35$ Вт \cdot м⁻². При этом воздействие O_3 значительно варьируется в зависимости от регионов и реагирует гораздо быстрее на изменения в выбросах, чем долго сохраняющиеся в атмосфере парниковые газы, такие как CO_2 .

Оценки радиационных эффектов продолжают-ся. Некоторые из них представлены в табл. 4.

Как видно из данных табл. 4, оценки радиационного вклада тропосферного озона близки между собой и заключены в пределах $0,1$ – $1,1$ Вт \cdot м⁻². Они могут возрасти на $0,27$ Вт \cdot м⁻², если учесть выбросы автомобильного транспорта.

Эквивалентное изменение приземной температуры обычно оценивают по формуле [58]:

$$\Delta T_0 = k\Delta F,$$

где ΔF – радиационный форсинг; λ – параметр климатической чувствительности, варьирующий от $0,3$ до $1,4$ К \cdot м² \cdot Вт⁻¹ в зависимости от используемой модели. Такие оценки представлены в табл. 5.

Из табл. 5 следует, что увеличение температуры воздуха должно составлять $0,2$ – $0,4$ К, с некоторым увеличением в отдельных регионах до $0,8$ К.

Таблица 4

Радиационные эффекты озона в тропосфере

Условные оценки	Радиационный форсинг, Вт \cdot м ⁻²	Ссылка
Изменение озона с 1850 по 2000 г.	0,25 ... 0,45	[45]
Расчеты для разных регионов	0,3 ... 1,1	[46]
Среднегодовой глобальный форсинг	0,54	[47], [48]
То же на субтропических широтах	1,0	
Форсинг с 1950 г. по настоящее время	0,38±0,10	[49]
То же с 1850 по настоящее время	0,70	
Среднегодовой глобальный форсинг	0,53	[50]
То же	0,49	[51]
Расчет для периода 1990–2100 гг.	0,43	[52]
Среднегодовой глобальный форсинг	0,1 ... 0,4	[53]
То же в тропических широтах	0,5 ... 1,0	
Среднегодовой глобальный форсинг	0,40 ... 0,78	[54]
То же в доиндустриальный период	0,43	[55]
Дополнительный радиационный форсинг за счет роста озона в 2050 г.	0,26	
Суммарный форсинг в 2050 г.	0,69	[56]
Среднеглобальный среднегодовой форсинг	0,30	
То же в тропиках и субтропиках	0,6 ... 0,8	
Среднеглобальный среднегодовой форсинг	0,22	[57]
То же в 2100 г.	0,57	
Среднегодовой глобальный форсинг	0,50	[58]
Дополнительный форсинг за счет глобальных автомобильных выбросов	0,27	[59]
Изменения с учетом динамики климата и выбросов к 2100 г.	0,76 ... 0,93	[60]

Изменение приземной температуры из-за радиационного форсинга тропосферного озона

Условия расчета	ΔT_0 , К	Ссылка
Средний глобальный рост температуры:		
Северное полушарие	0,4	[61]
Южное полушарие	0,2	
Рост температуры в потоке из Европы, Азии или Северной Америки	>0,8	
Средний глобальный рост температуры	0,3	[62]
Рост весной в Арктике	0,4–0,5	

Несколько иной подход к расчету изменения температуры представлен в [63]. Расчет предлагается вести по формуле

$$\Delta T = 0,7[N_3(t) - N_3(t_0)]/15,$$

где $N_3(t_0)$ – концентрация озона в 1980 г.; $N_3(t)$ – в последующие годы.

В противовес радиационному нагреванию за счет тропосферной части, стратосферная компонента дает отрицательный эффект в изменении приземной температуры. По данным [64], эта величина составляет $-0,4 \dots -0,5$ К. Близкие выводы получены и в [65].

2. Воздействие озона на живые организмы и объекты окружающей среды

Отрицательная роль озона при его воздействии на живые организмы была зафиксирована еще в 1857 г. в Германии Вернером и Сименсом, о чем сообщалось в [66]. Дальнейшие исследования показали, что озон отрицательно воздействует не только на живые организмы, но и на многие другие объекты окружающей среды [8, 17].

Позже была зафиксирована и положительная роль озона, в результате чего он стал использоваться в медицине, в технологии очистки и т.п. [66].

В данном разделе рассматриваются как отрицательные, так и положительные проявления озона в окружающей среде.

2.1. Воздействие озона на человека

Озон может оказывать действие на человека прямым и опосредованным способом. В результате прямого воздействия возникает усталость, головная боль, рвота, раздражение дыхательных путей, кашель, расстройство дыхания, хронический бронхит, эмфизема легких, приступы астмы, отек легких, гемолитическая анемия [67].

Опосредованно озон, как и некоторые другие газы, действует на кровь подобно ионизирующему излучению [3]. Это так называемый радиомиметический эффект. Согласно [68] 30-минутное вдыхание озона при концентрации 0,8 мг/л эквивалентно облучению 100 Р.

К настоящему времени установлено, что помимо общетоксического, раздражающего действия озон оказывает на человека канцерогенное, мутагенное и генотоксическое действие.

Исследования воздействия озона на человека [69–71] позволили сделать следующие выводы:

1. Озон вызывает раздражение органов дыхания, кашель, тяжесть в груди. Эти эффекты могут длиться несколько часов и переходить в болезненную фазу.

2. Озон уменьшает легочную функцию. При работе на открытом воздухе учащается дыхание и уменьшается глубина вдоха.

3. Озон способствует развитию астмы и увеличивает количество приступов.

4. Озон вызывает аллергию к наиболее распространенным веществам – пыли, пыльце, а также к домашним животным и насекомым.

5. Озон повреждает ткань легкого.

6. Озон усугубляет бронхит и эмфизему легких.

7. Озон значительно снижает иммунитет к инфекциям.

Эти выводы подтверждаются дальнейшими исследованиями. Приведем несколько примеров.

На основе исследования здоровья группы мексиканских детей 5–13 лет, страдающих астмой в умеренной форме, было показано, что при повышении концентрации озона до 50 млрд⁻¹ (часовые концентрации) увеличивается повторяемость кашля на 8%, а респираторные симптомы вырастают на 11% [72].

В [73] показано, что возрастание часовых концентраций до 44 млрд⁻¹, а 8-часовых до 38 млрд⁻¹ приводит к росту посещения клиники людьми старше 64 лет на 18,7 и 21,8% соответственно.

В период Олимпийских игр в Атланте (1996) было существенно сокращено автомобильное движение. Вследствие этого средняя концентрация озона упала на 27,9%. Это сказалось на том, что число приступов астмы уменьшилось на 41% [74].

Сильное ослабление легочных функций и быстрая усталость зафиксированы в Нью-Джерси у кадетов во время тренировок при достижении концентрации озона величины 100 млрд⁻¹ [75].

В медицинской школе университета Южной Калифорнии при превышении уровня озона выше предельно допустимой концентрации (ПДК) увеличилось число приступов астмы во время спортивной игры в 3,3 раза [76].

Рост обращений хронических пульмонологических больных в поликлиниках г. Валенсии (Испания) [77] при превышении ПДК озона составил в среднем 6,1%.

В ряде работ приводятся более комплексные оценки воздействия озона на здоровье населения. Некоторые из них приведены в табл. 6.

Таблица 6

Воздействие озона на здоровье населения (число случаев в апреле–октябре)

Город	Респираторная госпитализация	Обращение по респираторным признакам в поликлинику	Обращение в поликлинику из-за астмы	Признаки астмы	Слабые симптомы	Ссылки
Бирмингем	170	510	64	24	320	[78]
Миннеаполис	470	1410	150	64	900	[78]
Алабама	1000	3000	350	130	1700	[79]
Детройт	930	2790	310	130	1800	[80]
Нью-Йорк	4100	12300	1200	510	6900	[81]
Нью-Джерси	2000	6000	600	240	3400	[82]

В особых комментариях эта таблица не нуждается. Из нее отчетливо видно, какое количество людей страдает от повышения концентрации тропосферного озона. Следует подчеркнуть, что подобные исследования стали возможны благодаря статистическим материалам Агентства по исследованию загрязнения окружающей среды, публикуемым регулярно в США (см., например, [83, 84]).

Механизм действия озона определяется его сильными окислительными свойствами, образованием свободных радикалов и перекисным окислением липидов. Окислительное расщепление полиненасыщенных жирных кислот связано с циклическими β -, γ -аллильными пероксидными свободными радикалами моно- и бициклических пероксидаз. Токсичность озона обусловлена образованием промежуточных продуктов — озонидов и гидропероксидов. Озонид метилолеата, гидроперексид метилолеата и гидроперексид метилинолеата, действуя на эритроциты, увеличивают содержание в них метгемоглобина, снижают уровень SH-групп, активность холинэстераз. Нарушается состояние клеточных и субклеточных мембран, повышается проницаемость альвеол [85].

Озон изменяет активность ряда ферментов эритроцитов, действует на SH-группы их оболочек, в результате чего снижается осмотическая резистентность эритроцитов. При интоксикации озоном нарушаются баланс биогенных аминов в организме, хромосомный аппарат лимфоцитов, метаболические процессы в печени, отмечается поражение сердечно-сосудистой и нервной систем, снижается устойчивость к инфекции, что связывают с подавлением продукции антител вследствие нарушения функции тимуса [86, 87].

Поскольку озон не характеризуется резким запахом, то возникает проблема идентификации причин токсикации человека. Медики выделяют следующие симптомы воздействия озона (табл. 7).

Близкие по величине значения содержатся и в индексе качества воздуха, используемом Агентством по контролю загрязнения окружающей среды в США [89, 90]. Причем эти показатели регулярно проверяются экспериментально [91–96].

Ввиду особой токсичности озона (он относится к первому классу опасности), для него в России установлены достаточно жесткие гигиенические нормативы:

ПДК_{р.з} в воздухе рабочей зоны, 100 мкг/м³ [97]

ПДК_{сс} в атмосферном воздухе, 30 мкг/м³ [98]

ПДК_{м.р} в атмосферном воздухе

(с вероятностью 0,1%), 160 мкг/м³ [98]

Серьезность проблемы осознают и в других странах (табл. 8).

Указанные в табл. 8 стандарты постоянно пересматриваются и уточняются. Так, в Калифорнии планируется снизить пороги ПДК: 8-часовые до 70 млрд⁻¹ и 1-часовые до 0,095 млрд⁻¹ в рамках проекта CARB (California Air Resources Board). Опираясь на результаты исследований [100], разработчики ожидают уменьшить воздействие озона на население, как это видно из табл. 9.

На основании полученных расчетов снижения заболеваемости авторы проекта по методикам, изложенным в [101, 102], оценили возможный экономический эффект от введения нового стандарта и получили для США 2,6 млрд дол в год. При этом в расчете было принято, что смерть человека обходится государству в 6,5 млн дол, госпитализация — 18000 дол, пропуск школы 1 день — 75 дол.

Таблица 7

Симптомы интоксикации озоном у людей [88]

Концентрация, мкг/м ³	Длительность ингаляции, ч	Эффект
4–15	—	Порог восприятия запаха в чистом воздухе
>120	8	Снижение работоспособности при высокой нагрузке
>160	24	Ухудшение функции легких
>200	8	Кашель, хрипота, першение в горле
>240	3	Потеря чувствительности к другим токсикантам и аллергенам
>400	8	Воспаление нижних дыхательных путей, возможен летальный исход

Предельно допустимые концентрации озона

Документ, организация, страна	Критерий	Концентрация
Директива ЕС 2002/3/ЕС Совет Европы	Средняя концентрация за 1 ч	180 мкг/м ³
	Информационный порог для населения	
	Средняя концентрация за 1 ч в течение 3 ч подряд	
	Порог для объявления тревоги	240 мкг/м ³
Всемирная Организация Здравоохранения	Скользкий 8-часовой максимум Руководство для защиты здоровья	120 мкг/м ³
Национальный стандарт по качеству NAASQS, США	Максимальная средняя концентрация за 1 ч	120 млрд ⁻¹
	Средняя за 8-часовой период	85 млрд ⁻¹
CEDRM, 1992, Чили	Максимальная средняя концентрация за 1 ч	160 мкг/м ³
	Средняя концентрация за 24 ч	100 мкг/м ³
[99] Турция	Максимальная средняя концентрация за 1 ч	240 мкг/м ³

Таблица 9

Последствия воздействия озона на население при изменении ПДК, %

Эффект	ПДК = 85 млрд ⁻¹	ПДК = 70 млрд ⁻¹	Уменьшение обращений
Смертность	0,17	0,06	0,11
Госпитализация при респираторных признаках	0,71	0,28	0,43
Приступы астмы	1,26	0,49	0,77
Пропуски занятий в школе	0,87	0,34	0,53

Следует подчеркнуть, что порог концентрации озона, при котором может наступить летальный исход, пока не установлен [103]. Зафиксировано кратковременное пребывание человека (0,5 ч) при концентрациях озона 50 мг/м³. Вместе с тем неоднократно наблюдались случаи, когда при концентрации озона 200 мкг/м³ начиналось раздражение слизистой оболочки глаз, развивались головная боль, головокружение, нарушение зрения, чувство стеснения в груди, за грудиной боль, значительно падало парциальное давление кислорода в артериальной крови. У рабочих со стажем, более 7 лет занятых производством пергидроля, при концентрации озона 0,5–0,8 мг/м³ наблюдаются: устойчивые головные боли, раздражительность, слабость, расстройство сна, боли в области сердца, функциональное расстройство нервной системы, нарушение сердечной проводимости, брадикардия, аритмия, бронхиты, у многих – поражения печени.

Оценка смертности опирается на статистические показатели. Считается, что увеличение содержания озона с шагом 10 млрд⁻¹ увеличивает риск смертности на 0,5%. Параллельно возрастает и число смертей от сердечно-сосудистых заболеваний и болезней дыхательных путей на 0,65% в 1 сут [104–106]. Поэтому подобные расчеты скорее оценочные, чем фактические. Хотя, конечно, причинно-следственные связи они в какой-то степени отражают.

Кроме того, согласно [98] озон обладает еще и суммирующим эффектом, т.е. в сочетании с другими примесями его действие усиливается. В [107] зафиксировано его сложение с аэрозолем, диокси-

дом азота и диоксидом серы, в [108] с сульфатами, в [109] с хлоридами, в [110] с H₂SO₄, (NH₄)₂SO₄, HNO₃, HCHO или сигаретным дымом.

Таким образом, к настоящему времени установлено, что озон в повышенных концентрациях оказывает отрицательное воздействие на здоровье человека и, хотя прямых доказательств летальных исходов в научной литературе не имеется, может приводить к повышенной смертности. В сочетании с некоторыми примесями, имеющимися в воздухе, озон может оказывать синергетический эффект на здоровье человека.

2.2. Воздействие озона на животных

Как показывают исследования, при повышенных концентрациях озона животные испытывают те же симптомы, что и человек.

Воздействие озона на животных, имеющее негативные последствия, установлено достаточно давно [111, 112]. Трех-четырёхчасовое воздействие смеси воздуха, содержащего 1,6–3,0 мг/м³ озона, вызвало у мышей увеличение массы легких и уменьшение массы печени, снижение уровня креатинфосфокиназы и аскорбиновой кислоты в сыворотке крови и в печени [112]. Воздействие 6,5 мг/м³ в течение 3 ч снижало возбудимость центральной нервной системы у крыс, уменьшало потребление кислорода, содержание гемоглобина и эритроцитов. Вдыхание озона более 2 мг/м³ в течение 24 ч приводило к нарушению функции щитовидной железы и метаболизма тиреоидных гормонов у крыс. У собак при концентрации O₃ 0,2–1,5 мг/м³ в течение 1 ч

Таблица 10

Вид животных	Концентрация озона, мг/м ³	Экспозиция, ч	Летальный исход, %
Мыши	40	3	50
Крысы	30	1	80
	5	3	58
	0,5	1	17
Морские свинки	1–10	3	50
Кролики	7,4	3	»
Кошки	7	3	»

развивалось поражение паразитовидных желез, у овец в результате воздействия 1,0–1,45 мг/м³ в течение 3 ч уменьшались уровень SH-групп и количество эритроцитов, повышалось содержание метгемоглобина [113–116].

Разные виды животных одинаково реагируют на воздействие озона. У них появляются: раздражение слизистых оболочек, слезотечение, поражение ткани легких. Кроме отрицательного влияния на функцию легких, могут происходить биохимические изменения на клеточном уровне. Поражение (разрушение) клеток в этих случаях может быть обусловлено высокой химической активностью свободных радикалов, образующихся в клетке под воздействием озона [117]. Образование свободных радикалов может также происходить при взаимодействии озона с некоторыми жирными кислотами или другими соединениями, имеющими двойную связь между атомами углерода. Концентрация озона 200–250 мкг/м³ может резко ускорять процесс старения клеток животных и человека [118].

Не остается без последствий и продолжительное пребывание животных в воздухе с повышенной концентрацией озона. По данным [119–121], у мышей и крыс 3–5-дневное вдыхание озона при концентрации 2,0–2,4 мг/м³ вызывало увеличение массы легких, содержания в них Zn, Cu, Mn, повышение интенсивности метаболизма глюкозы, биосинтеза белков и липидов, а также уменьшение массы печени, селезенки и почек. У обезьян 4–7-дневное воздействие озона с концентрацией 1,2–1,5 мкг/м³ по 4 ч в день сопровождалось поражением слизистой трахеи, а также падением уровня восстановленного глутатиона в эритроцитах, повышением перекисного окисления липидов и снижением концентрации витамина E в легких [122–125]. Воздействие озона концентрацией 9,5 мг/м³ на овец в течение 6 нед по 4 ч в день привело к резкому нарушению структуры и функции желез слизистой оболочки бронхов, свойств секрета желез и процесса его выделения [126].

Кроме прямого воздействия, озон приводит также к ослаблению сопротивляемости организма животных ряду инфекционных заболеваний [127].

Представляет интерес адаптация животных к воздействию высоких доз озона. Согласно [128–131] после проведения предварительного воздействия смесями с низкой концентрацией озона (не вызывающей видимых эффектов) увеличилась сопротивляемость животных к воздействию и более высоких концентраций, при которых у контрольной группы животных наблюдалось поражение легочной ткани.

Приведем обобщенные данные (табл. 10) об опасных для жизни животных концентрациях озона из [111–131].

Для животных, так же как и для человека, характерен синергизм действия загрязняющих веществ [132].

В заключение приведем рис. 2, построенный по классификации К. Торпа [133]. Данные для мелких животных заимствованы в [134].

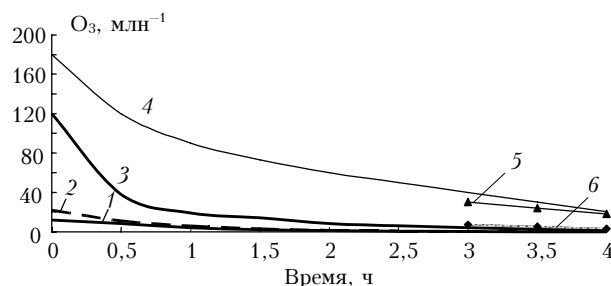


Рис. 2. Физиологическое действие озона на человека и животных: 1 — симптоматическое воздействие; 2 — раздражающее; 3 — отравляющее; 4 — летальная доза; 5 — летальная доза для мелких животных; 6 — симптоматическое воздействие на мелких животных

Из рис. 2 видно, что с увеличением времени экспозиции значительно уменьшается уровень концентрации озона, вызывающий тот или иной эффект у человека или животных.

2.3. Воздействие озона на растения

Отрицательное влияние озона на растительность является фактом, достаточно давно установленным [135, 136].

Увеличение концентрации озона может оказывать как прямое [136–138], так и косвенное [139] воздействие на наземные растения.

Первичное воздействие обусловлено сорбцией озона и его химическим взаимодействием с растительным материалом. Последствиями такого взаимодействия являются: изменение окраски, обесцвечивание пораженного участка, его высыхание [140]. Фитотоксическое воздействие озона проявляется сразу же после контакта этого газа с растительностью (острое поражение). Изменение цвета листьев, хвои — проявление летальных повреждений клеток, которые приводят к потере ассимиляционной активности растительного материала. В случае поражения растительной площади листьев и соответственно уменьшения поверхности ассимиляции возможна и гибель растения.

Вторичное воздействие токсических газов на растительность обусловлено в основном воздействием продуктов их химических превращений на показатель кислотности и характер метаболических процессов, протекающих в почве [140].

Согласно [141] реакция растений на действие озона связана с функцией устьиц. Повышение влажности, способствующее открытию устьиц, уси-

ливают повреждение растений озоном [142], в то время как при закрытых устьицах никакого или почти никакого повреждения не происходит [143]. При этом пик чувствительности растений не связан с числом устьиц и их сопротивлением на обеих поверхностях листа [143].

Озон по-разному действует на дыхание растений, он может как стимулировать [144], так и ингибировать его [145, 146]. Однако, по мнению многих ученых [147–149], этот процесс еще требует дополнительного изучения.

Большая часть поверхностного мезофилла является средой для растворения газообразного озона [150, 151]. Однако пока мало известно о процессах диффузии и химической трансформации озона в этой ткани.

Озон в растениях является источником супероксидного радикала — O_2^- , который в свою очередь образует в них такие реактивные радикалы, как OH , H_2O_2 . Эти радикалы могут окислять различные клеточные метаболиты [152, 153]. Озон также действует на многие компоненты мембран, например SH-группы, аминокислоты, белки и ненасыщенные жирные кислоты [150, 151]. А возможное окисление этих компонентов является результатом свободнорадикальной атаки [152, 153].

Под действием озона изменяется проницаемость растительных тканей для воды, глюкозы, ионов [143, 154, 155].

Прямое воздействие озона подавляет рост и урожайность растений, а опосредованное (непрямое) приводит к снижению роста корней по сравнению с надземной частью. Это происходит потому, что озон ингибирует ассимиляцию углерода и каким-то способом ингибирует перенос метаболитов в корневую систему. Так, по данным [156], хроническое воздействие озонем приводит к снижению на 40–60% общего симбиотически-фиксированного азота в фуреже, стерне и корнях люцерны. Под действием $0,1-0,15 \text{ млрд}^{-1}$ озона корни у фасоли развиваются хуже по сравнению с контрольными растениями, растущими в фильтрованном воздухе [157]. Кроме того, у растений, экспонированных с озоном на корнях и гипокотылях, найдено большее количество колоний грибов, чем у контрольных растений [158].

Следовательно, корни реагируют на действие озона так же, а в некоторых случаях и сильнее, чем надземная часть. По мнению авторов [159, 160], снижение количества доступных углеводов или других продуцирующих энергию органических соединений в корнях ведет к ингибированию симбиотических связей между микроорганизмами и растением-хозяином. Эти же условия могут привести к усилению развития патогенных грибов и увеличению заселения ими корневой поверхности поврежденных озоном растений.

Внешние проявления поражения озонем растений на основании многочисленных публикаций можно обобщить следующим образом [161–168].

У широколиственных деревьев и некоторых травянистых растений с хорошо развитой палисадной паренхимой начальное поражение часто огра-

ничивается локализованной группой палисадных клеток. Развитие поражения ведет к появлению пятен и зернистообразных повреждений, размер которых может колебаться от микроскопического, что соответствует поражению нескольких клеток, до макроскопического — появляются пятна, диаметр которых достигает 2 мм. Цвет листьев может изменяться от светло-зеленого до белого или темно-коричневого, что соответствует некрозу клеток.

У однодольных растений, таких как трава, мезофилл не дифференцирован, повреждения могут иметь вид хлоротических полосок или пунктиров, расположенных между параллельными жилками. Причем поражения видны на обеих сторонах листа. Часто наиболее сильные повреждения появляются на сгибах у кукурузы, лука, трав, что может вызвать полное разрушение межжилковых тканей пораженного участка.

Первые симптомы повреждения у древесных растений имеют вид изолированных дискретных пятен тускло-зеленого цвета. С увеличением числа пораженных клеток пятна увеличиваются в размерах, сливаются, становясь хлоротическими, бесцветными или темными. Пигментация поражений антоцианидинами и образование в результате этого темно-зеленых, пурпурных или красных пятен являются общими симптомами для древесных растений. Обесцвечивание верхней поверхности листа у древесных растений происходит реже, чем у травянистых. При сильных поражениях повреждения могут распространяться сквозь лист, в результате симптомы появляются на обеих поверхностях.

К характерным симптомам для хвойных пород относится появление на старых иглах хлоротических пятен, которые заменяются рыжевато-коричневыми некрозами, распространяющимися от кончиков игл. Снижение фотосинтеза вызывает стресс, ведущий к терминальной суховеершинности. В начальной стадии повреждения на иглах 1–6-недельного возраста появляются хлоротические пятна серебристых, розоватых или красноватых оттенков. Затем эти поражения развиваются в ожог кончиков игл, что в конце концов ведет к деформации и усыханию деревьев. Это заболевание, ранее известное под названием «хлоротическая карликовость», было описано еще в 1908 г., но вплоть до 60-х гг. причина его не была установлена.

В настоящее время для характеристики уровня ответной реакции растений на повышение концентрации озона широко применяется термин «чувствительность» [140]. Для этого используется ряд обобщенных характеристик воздействия озона на растения за какой-либо период (t_1, t_2). Наиболее распространенными являются:

доза, которая является интегралом внешней концентрации N_3 :

$$D = \int N_3(t) dt;$$

средняя концентрация

$$\bar{N}_3 = D / (t_2 - t_1);$$

максимальная концентрация

$$N_{3\max} = \max\{N_3(t)\};$$

показатель

$$\text{АОТ} \int [N_3(t_m) - N_3(t_0)] dt,$$

имеющий смысл интеграла за период воздействия от превышения пороговой концентрации N (АОТ – accumulated over threshold).

Для защиты растений в соответствии с Протоколом... [169] определены критические уровни озона. Они отражают совокупное воздействие озона, превышающее пороговую концентрацию озона в размере 40 млрд⁻¹, и обозначаются как АОТ40. АОТ40 рассчитываются в виде суммы различий между часовой концентрацией и 40 млрд⁻¹ для каждого часа, когда концентрация превышает 40 млрд⁻¹.

Многочисленные исследования, посвященные оценке значения АОТ40 для растений (см., например, [170–181]), указывают, что в большинстве случаев эта величина является оправданной. Хотя для некоторых культур надо вводить АОТ30 или даже АОТ20.

Помимо АОТ существуют и другие подходы к нормированию воздействия озона на растения. Так, в Новой Зеландии установлены следующие пороги [182]: 200 мкг/м³ для 1 ч, 65 мкг/м³ для 24 ч и 60 мкг/м³ для 100 дней вегетационного сезона. В [183] приведены подобные значения и для Узбекистана – 61 мкг/м³ в 1 ч и 29 мкг/м³ для 1 сут.

Все растения по-разному реагируют на увеличение концентрации озона. Наиболее чувствительные, по данным [140], собраны в табл. 11. В [140] можно найти и соответствующие ссылки.

Таблица 11

Древесные растения	Сельскохозяйственные культуры
Клен сахарный	Лук культурный
Береза повислая; белая	Арахис, земляной орех
Ясень пенсильванский;	Брюква, рапс
американский	Репа, турнепс
Ликвидамбар смолоносный	Соя, салат
Тюльпановое дерево	Томат, табак
Сосна Веймутова; ладанная;	Фасоль
виргинская	Пшеница
Тополь	Кукуруза
Миндаль	
Дуб	

Реакция растений на повышенную концентрацию озона выражается в уменьшении урожайности. В качестве подтверждения приведем табл. 12, составленную по данным [184].

Следует подчеркнуть, что потеря урожайности в целом по государству может оказаться очень высокой. Оценка, выполненная в [185], для территории США дает величину от 1,89 до 3,3 трлн дол ежегодно. Поэтому в данном направлении прово-

дится очень много исследований и публикуются сотни статей (см., например, [186–190]).

Таблица 12

Уменьшение урожайности (% относительно контрольной группы) некоторых культур в США, вызванное озоном

Концентрация O ₃ , мкг/м ³	Пшеница	Кукуруза	Соевые бобы	Шпинат	Репа
120	8,7–14,2	3,8	7,8–21,7	18,5–21,0	26,8–31,0
200	18,6–34,0	8,1	26,4–46,5	40,0–44,8	57,4–66,4

Одна из особенностей воздействия фитотоксичных газовых примесей атмосферы на растительность – явление синергизма, т.е. эффект суммарного воздействия двух или нескольких газовых компонентов на растительность не равен суммарному эффекту воздействия каждого газа в отдельности [191]. Суммарный эффект воздействия может быть сильнее или слабее эффекта воздействия на растительность каждого из газов.

В [192] показано, что воздействие смеси воздуха, содержащей 0,24 млн⁻¹ двуокиси серы и 0,03 млн⁻¹ озона, в течение 2 ч вызывает поражение листьев табака. Однако при последовательной фумигации этого растения воздушной смесью, содержащей только двуокись серы, а затем только озон в тех же концентрациях, за такой же промежуток времени видимого поражения листьев не наблюдалось.

Двуокись азота оказывает отчетливо выраженное стимулирующее действие на рост верхушки растения, а воздействие только одного озона заметно ингибирует рост. Последовательность воздействия этих соединений приводит к простому суммарному эффекту, влияющему на изменение роста растения (негативный эффект воздействия озона нейтрализуется положительным эффектом влияния двуокиси азота) [193]. К тому же оценка последствий воздействия смеси этих газов на растение маскируется резко выраженным различием эффектов воздействия на отдельные его органы. В итоге результирующий эффект, обусловленный действием O₃ и NO₂ на растение, не превышает эффект суммарного воздействия.

Подобный же результат получен в [194] и для смеси углекислого газа и озона. Из табл. 13, составленной из [194], видно, что озон может существенным образом модифицировать позитивный эффект. Увеличение концентрации O₃ способно существенно снизить стимулирующий эффект CO₂, вовсе его подавить и даже привести к тому, что общий эффект будет негативным. В связи с этим авторы обращают внимание на принимаемые тенденции изменения CO₂ в будущем при составлении сценариев глобального потепления климата.

Наиболее же существенный эффект синергизма наблюдается у озона в сочетании с пероксиацетилнитратами (ПАН). ПАН, как и озон, является продуктом фотохимических реакций, протекающих в атмосфере, и одновременно присутствует в воздухе вместе с озоном, хотя его концентрация в сред-

нем в 10 раз ниже. Результаты [195, 196] позволили установить, что совместное воздействие озона и ПАН на листья тополя и фасоли превышает суммарный эффект каждого в отдельности.

Таблица 13

Изменение продукции биомассы сельхозкультур (%) за период культивирования вследствие изменения концентрации CO₂ и O₃

Увеличение концентрации CO ₂ , млн ⁻¹	Увеличение концентрации O ₃ , млн ⁻¹			
	0,0	0,010	0,020	0,024
	<i>Кукуруза</i>			
0	0,0	-5,4	-11,6	-12,6
50	7,9	2,1	-4,6	-5,7
100	16,5	10,2	3,0	1,8
150	25,8	19,0	11,2	9,9
	<i>Бобовые</i>			
0	0,0	-22,2	-39,5	-45,2
50	14,1	-11,2	-31,0	-37,5
100	30,2	1,3	-21,4	-28,7
150	48,6	15,6	-10,1	-18,6

На эффекте синергизма основаны и методы борьбы с отрицательным воздействием озона на растения [197–202]. Для этого используется антиозонат N-[2-(2OXO-I-imidazolidinyl)ethyl]-N'phenylurea. В зарубежной литературе обозначается EDU. Им обрабатывают либо сами растения, либо их корневую систему. По данным [197–202], удается почти полностью исключить негативное воздействие озона.

Проблема воздействия загрязнений на растения столь значительна, что в кратком обзоре ее полностью не осветить. Заинтересованным можно рекомендовать обратиться либо к обзорам по этой проблеме, либо к созданным базам данных [203, 204].

2.4. Воздействие озона на материалы

При обычной температуре воздуха большинство металлов окисляется озоном. Серебро чернеет в воздухе, содержащем озон, с ртутью он образует окись HgO [4]. Озон способен образовывать озониды щелочных металлов, из которых наиболее известны озониды калия и аммония. Они имеют красный цвет, парамагнитны и могут рассматриваться как стабильные радикалы.

Реакции озона с поверхностями представляют интерес по следующим причинам: транспортировка газовых смесей, содержащих озон, подбор катализаторов для его деструкции, защита материалов от коррозии.

По данным, обобщенным в [4], стекло, фторопласты, некоторые металлы и их окислы (Ni, W, CrO₃, CdO, Bi₂O₃) сравнительно мало влияют на скорость распада озона. NiO, NiO – Fe₃O₄, гопкалит увеличивают деструкцию озона в 10 ... 100 раз по сравнению с предыдущими. Особенно активно идет разложение озона на активированном угле, металлах переменной валентности (Mn, Co, Fe), фосфорном ангидриде P₂O₃, перекиси бария BaO₂.

В [205] исследовалось прохождение озона через трубки из различного материала. Выявлено, что тефлоновые трубки пропускали озон без потерь,

стеклянные требовали предварительного небольшого экспонирования в озоне, трубки из нержавеющей стали, алюминия и майлара должны были выдерживаться в озоне при 0,01 млн⁻¹ несколько часов, прежде чем они обеспечивали сохранность озона до 90% от первоначального. Поэтому в [205] рекомендуется использовать при работе с озоном тефлоновые трубки. Хотя в [206] сообщается, что и тефлон может взаимодействовать с озоном с выделением CO₂ и CF₂O.

В ряде работ отмечается совместное действие озона и других окислителей на коррозию металлов [207–209]. Однако отдельно роль озона авторам выделить не удалось.

Старение и разрушение натурального каучука всегда связывалось с атмосферными воздействиями. Причем долгое время считалось, что эти процессы являются результатом воздействия солнечного света. В работе [210] было показано, что не освещение, а озон является основным фактором, обуславливающим атмосферное старение.

Обзор, в котором рассматриваются воздействие атмосферных явлений на эластомеры и его экономические последствия, а также разработка добавок к резинам, повышающим устойчивость к действию озона, имеется в [211]. Разрыв натурального каучука инициируется реакцией озона с двойной связью. Вследствие этого синтетические эластомеры, такие как стирол-бутадиен, полибутадиен и полиизопрен, также чувствительны к действию озона.

Большой объем исследований был проведен по установлению зависимости степени повреждения резины от концентрации озона. Большинство таких работ выполнялось при высоких концентрациях озона и с использованием нестабильных видов резины (без антиозонантов).

Одним из немногих исключений является работа [212], в которой изучалось действие озона в концентрациях около 490 мкг/м³ на два стирол-бутадиеновых каучука при нескольких концентрациях антиозонирующей добавки. При проведении исследований в климатической камере образцы каучука, используемого для изготовления боковых поверхностей армированных автомобильных покрышек, экспонировались при концентрациях озона 160 и 1000 мкг/м³ и при двух значениях деформации (10 и 20%) в течение 1000 ч. Результаты испытаний представлены по данным [212] в табл. 14.

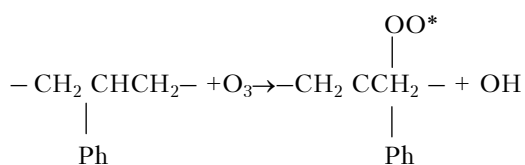
Таблица 14

Скорость разрушения образцов покрышек		
Концентрация озона, мкг/м ³	Деформация, %	Средняя скорость разрушения ± СКО, мкм/год
160	10	10,36 ± 7,76
	20	11,70 ± 7,22
1000	10	19,80 ± 9,64
	10	24,09 ± 6,24

Как видно из табл. 14, скорость разрушения зависит от концентрации озона и в некоторой степени от величины деформации.

В [213] исследовалось воздействие озона на хлопчатобумажные ткани в испытательных камерах. По полученным данным увеличение концентрации озона от 40 до 120 мкг/м³ уменьшает прочность ткани примерно в 3 раза. При этом интенсивность разрушения тканей озоном зависит от сорта ткани. Наиболее сильно разрушаются ткани из полиэстера и нейлона [214], поэтому для уменьшения потерь, обусловленных влиянием озона, в ходе производства синтетических тканей используются специальные добавки — антиозонанты (антиоксиданты).

Имеются данные о разрушении озоном пластмасс. Процесс осуществляется на примере полистирола по схеме [215]:



Как видно из этой схемы, озон инициирует реакцию роста цепи окисления.

Взаимодействие озона с некоторыми видами красителей приводит к их разрушению, образованию кристаллов, обесцвечиванию окрашенных изделий. Наиболее подвержены такому воздействию красители, в состав которых входят органические соединения [216, 217].

В некоторых случаях не спасают и антиоксиданты. Так, в [218] приводится пример, что специально разработанные синие красители, устойчивые к действию NO₂, под действием озона выцветали либо тускнели.

Первичное воздействие озона на краски состоит в ускорении эрозии лакокрасочной поверхности. Этот параметр обычно определяется по потере массы за какой-то промежуток времени.

В [219] проводились лабораторные эксперименты и полевые исследования пяти различных видов красок: масляной и латексной для жилых помещений, мочевиноалкидного покрытия для проводов, нитроцеллюлозноакриловой автомобильной краски и алкидного промышленного покрытия. В экспериментах экспонировались как защищенные, так и незащищенные от света образцы. Значительная эрозия наблюдалась при концентрации озона 2000 мкг/м³. Максимальная скорость эрозии характерна для масляной краски. Для промышленного покрытия зафиксирован промежуточный уровень. Минимальная эрозия наблюдалась для латексной и автомобильной красок и покрытия для проводов. При отсутствии защиты от света скорость эрозии имела более высокие значения. Результаты экспериментов в полевых условиях не дали таких однозначных результатов. В них выявилась зависимость от места проведения испытаний.

В [220] проводились исследования в климатической камере четырех типов красок: масляной для жилых помещений, винилакрилового латекса для

жилых помещений, виниловой и акриловой изоляции для проводов. Цель эксперимента: разделить вклад SO₂, O₃ и NO₂ и выявить другие факторы окружающей среды. Статистически значимые эффекты, обусловленные действием озона, были обнаружены для виниловой и акриловой изоляции проводов. Поскольку в масляной краске содержится в качестве наполнителя CaCO₃, который быстро взаимодействует с влагой и SO₄, то эффекты, связанные с озоном, маскируются, и их выделить не удалось. Скорость повреждения акрилового покрытия для проводов при относительной влажности 90% описывается эмпирической формулой

$$dx/dt = 0,159 + 0,000714O_3,$$

где dx/dt выражается в мкм/год; концентрация O₃ — в мкг/м³.

Поскольку эффект, оказываемый озоном, является статистически значимым при средней концентрации 100 мкг/м³, то, используя вышеприведенное уравнение, авторы [220] рассчитали, что срок службы лакокрасочного покрытия толщиной 20 мкм будет порядка 80 лет.

2.5. Использование озона в технологических целях

Наиболее активно и широко озон применяется в медицине. В [221] имеется подробный обзор о становлении озонотерапии как отрасли медицины. Воспользуемся этим обзором, чтобы осветить основные вехи на этом пути.

1873 г. Фоке наблюдал уничтожение микроорганизмов под воздействием озона. Изобретатель Н. Тесла запатентовал первый генератор озона 22 сентября 1896 г. В 1901 г. фирмой «Сименс» построена первая гидростанция с озонаторной установкой в Висбанде.

Уникальные свойства озона еще в начале XIX в. привлекали к себе внимание медиков. В 1911 г. М. Eberhart использовал озон при лечении туберкулеза, анемии, пневмонии, диабета и других заболеваний. А. Вольф в период первой мировой войны применял кислородно-озоновую смесь при гнойных ранах, сложных переломах, флегмонах, абсцессах у раненых.

Работы по изучению лечебного действия озона продолжались до второй мировой войны. Н. Kleimann в 1921 г. применил озон для общего лечения «полостей тела». В 30-х гг. XX в. Е. Фиш, зубной врач, изложил свой богатый опыт применения озона в этой области в публикациях на итальянском, французском и немецком языках, а затем в 50-е гг. написал обширную диссертационную работу на основе этого материала. Фиш начинает лечение озоном на практике, и Пэйр в 1932 г. становится его пациентом, на котором применен этот метод, а затем сам активно использует озон для лечения гнойных ран. В заявке на изобретение первого лабораторного прибора Фиш предложил термин «CYTOZON», который и сегодня значится на генераторах озона,

используемых в зубоветческой практике. Й. Хэнзлер создал первый медицинский генератор озона, который позволял точно дозировать озонкислородную смесь и тем самым дал возможность широко применять озонотерапию. Р. Auborg выявил эффект рубцевания язв толстой кишки под действием озона и обратил внимание на характер его общего воздействия на организм. Работы по изучению лечебного действия озона во время второй мировой войны активно продолжались в Германии. Немцы успешно применяли озон для местного лечения ран и ожогов. Однако после войны практически на 20 лет исследования были прерваны, что обусловлено появлением антибиотиков, отсутствием надежных, компактных генераторов озона и озоностойких материалов.

К началу 70-х гг. стало ясно, что антибиотики не способны в полной мере решить проблему гнойно-септических заболеваний. Признание этого факта послужило толчком к разработке методов озонотерапии на новом научном и техническом уровне. Обширные и систематические исследования в области озонотерапии начались в середине 70-х гг., когда в повседневной медицинской практике появились стойкие к озону полимерные материалы и удобные для работы озонаторные установки.

Интерес к озонотерапии усиливался по мере накопления данных о биологическом действии озона на организм и появления сообщений из различных клиник мира об успешном использовании озона при лечении целого ряда заболеваний.

В настоящее время озонотерапия широко используется во всем мире, особенно в Германии, России, Швейцарии, на Кубе, в Италии, Франции. В США многие частные ассоциации врачей обратились к изучению данного метода при лечении СПИДа. Г. Вольф и З. Риллинг в 1972 г. учредили Германское медицинское общество озонотерапевтов и разработали его устав. Вся врачебная и исследовательская деятельность Вольфа была посвящена озону. Он имел множество публикаций, посвященных озонотерапии, и был неутомим в деле распространения метода по всему миру.

В ноябре 1973 г. основан Международный институт озона как общественно-научная и просветительская организация. В 1979 г. начинает работать Международное медицинское общество озонотерапевтов. В настоящее время ассоциация широко действует, активно проводит международные конгрессы, в которых принимают участие врачи разных специальностей из таких стран, как Германия, Австрия, США, Куба, Россия, Франция, Италия, Япония. В 1983 г. создается Ассоциация озонотерапевтов Италии.

Детальное описание современных методов, применяемых в медицине, имеется в [222]. Авторы в первую очередь подчеркивают антимикробную активность озона, которая во многих отношениях является уникальной. Губительное действие озона проявляется при концентрациях, сравнительно легко переносимых клетками тканей многоклеточных

организмов. Она примерно одинакова для всех видов бактерий, вирусов, грибов, микробов и спор. И даже более выражена для микробных форм, обладающих средствами дополнительной защиты от воздействия факторов внешней среды в виде капсул, спор и т.п.

Основной причиной столь высокой чувствительности к озону одноклеточных организмов является отсутствие у них достаточно развитых систем антиоксидантной защиты. В отличие от более сложно устроенных организмов, у микробов отсутствуют механизмы восстановления разорванных нуклеотидных цепей. Второй важный фактор — большая площадь контакта с поверхностью клетки, где озон имеет возможность одномоментно атаковать всю наружную оболочку, включая ее функционально важные образования: выросты, крипты, жгутики, реснички и т.д.

Эффективность озона оказывается значительно более высокой, чем у других соединений, применяемых в санитарии. Это хорошо видно из рис. 3, построенного по данным [223].

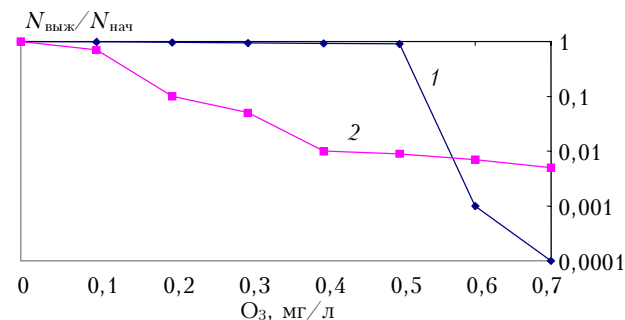


Рис. 3. Выживаемость микробов при различных видах воздействия: 1 — озонирование; 2 — хлорирование

На рис. 3 показано влияние озона на гибель бактерий *Escherichia coli* в воде по сравнению с воздействием хлора. При малых концентрациях влияние озона незначительно, зато, начиная с некоторой критической точки, он намного сильнее подавляет бактерии, в то время как хлор оставляет какую-то их часть.

Ряд исследований [224–228] показал, что в концентрации от 1 до 5 мг/л озон уже через несколько минут вызывает практически 100% гибель всех патогенных видов микрофлоры, включая грамположительные и грамотрицательные бактерии, синегнойную палочку, протей, микобактерии туберкулеза, все гидро- и липофильные вирусы (в том числе гепатитов группы А, В, С), все известные виды грибов и простейших.

Техническая реализация методов стерилизации описана в [222]. Там же описано применение озона и для других медицинских целей.

Весьма эффективным оказалось применение озона для очистки воздуха в жилых и промышленных зданиях [229, 230]. В результате проведенных экспериментов было установлено, что искусственное озонирование воздушной среды в концентрациях от 50 до 100 мкг/м³ снижает микробную

обсемененность в воздухе до уровня загрязнения 370–400 КОЕ/м³. Этот показатель характерен для чистого атмосферного воздуха. Отмечено полное исчезновение патогенной микрофлоры, условно-патогенная микрофлора уменьшается в 15–20 раз, концентрация спор грибов и плесени снижается в 20–30 раз. Опыты, проведенные в высотном здании с кондиционерами, где находилось около 700 человек, показали [231], что подача в кондиционированный воздух озона в концентрации 15 мкг/м³ снижала количество жалоб на духоту в 3,8 раза, а количество положительных оценок возрастало на 44%.

Озон находит все более широкое применение и в других отраслях хозяйства. Так, использование его при сушке зерна позволяет увеличить ее скорость на 20–25%, также сократить энергопотребление до 20% [232]. Помимо сушки, озон в ходе процесса еще и убивает множество бактерий, что широко применяется для многих сыпучих мелкодисперсных материалов, например зерна, семян, комбикормов, муки и т.п. [233].

2.6. Техника безопасности при работе с озоном

Достаточно подробно этот вопрос освещен в [222]. Остановимся на основных положениях, изложенных в этой книге.

Токсичность озона проявляется прежде всего в результате контакта с ним в газовой среде, т.е. во вдыхаемом воздухе. Ввиду высокой химической активности озона для проявления его токсического действия требуется минимум концентрации. Запах озона ощущим при субтоксических концентрациях ~ 20 мкг/м³. Он заметно мешает свободному дыханию при уровне 1–2 мкг/м³. В остротоксических концентрациях (>1 г/м³) озон вызывает резкое нарушение дыхания: появляется сильный кашель, спазм, жжение и т.п. Если пребывание человека в подобной атмосфере длится секунды, все симптомы исчезают быстро и бесследно. Поминутное воздействие оставляет длительные последствия в виде кашля, слабости и т.д. Несколько минут спустя при такой концентрации развивается отек легких в виде острой дыхательной недостаточности, который быстро прогрессирует. И через 10 мин пребывания в такой среде наступает смерть [234]. Таким образом, непосредственным объектом острого поражения озоном оказываются легкие.

В случае резкого повышения концентрации озона в помещении следует применить элементарные правила безопасности: выключить источник озона, проветрить помещение, выйти и подышать свежим воздухом [28]. Там же, где озон используется постоянно в технологических целях, например в медицине, помещения должны быть оборудованы датчиками озона, генераторы должны быть помещены в вытяжные шкафы [222]. Соответствующие правила имеются в инструкции [235].

Высокие концентрации озона могут возникать и на открытом воздухе, особенно в смоговых си-

туациях. В США и Западной Европе разработаны детальные рекомендации для населения как вести себя в подобных ситуациях [83, 84, 236, 237]. В летнее время, в периоды, когда стоит жаркая солнечная погода, скорость ветра небольшая, надлежит ограничить пребывание на открытом воздухе в период с 13 до 18 ч. Особенно жесткие ограничения касаются детей, пожилых людей, людей с легочными заболеваниями и чувствительных к озону. Надо избегать занятий физическими упражнениями и интенсивным физическим трудом в указанное время дня на открытом воздухе. В пригородной зоне необходимо учитывать направление ветра и принимать меры предосторожности при ветре со стороны города.

За период, пока обзор находился в редакции в стадии подготовки к печати, вышли новые публикации по его теме. Поскольку они принципиально не изменяют концепцию обзора, но могут заинтересовать читателя, интересующегося данной проблемой, приведем их список [238–261].

Кратко остановимся на вопросе о том, как реагируют в некоторых странах органы управления и общественность на проблему роста концентрации озона в тропосфере. Так, по данным авторов [262], в Европе насчитывается более 10 тыс. станций контроля за предшественниками озона и за ним самим. Получаемая информация используется для принятия решений органами управления. Очень важно, что она доводится до сведения населения. Самый посещаемый сайт в Германии тот, на котором приводятся оперативные данные о концентрации озона в атмосфере. В США и Европе уже удалось добиться снижения концентрации озона в атмосфере. В России нет ни одной станции контроля озона и его предшественников. Исключение составляет сеть Мосэкомониторинга, создаваемая в г. Москве, которая конечно же не решит проблему наблюдения всех промышленных городов России, находящихся в условиях повышенного, а местами и катастрофического загрязнения атмосферы.

Работа выполнена при поддержке программы № 16 Президиума РАН, программ № 9 и 11 Отделения наук о Земле РАН, грантов РФФИ № 07-05-00645 и 08-05-10033, проекта МНТЦ № 3032.

1. Schönbein C.F. Beobachtungen über den bei der Electrolysis des Wassers und dem Ausströmen der gewöhnlichen Electricität aus spitzen eich entweichen den Geruch // Ann. Phys. Chem. 1840. V. 50. S. 616.
2. Schönbein C.F. Über verschiedene Zustände des Sauerstoffs // Ann. Chem. 1854. V. 89. N 6.
3. *Слепов-Сопи, Хргиан А.Х.* Современные проблемы атмосферного озона. Л.: Гидрометеоиздат, 1980. 288 с.
4. *Разумовский С.В., Зайков Г.Е.* Озон и его реакции с органическими соединениями (кинетика и механика). М.: Наука, 1974. 322 с.
5. *Atmosphere trace gases that are radiatively active and significance to global change // Earth Quest. 1990. V. 40. N 2. P. 10–11.*
6. *Akimoto H.* Major concerns and research needs for our understanding of the chemistry of the atmosphere //

- Pure and Appl. Chem. 1995. V. 67. N 12. P. 2057–2064.
7. *Penkett S.A.* Increased tropospheric ozone // *Nature (Gr. Brit.)*. 1988. V. 332. N 6161. P. 204–205.
 8. *Megie G., Bonte J., Carlier R.* Ozone et proprietes Oxydantes de la troposphere // *Revue Inst. Fr. Petrol.* 1984. V. 49. N 1. P. 83–104.
 9. *Бойе Х.Дж., Зейлер У., Болин Б.* Прочие газы, влияющие на парниковый эффект, и аэрозоли // Парниковый эффект, изменение климата и экосистемы. Л.: Гидрометеониздат, 1989. С. 196–241.
 10. *Crutzen P.J.* A review of upper atmospheric photochemistry // *Can. J. Chem. Eng.* 1974. V. 52. N 8. P. 1569–1581.
 11. *Керр Дж.А.* Экспертные оценки кинетических данных для применения в исследованиях по атмосферному моделированию // *Успехи химии*. 1990. Т. 88. Вып. 19. С. 1627–1653.
 12. *Levy H.* Normal atmosphere: Large radical and formaldehyde concentrations predicted // *Science*. 1971. V. 173. P. 141–143.
 13. *Crutzen P.J.* The Influence of nitrogen oxides on the tropospheric ozone content // *Quart. J. Roy. Meteorol. Soc.* 1970. V. 96. N 408. P. 320–325.
 14. *Demerdjian K.L., Scere R.L., Peterson J.T.* Theoretical estimates of actinic (spherically integrated) flux and photolytic rate constants of atmospheric species in the lower atmosphere // *Adv. Environ. Sci. Technol.* 1980. V. 10. N 3. P. 369–459.
 15. *Fishman J., Seiler W.* The Correlative nature of ozone and carbon monoxide in the troposphere // *J. Geophys. Res. D*. 1983. V. 88. N 6. P. 3662–3670.
 16. *Fishman J., Solomon S., Crutzen P.J.* Observational and theoretical evidence in support of a significant in-situ photochemical source of tropospheric ozone // *Tellus*. 1979. V. 31. N 5. P. 432–446.
 17. *Megie G.* Ozone et proprietes oxydantes de la troposphere // *Meteorologie*. 1996. V. 8. N 13. P. 11–28.
 18. *Mauzerall D.L., Jacov D.J., Fan S.M.* Origin of tropospheric ozone at remote high northern latitudes in summer // *J. Geophys. Res. D*. 1996. V. 101. N 2. P. 4175–4188.
 19. *Haagen-Smit A.J.* Chemistry and physiology of Los Angeles Smog // *Ind. and Eng. Chem. Res.* 1952. V. 44. P. 1342–1346.
 20. *Haagen-Smit A.J., Fox M.M.* Ozone formation in photochemical oxidation of organic substances // *Ind. and Eng. Chem. Res.* 1956. V. 48. P. 1484–1487.
 21. *Кондратьев К.Я., Вароцос К.А.* Исследование тропосферного озона в Европе // *Метеорол. и гидрол.* 2000. № 10. С. 105–112.
 22. *Kondratyev K.Ya., Varotsos C.A.* Total and tropospheric ozone changes: observations and numerical modelling // *Nuovo sim. C.* 1999. V. 22. N 2. P. 219–246.
 23. *Марчук Г.И., Кондратьев К.Я., Алоян А.Е., Вароцос К.А.* Изменения общего содержания стратосферного и тропосферного озона: наблюдения и численное моделирование // *Исслед. Земли из космоса*. 1999. № 5. С. 12–30.
 24. *Григорьев Ал.А., Кондратьев К.Я.* Экодинамика и геополитика. Т. 2. Экологические катастрофы. СПб., 2001. 687 с.
 25. *Состояние окружающей среды в Европе, вторая оценка: обзор.* Европейское агентство по проблемам окружающей среды. 2000. 28 с.
 26. *Air pollution by ozone in Europe in summer 2004.* Overview of exceedances of EC ozone threshold values during April–September 2004 // *EEA Technical report*. N 3. 2005. 34 p.
 27. *Звягинцев А.М., Кручицкий Г.М.* Проблема приземного озона // *Земля и вселенная*. 1998. № 2. С. 27–31.
 28. *Лукин В.В., Попович М.П., Ткаченко С.Н.* Физическая химия озона. М.: МГУ, 1998. 480 с.
 29. *Moller D.* Rethinking the tropospheric problem // *Проблемы физики пограничного слоя атмосферы и загрязнения воздуха*. СПб.: Гидрометеониздат, 2002. С. 252–269.
 30. *Bailey P.S.* The reactions of ozone with organic Compounds // *Chem. Rev.* 1958. V. 58. N 7. P. 925–1010.
 31. *Камьянов В.Ф., Лебедев А.К., Сиврилов П.П.* Озонлиз нефтяного сырья. Томск: МПИ «Раско», 1997. 271 с.
 32. *Филов В.А.* Вредные химические вещества. Неорганические соединения V–VIII групп. Л.: Химия, 1989. 592 с.
 33. *Janssen C.* Intramolecular isotope distribution in heavy ozone // *J. Geophys. Res.* 2005. V. 110. D08308. doi: 10.1029/2004 JD 005479.
 34. *Liang M.-Ch., Irion F.W., Weibel J.D., Miller Ch.E., Blake G.A., Yung Y.L.* Isotopic composition of stratospheric ozone // *J. Geophys. Res.* 2006. V. 111. D02302. doi: 10.1029/2005 JD006342.
 35. *Shaheen R., Janssen C., Rockmann T.* Investigations of the photochemical isotope equilibrium between O₂, CO₂ and O₃ // *Atmos. Chem. Phys.* 2007. V. 7. N 2. P. 495–509.
 36. *Hill A.G., Rice R.G.* Handbook of Ozone // *Technology and Application*. 1982. V. 1. Sec. 2. P. 1.
 37. *Коган В.Б., Фридман В.Н., Кофаров В.В.* Справочник по растворимости. 1961. Т. 1. Кн. 1. 380 с.
 38. *Гущин Г.П., Виноградова Н.Н.* Суммарный озон в атмосфере. Л.: Гидрометеониздат, 1983. 240 с.
 39. *Хргиан А.Х.* Физика атмосферного озона. Л.: Гидрометеониздат, 1973. 280 с.
 40. *Steinfeld J.I., Adler-Golden S.M., Gallagher J.W.* Critical survey of data on the spectroscopy and kinetics of ozone in the mesosphere and thermosphere // *J. Phys. and Chem. Ref. Data*. 1987. V. 16. N 4. P. 911–951.
 41. *Wayne R.P.* Laboratory studies of the photochemistry of ozone // *Curr. Sci. (India)*. 1992. V. 63. N 12. P. 711–722.
 42. *Кондратьев К.Я., Тимофеев Ю.М.* Метеорологическое зондирование атмосферы из космоса. Л.: Гидрометеониздат, 1978. 280 с.
 43. *Будыко М.И., Голицын Г.С., Израэль Ю.А.* Глобальные климатические катастрофы. Л.: Гидрометеониздат, 1986. 160 с.
 44. *Изменение климата, 2001 г.: научные аспекты.* Вклад рабочей группы 1 в Третий доклад об оценках МГЭИК. ВМО, 2001. 99 с.
 45. *Gause M., Myhre G., Isaksen I.S.A. et al.* Radiative forcing since preindustrial times due to ozone change in the troposphere and the lower stratosphere // *Atmos. Chem. Phys.* 2006. V. 6. N 3. P. 575–599.
 46. *Wang W.-C.* Ozone-Climate Interaction // *Proc. Quadrennial Ozone Symposium*. Greece, Kos. 2004. P. 175–176.
 47. *Gauss M., Isaksen I.S.A., Sundet J.K., Stordal F., Wong S., Wang W.-C.* Inclusion of tropospheric and stratospheric chemistry in a GCM—first results // *Proc. Quadrennial Ozone Symposium*. Greece, Kos. 2004. P. 179–180.

48. Wong S., Wang W.-C., Isaksen I.S.A., Berntsen T.K., Sundet J.K. A global climate-chemistry model study of present-day tropospheric chemistry and radiative forcing from changes in tropospheric O₃ since the preindustrial period // *J. Geophys. Res.* 2004. V. 109. D11309. doi: 10.1029/2003 JD003998.
49. Chindell D.T., Faluvegi G. An exploration of ozone changes and their radiative forcing prior to the chlorofluorocarbon era // *Atmos. Chem. Phys. Discuss.* 2002. V. 2. N 5. P. 1371–1401.
50. Liao H., Seinfeld J.H., Adams P.J., Mickley L.J. Global radiative forcing of coupled tropospheric ozone and aerosols in a unified general circulation model // *J. Geophys. Res.* 2004. V. 109. D16207. doi: 10.1029/2003 JD004456.
51. Mickley L.J., Jacob D.J., Field B.D., Rind D. Climate response to the increase in tropospheric ozone since preindustrial times: A comparison between ozone and equivalent CO₂ forcing // *J. Geophys. Res.* 2004. V. 109. D05106. doi: 10.1029/2003 JD003653.
52. Stevenson D.S., Johnson C.E., Collins W.J., Derwent R.G., Edwards J.M. Future estimates of tropospheric ozone radiative forcing and methane turnover – the impact of climate change // *Geophys. Res. Lett.* 2000. V. 27. N 14. P. 2073–2076.
53. Portmann R.W., Solomon S., Fishman J., Obson J.R., Kiehe J.T., Briegleb B. Radiative forcing of the Earth's climate system due to tropical tropospheric ozone production // *J. Geophys. Res.* D. 1997. V. 102. N 8. P. 9409–9417.
54. Gauss M., Myhre G., Pitari G., Prather M.J., Isaksen I.S.A., Berntsen T.K., Brasseur G.P., Dentener F.J., Derwent R.G., Hauglustaine D.A., Horowitz L.W., Jacob D.J., Johnson M., Law K.S., Mickley L.J., Müller J.-F., Plantevin P.-H., Pyle J.A., Rogers H.L., Stevenson D.S., Sundet J.K., van Weele M., Wild O. Radiative forcing in the 21st century due to ozone changes in the troposphere and the lower stratosphere // *J. Geophys. Res.* D. 2003. V. 108. N 9. doi: 10.1029/2002 JD002624.
55. Hauglustaine D.A., Brasseur G.P. Evolution of tropospheric ozone under anthropogenic activities and associated radiative forcing of climate // *J. Geophys. Res.* D. 2001. V. 106. N 23. P. 32337–32360.
56. Shindell D.T., Faluvegi G., Bell N. Preindustrial-to-present-day radiative forcing by tropospheric ozone from improved simulations with the GISS chemistry-climate GCM // *Atmos. Chem. Phys.* 2003. V. 3. N 5. P. 1675–1702.
57. Liao H., Seinfeld J.H. Global impacts of gas-phase chemistry-aerosol interactions on direct radiative forcing by anthropogenic aerosol and ozone // *J. Geophys. Res.* 2005. V. 110. D18208. doi: 10.1029/2005 JD005907.
58. Jacob D., Gilliland A. Modeling the impact of air pollution on global climate change // *Environ. Manag.* 2005. N 10. P. 24–27.
59. Niemeier U., Granier C., Kornbluh L., Walters S., Brasseur G.P. Global impact of road traffic on atmospheric chemical composition and on ozone climate forcing // *J. Geophys. Res.* 2006. V. 111. D09301. doi: 10.1029/2005 jd006407.
60. Liao H., Chen W.-T., Seinfeld J.H. Role of climate change in global predictions of future tropospheric ozone and aerosols // *J. Geophys. Res.* 2006. V. 111. D12304. doi: 10.1029/2005 JD006852.
61. Stevenson D.S., Johnson C.E., Collins W.J., Derwent R.G., Shine K.P., Edwards J.M. Evolution of tropospheric ozone radiative forcing // *Geophys. Res. Lett.* 1998. V. 25. N 20. P. 3819–3822.
62. Shindell D., Faluvegi G., Laci A., Hansen J., Ruedy R., Anguilar E. Role of tropospheric ozone increases in 20th-century climate change // *J. Geophys. Res.* 2006. V. III. D08302. doi: 10.1029/2005 JD006348.
63. Mintzer I.M. A matter of degrees: the potential for controlling the greenhouse a effect. World Resources Institute Research. Report N 15. 1987. 70 p.
64. Борисенков Е.П., Вахмистрова О.Г., Кондратьев К.Я., Москаленко Н.И., Хеев С.Л. Климат планеты. Л.: Гидрометеониздат, 1981. 96 с.
65. Жадин Е.А. Озон и изменение приземной температуры // *Метеорол. и гидрол.* 2004. № 10. С. 64–73.
66. Harrelson T. Ozone-very important health enhancer // *Total Health. Newsletter.* 1998. N 1. P. 1–4.
67. Грушко Я.М. Вредные неорганические соединения в промышленных выбросах в атмосферу. Л.: Химия, 1987. 352 с.
68. Лазарев Н.В. Справочник для химиков, инженеров и врачей. Вредные вещества в промышленности. Л.: Химия, 1971. 520 с.
69. Hoppe P., Rabe G., Prami G. Ergebnisse der München Ozon-Wirkungsstudie // *Ann. Meteorol.* 1998. V. 1. N 37. S. 155–156.
70. Bates D.V. Ozone: A review of recent experimental, clinical and epidemiological evidence, with notes on causation. Part. 1 // *Canad. Respirat. J.* 1995. V. 2. N 1. P. 25–31.
71. Bates D.V. Ozone: A review of recent experimental, clinical and epidemiological evidence, with notes on causation. Part. 2 // *Can. Respirat. J.* 1995. V. 2. N 3. P. 161–171.
72. Romien I., Meneses F., Ruiz S. Effects of intermittent ozone exposure on peak expiratory flow and respiratory symptoms among asthmatic children in Mexico City // *Arch. Environ. Health.* 1997. V. 52. N 5. P. 368–376.
73. Defino R.J. Emergency Room Visits for Respiratory Illnesses Among the Elderly in Montreal: Association with Low Level Ozone Exposure // *Environ. Res.* 1999. V. 76. N 2. P. 67–77.
74. Friedman M.S., Powell K.E., Hutwagner L., Graham L.M., Teague W.G. Impact of Changes in Transportation and Commuting Behaviors During the 1996 Summer Olympic Games in Atlanta on AQ Subjects with Childhood Asthma // *J. Amer. Med. Assoc.* 2001. V. 285. N 7. P. 897–905.
75. Kinney P.L. Respiratory Effects of Seasonal Exposures to Ozone and Particles // *Arch. Environ. Health.* 2000. V. 55. N 3. P. 210–216.
76. Mc Connell R., Berhane K.T. Gilliland Asthma in Exercising Children Exposed to Ozone: A Cohort Study // *Lancet.* 2002. V. 359. N 9304. P. 386–391.
77. Tenias J.M. Air Pollution and Hospital Emergency Room Admissions for Chronic Obstructive Pulmonary Disease in Valencia, Spain // *Arch. Environ. Health.* 2002. V. 57. N 1. P. 41–47.
78. Moolgavkar S.H., Luebeck E.G., Anderson E.L. Air pollution and hospital admissions for respiratory causes in Minneapolis, St. Paul and Birmingham // *Epidemiology.* 1997. V. 8. N 4. P. 364–370.
79. Schwartz J. Air Pollution and Hospital Admissions for the Elderly, in Alabama // *Amer. J. of Epidemiol.* 1994. V. 139. N 6. P. 589–598.
80. Schwartz J. Air Pollution and Hospital Admissions in Detroit, Michigan // *Amer. J. of Respir. and Critical Care Med.* 1994. V. 150. N 3. P. 648–655.

81. *Thurston G.D., Ito K., Kinney P.L., Lippmann M.* A multi-year study of air pollution and respiratory Hospital admissions in three New York state metropolitan areas results for 1988 and 1989 // *J. Expo Anal. Environ. Epidem.* 1992. V. 2. N 4. P. 429–450.
82. *Weisel C.P., Cody R.P., Liou P.J.* Relations Between summer time ambient ozone levels and emergence Department visit for asthma in central New Jersey // *Environ. Health Perspect.* 1995. V. 103. Suppl. 2. P. 97–102.
83. *U.S. Office of the Federal Register.* 1995. 40 CFR, Protection of Environment, revised July 1. 1995. U.S. Government Printing Office. Washington, DC.
84. *U.S. EPA.* Air Quality Criteria for Ozone and Related Photochemical Oxidants. V. 1. U.S. EPA, Office of Research and Development. Washington, DC. EPA-1600/P-93/004aF. July, 1996.
85. *Menzel D.B.* Ozone: an overview of its toxicity in man and animals // *J. Toxicol. Environ. Health.* 1984. V. 13. N 2–3. P. 183–204.
86. *Турнов Л.А.* Радиация и язвы. М.: Энергоиздат, 1977. 143 с.
87. *Takahashi Y., Miura T., Kubota K.* In vivo effect of ozone inhalation on xenobiotic metabolism of lung and liver of rats // *J. Toxicol. Environ. Health.* 1985. V. 15. N 6. P. 855–864.
88. *Hoppe P.* Gesundheitsgefahren durch tropospharisches Ozon? // *Wetter und Leben.* 1993. V. 45. N 3. S. 1–17.
89. *Krzyzanowski M., Quackenboss J.J., Levowitz M.D.* Relation of peak expiratory flow rates and symptoms to ambient ozone // *Arch. Environ. Health.* 1992. V. 47. N 2. P. 107–115.
90. *Cody R.P., Weisel C.P., Birnbaum G., Liou P.J.* The effect of ozone associated with summer time photochemical smog on the frequency of asthma visits to hospital emergency departments // *Environ. Res.* 1992. V. 58. N 2. P. 184–194.
91. *McDonnell W.F.* Pulmonary effects of ozone exposure during exercise: dose-response characteristics // *J. Appl. Physiol.* 1983. V. 54. N 6. P. 1345–1352.
92. *Gong H., Jr., Bradley P.W., Simmons M.S., Tashkin D.P.* Impaired exercise performance and pulmonary function in elite cyclists during low-level exposure in a hot environment // *Amer. Rev. Respir. Disease.* 1986. V. 134. P. 726–733.
93. *Horstman D.H., Folinsbee L.J., Ives P.J., Abdulsalaam S., McDonnell W.F.* Ozone concentration and pulmonary response relationships for 6,6-hour exposures with five hours of moderate exercise to 0,08, 0,10 and 0,12 ppm // *Amer. Rev. Respir. Disease.* 1990. V. 142. N 5. P. 1158–1163.
94. *Seal E.* The pulmonary response of white and black adults to six concentrations of ozone // *Amer. Rev. Respir. Disease.* 1993. V. 147. P. 804–810.
95. *McDonnell W.F., Steward P.W., Andreoni S., Smith M.V.* Proportion of moderately exercising individuals responding to low-level, multihour, ozone exposure // *Amer. J. Respir. Critical Medium.* 1995. V. 152. N 2. P. 589–596.
96. *Harucha M.J., Seal E., Folinsbee L.J.* Effects of Steady-state and variable ozone concentration profiles on pulmonary function // *Amer. Rev. Respir. Disease.* 1992. V. 146. N 11. P. 1487–1493.
97. *ГОСТ 12.1.005-06.* Воздух рабочей зоны. 2006.
98. *Гигиенический норматив ГН 2.1.5.1338-03.* Предельно допустимые концентрации (ПДК) загрязняющих веществ в атмосферном воздухе населенных мест. 2003 г.
99. *Dogeroglu T.* Air Pollution in Turkey // *Proc. of the NATO Advanc. Res. Workshop on Global Atmos. Change and its Impact on Regional Air Quality.* Russia, Irkutsk, 2001. P. 183–188.
100. *Hubbell B.J., Hallberg A., Mc Cubbin D.R., Post E.* Health-Related Benefits of Attaining the 8-Hr Ozone Standard // *Environ. Health Perspect.* 2005. V. 113. N 1. P. 73–82.
101. *Viscusi W.K.* The Value of Risks to Life and Health // *J. Econom. Literat.* 1993. V. 31. N 4. P. 1912–1946.
102. *Tengs T.O., Adams M.E., Pliskin J.S., Safran D.G., Siegel J.E., Weinstein M.C., Graham J.D.* Five-Hundred Life-Saving Interventions and Their Cost-Effectiveness // *Risk Analysis.* 1995. V. 15. N 3. P. 369–390.
103. *Калверт С., Инглунд Г.М.М., ред.* Защита атмосферы от промышленных загрязнений. М.: Металлургия, 1988. Ч. 2. 712 с.
104. *Ревич Б.А.* Загрязнение окружающей среды и здоровье населения. Введение в экологическую эпидемиологию. М.: МНЭПУ, 2001. 264 с.
105. *Пиничин М.А.* Задачи гигиены атмосферного воздуха и пути их решения на ближайшую перспективу // *Гигиена и санитария.* 2000. № 1. С. 3–8.
106. *Tobias A., Saez M., Galan I.* Sensitivity analysis of common statistical models used to study the short-term effects of air pollution on health // *Int. J. Biometeorol.* 2003. V. 47. N 4. P. 227–229.
107. *Burnett R.T., Cakmak S., Brook J.D., Krewski D.* The role of particulate size and chemistry in the association between summer time ambient air pollution and hospitalization for cardiorespiratory diseases // *Environ. Health Perspect.* 1977. V. 105. N 6. P. 614–620.
108. *Thurston G.D., Ito K., Hayes C.G., Bates D.V., Lippman M.* Respiratory Hospital admissions and summertime haze air pollution in Toronto, Ontario: Consideration of the role of acid aerosols // *Environ. Res.* 1994. V. 65. N 2. P. 271–290.
109. *Frampton M.W., Morrow P.E., Cox C., Levy P.C., Condemi J.J., Speers D., Gibb F.R., Utell M.J.* Sulfuric acid aerosol followed by ozone exposure in healthy and asthmatic subjects // *Environ. Res.* 1995. V. 69. N 1. P. 1–14.
110. *Schlesinger R.B.* Assessment of toxicologic interactions resulting from acute inhalation exposure to surface acid and ozone mixtures // *Toxicol. Appl. Pharmacol.* 1992. V. 115. N 2. P. 183–190.
111. *Mittler S.* Toxicity of ozone: Acute toxicity // *Ind. Med. Burg.* 1956. N 3. P. 301–306.
112. *Veninga T.S., Wagenaar J., Lemstra W.* Distinct enzymatic responses in mice exposed to a range of low doses of ozone // *Environ. Health Perspect.* 1981. V. 39. N 6. P. 153–157.
113. *Tepper J.S., Wood R.W.* Behavioral evaluation of the irritating properties of ozone // *Toxicol. Appl. Pharmacol.* 1985. V. 78. N 3. P. 404–411.
114. *Hath G.E., Slade R., Harriss L.P., McDonnell W.F., Devlin R.B., Koren H.S., Costa D.L., McKee J.* Ozone dose and effect in humans and rats: a comparison using oxygen-18 labeling and bronchoalveolar lavage // *Amer. J. Respir. Crit. Care Medicine.* 1994. V. 150. N 3. P. 676–683.
115. *Driscoll K.E., Vollmuth T.A., Schlesinger R.B.* Acute and subchronic ozone inhalation in the rabbit: response of alveolar macrophages // *J. Toxicol. Environ. Health.* 1987. V. 21. N 1. P. 27–43.
116. *Stephens R.J., Sloan M.F., Evans M.J., Ferrone R.A.* Alveolar Type 1 cell response to exposure to 0,5 ppm

- O₃ for short period // *Exper. Molec. Pathol.* 1974. V. 20. N 1. P. 11–23.
117. *Brinkman R., Lamberts H.B.* Ozone as a possible radiometric gas // *Nature (Gr. Brit.)*. 1968. V. 81. N 4617. P. 1202–1203.
 118. *Brinkman R., Lamberts H.B.* Venings radiometric toxicity of ozonized air // *Lancet*. 1964. V. 283. N 7325. P. 133–136.
 119. *Dulick M., Keen C.L.* Tissue trace elements and lung superoxide dismutase activity in mice exposed to ozone // *Toxicol. Lett.* 1983. V. 17. N 3–4. P. 355–360.
 120. *Filipowicz C., Mc Cauley R.* The effects of chronic ozone exposure on pulmonary collagen content and collagen synthesis in rats // *J. Appl. Toxicol.* 1986. V. 6. N 1. P. 87–90.
 121. *Boorman G.A., Schwartz L.W., Dungworth D.L.* Pulmonary Effects of prolonged ozone insult in rats: morphometric evaluation of the central acinus // *Labor. Invest.* 1980. V. 43. N 1. P. 108–115.
 122. *Clark K.* Ozone-induced adaptive and reactive cellular changes in respiratory bronchioles // *J. Toxicol. Environ. Health.* 1978. V. 4. N 5. P. 741–753.
 123. *Harkema J.R., Plopper C.G., Hyde D.M., George J.A.St., Wilson D.W., Dungworth D.L.* Response of macaque bronchiolar epithelium to ambient concentrations of ozone // *Amer. J. Pathol.* 1993. V. 143. N 3. P. 857–866.
 124. *Tyler W.S., Tyler N.K., Last J.A., Gillespie M.J., Barstow T.J.* Comparison of daily and seasonal exposures of young monkeys to ozone // *Toxicology*. 1988. V. 50. N 2. P. 131–144.
 125. *Reiser K.M., Tyler W.S., Hennessy S.M., Dominguez J., Last J.A.* Long-term consequences of exposure to ozone: II structural alterations in lung collagen of monkeys // *Toxicol. Appl. Pharmacol.* 1987. V. 89. N 3. P. 314–322.
 126. *Perrchoud A.P.* Effects of inhalation of ozone on changes in respiratory bronchioles of bonnet monkeys // *Theor. Umsch.* 1985. Bd 42. N 5. S. 126–131.
 127. *Coffin D.L., Blommer E.J.* Acute toxicity of irradiated autoexhaust. Its indication by enhancement of mortality from streptococcal pneumonia // *Arch. Environ. Health.* 1967. V. 15. N 1. P. 36–38.
 128. *Fairchild E.I.* Tolerance Mechanisms. Determinants of long responses to injurious agents // *Arch. Environ. Health.* 1967. V. 15. N 1. P. 111–126.
 129. *Barry B.E., Mercer R.R., Miller F.J., Crapo J.D.* Effects of inhalation of 0,25 ppm ozone on the terminal bronchioles of juvenile and adult rats // *Experim. Lung Res.* 1988. V. 14. N 2. P. 225–245.
 130. *Moffatt R.K., Hyde D.M., Plopper C.G., Tyler W.S., Putney L.F.* Ozone-induced adaptive and reactive cellular changes in respiratory bronchioles of bonnet monkeys // *Experim. Lung Res.* 1987. V. 12. N 1. P. 57–74.
 131. *Gross K.B., White H.J.* Functional and pathologic consequences of a 52-well exposure to 0,5 ppm ozone followed by a cleanair recovery period // *Lung.* 1987. V. 165. N 5. P. 283–295.
 132. *Von Neiding G.* Controlled studies of human exposure to single and combined action of NO₂, O₃ and SO₂ // *Inter. Arch. Occupat. Environ. Health.* 1979. V. 43. N 3. P. 195–210.
 133. *Thorpe C.E.* The toxicity of ozone; a report and bibliography // *Ind. Med. Surg.* 1950. V. 19. N 2. P. 49–57.
 134. *Horvath M., Bilitzky L., Huttner J.* Ozone. Budapest: Akademiai Kiado, 1985. P. 60–79.
 135. *Ровинский Ф.Я., Егоров В.И.* Озон, окислы азота и серы в нижней атмосфере. Л.: Гидрометеопиздат, 1986. 184 с.
 136. *Ashmore M., Bell N., Rutter J.* The role of ozone in forest damage in West Germany // *Ambio*. 1985. V. 14. N 2. P. 81–88.
 137. *Krupa S.V., Manning W.J.* Atmospheric ozone: formation effects on vegetation // *Environ. Pollut.* 1988. V. 50. N 1. P. 101–137.
 138. *Steiguer J.E., Rye J.M., Love C.S.* Air pollution damage to US forest // *J. Forestry*. 1990. V. 88. N 8. P. 17–22.
 139. *Fortin M., Mauffette Y., Albert P.J.* The effects of ozone-exposed sugar maple seedlings on the biological performance and the feeding preference on the forest tent caterpillar // *Environ. Pollut.* 1997. V. 97. N 3. P. 303–309.
 140. *Семенов С.М., Кутина И.М., Кухта Б.А.* Тропосферный озон и рост растений в Европе. М.: Метеорол. и гидрол. 1999. 208 с.
 141. *Загрязнение воздуха и жизнь растений /* Под ред. М. Трешоу. Л.: Гидрометеопиздат, 1988. 501 с.
 142. *Otto H.W., Daines R.H.* Plant injury by air pollutants; influence of humidity on Stomatol apertures and plant response to ozone // *Science*. 1969. V. 163. N 3872. P. 1209–1210.
 143. *Evans L.S., Ting I.P.* Ozone-induced membrane permeability changes // *Amer. J. Bot.* 1973. V. 60. N 2. P. 155–162.
 144. *Barner R.L.* Effects of chronic exposure to ozone on photosynthesis and respiration of pines // *Environ. Pollut.* 1972. V. 3. N 8. P. 133–138.
 145. *Mc Dowell F.D.H.* Stages of ozone damage to respiration of tobacco leaves // *Can. J. Bot.* 1965. V. 43. N 3. P. 419–427.
 146. *Scheidegger C., Schroeter B.* Effects of ozone fumigation on epiphytic macrolichens: ultrastructure, CO₂ gas exchange and chlorophyll fluorescence // *Environ. Pollut.* 1995. V. 88. N 3. P. 345–354.
 147. *Martin M.J., Host G.E., Lenz K.E., Isebrands J.G.* Simulating the growth response of aspen to elevated ozone: a mechanistic approach to scaling a leaf-level model of ozone effects on photosynthesis to a complex canopy architecture // *Environ. Pollut.* 2001. V. 115. N 3. P. 425–436.
 148. *Grantz D.A.* Ozone impacts on cotton: towards an integrated mechanism // *Environ. Pollut.* 2003. V. 126. N 3. P. 331–344.
 149. *Felzer B., Kicklighter D., Melillo J., Wang C., Zhuang Q., Prim R.* Effects of ozone on net primary production and carbon sequestration in the conterminous US using a biogeochemistry model // *Tellus*. 2004. V. 56B. N 2. P. 230–248.
 150. *Laisk A., Kull O., Moldau H.* Ozone concentration in leaf intercellular air space is close to zero // *Plant. Phys.* 1989. V. 90. N 10. P. 1163–1167.
 151. *Moldau H., Sober J., Sober A.* Differential sensitivity of stomata and mesophyll to sudden exposure of bean shoots to ozone // *Photosynthetica*. 1990. V. 24. N 3. P. 446–458.
 152. *Mehlholm H., Tabner B.J., Wellburn A.R.* Electron spin resonance evidence for the formation of free radicals in plants exposed to ozone // *Phys. Plant.* 1990. V. 79. N 3. P. 377–383.
 153. *Ekeberg D., Joblonska A.M., Ogner G.* Phytol as a possible indicator of ozone stress by *Picea abies* // *Environ. Pollut.* 1995. V. 89. N 1. P. 55–58.
 154. *Perchorowicz J.T., Ting I.P.* Ozone effects on plant cell permeability // *Amer. J. Bot.* 1974. V. 61. N 6. P. 787–793.
 155. *Heath R.L., Frederick P.E.* Ozone alteration of membrane permeability // *Plant. Physiol.* 1979. V. 64. N 4. P. 455–459.

156. Neely G.E., Tinley D.T., Wilhar R.G. Effects of ozone and sulfur dioxide singly and in combination on yield, quality and N-fixation // Proc. Int. Conf. Photochem. Oxid. Poll. and its Control. 1977. V. 2. P. 633–673.
157. Edwards G.S., Wullschlegel S.D., Kelly J.M. Growth and physiology of northern red: Preliminary comparisons of nature tree and seedling responses to ozone // Environ. Pollut. 1994. V. 83. N 2. P. 215–221.
158. Manning W.J., Feder W.A., Papia P.M., Perkins I. Influence of foliar ozone injury on root development and root surface fungi of Pinto bean // Environ. Pollut. 1971. V. 1. N 3. P. 305–312.
159. Bennett J.P., Oshima R.J. Carrot response to ozone // J. Amer. Soc. Hort. Sci. 1976. V. 101. N 6. P. 638–639.
160. Oshima R.J., Bennett J.P., Braegelmann P.K. Effect of ozone on growth and assimilate partitioning in parsley // J. Amer. Soc. Hort. Sci. 1978. V. 103. N 3. P. 348–350.
161. Schaub M., Cherubini P., Krauchi N. Ozon-Auswirkungen auf den Wald. Birmensdorf: WSL, 2001. 12 S.
162. Alvarez D., Laguna G., Rosas I. Macroscopic and microscopic symptoms in *Abies religiosa* exposed to ozone in a forest near Mexico City // Environ. Pollut. 1998. V. 103. N 2–3. P. 251–259.
163. Bussotti F., Schaub M., Cozzi A., Krauchi N., Ferretti M., Novak K., Skelly J.M. Assessment of ozone visible Symptoms in the field: perspectives of quality control // Environ. Pollut. 2003. V. 125. N 1. P. 81–89.
164. Kolb T.E., Fredericksen T.S., Steiner K.C., Skelly J.M. Issues in scaling tree size and age responses to ozone: a review // Environ. Pollut. 1997. V. 98. N 2. P. 195–208.
165. Manning W.J., Godzik B., Musselman R. Potential bioindicator plant species for ambient ozone in forested mountain areas of central Europe // Environ. Pollut. 2002. V. 119. N 3. P. 283–290.
166. Ferdinand J.A., Fredericksen T.S., Kouterick K.B., Skelly J.M. Leaf morphology and ozone sensitivity of two open pollinated genotypes of Black Cherry (*Prunus serotina*) seedling // Environ. Pollut. 2000. V. 108. N 2. P. 297–302.
167. Kivimäenpää M., Jonsson A.M., Stjernquist I., Sellder Gun, Sutinen S. The use of light and electron microscopy to assess the impact of ozone on Norway spruce needles // Environ. Pollut. 2004. V. 127. N 3. P. 441–453.
168. Gunthardt-Goerd M.S., Mc Quattie C.J., Maurer S., Frey B. Visible and microscopic Injury in Leaves of five deciduous tree Species related to current critical ozone levels // Environ. Pollut. 2000. V. 109. N 3. P. 489–500.
169. Протокол о борьбе с подкислением, эвтрофикацией и приземным озоном к Конвенции о трансграничном загрязнении воздуха на большие расстояния 1979 года. ООН. 2000. 74 с.
170. Vander-Heyden D., Skelly J., Innes J., Hug C., Zhang J., Landolt W., Bleuler P. Ozone exposure thresholds and foliar injury on forest plants in Switzerland // Environ. Pollut. 2001. V. 111. N 2. P. 321–331.
171. Sager E.P.S., Hutchinson T.C., Croley T.R. Foliar phenolics in sugar maple (*Acer saccharum*) as a potential indicator of troposphere ozone pollution // Environ. Mon. Assess. 2005. V. 105. N 3–4. P. 419–430.
172. Paakkonen E., Holopainen T., Karenlampi L. Variation in ozone sensitivity among clones of *Betula pendula* and *Betula pubescens* // Environ. Pollut. 1997. V. 95. N 1. P. 37–44.
173. De Leeuw F.A.M., Zantvoort E.D.G. Mapping of exceedances of ozone critical levels for crops and forest trees in the Netherlands: preliminary results // Environ. Pollut. 1997. V. 96. N 1. P. 89–98.
174. Nali C., Pucciariello C., Lorenzini G. Mapping ozone critical levels for vegetation in Central Italy // Water, Air and Soil Pollut. 2002. V. 141. N 1. P. 337–347.
175. Soja G., Barnes J.D., Posch M., Vandermeiren K., Pleijel H., Mills G. Phenological weighting of ozone exposures in the calculation of critical levels for wheat, bean and plantain // Environ. Pollut. 2000. V. 109. N 3. P. 517–524.
176. Tuovinen J.-P. Assessing vegetation exposure to ozone: is it possible to estimate AOT40 by passive sampling? // Environ. Pollut. 2002. V. 119. N 2. P. 203–214.
177. Grunhage L., Krupa S.V., Legge A.H., Jager H.-J. Ambient flux-based critical values of ozone for protecting vegetation: differing spatial scales and uncertainties in risk assessment // UNECE Workshop «Establishing Ozone Critical Levels II». Sweden, Göteborg, 2002. P. 1–10.
178. Grunhage L., Jager H.-J. From critical levels to critical loads for ozone: a discussion of a new experimental and modeling approach for establishing flux-response relationships for agricultural crops and native plant species // Environ. Pollut. 2003. V. 125. N 1. P. 99–110.
179. Karlsson P.E., Braun S., Broadmeadow M., Elvira S., Emberson L., Gimeno B.S., Le Thiec D., Novak K., Oksanen E., Schaub M., Uddling J., Wilkinson M. Risk assessment for forest trees. The performance of the ozone flux versus the AOT concepts // Environ. Pollut. 2007. V. 146. N 3. P. 605–616.
180. Mills G., Buse A., Gimeno B., Bermejo V., Holland M., Emberson L., Pleijel H. A synthesis of AOT 40-based response functions and critical levels of ozone for agricultural and horticultural crops // Atmos. Environ. 2007. V. 41. N 12. P. 2630–2643.
181. Ferretti M., Fagnano M., Amoriello T., Badiani M., Ballarin-Denti A., Buffoni A., Bussotti F., Castagna A., Cieslik S., Costantini A., De Marco A., Gerosa G., Lorenzini G., Manes F., Merola G., Nali C., Paoletti E., Petriccione B., Raccaluto S., Rana G., Ranieri A., Tagliaferri A., Vialeto G., Vital M. Measuring, modeling and testing ozone exposure, flux and effects on vegetation in southern European conditions – What does not work? A review from Italy // Environ. Pollut. 2007. V. 146. N 3. P. 648–658.
182. The Effects of Air Pollution on New Zealand Ecosystems. Ministry for the Environment. 1998. 71 p.
183. Толкачева Г., Стойко О. Оценка загрязнения озоном в засушливых климатических условиях на примере Ташкентской области Узбекистана // Тезисы докл. Междунар. конф. «Enviromis-2004». Томск: ИМКЭС СО РАН, 2004. С. 58.
184. Heck W.W., Teylor O.C., Adams R., Bingham R., Miller G., Preston J. Assessment of crop loss from ozone // J. Air Pollut. Contr. Assoc. 1982. V. 32. N 4. P. 353–361.
185. Mauzerall D.L., Wang X. Protecting agricultural crops from the effects of tropospheric ozone exposure: reconciling science and standard setting in the United States, Europe, and Asia // Annual Review of Energy and the Environment. 2001. N 26. P. 237–268.
186. Chappelka A.H., Neufeld H.S., Davison A.W., Somers G.L., Reufro J.R. Ozone injury on cutleaf coneflower (*Rudbeckia laciniata*) and crown-beard

- (*Verbesina occidentalis*) in Great Smoky Mountains National Park // Environ. Pollut. 2003. V. 125. N 1. P. 53–59.
187. Karlsson P.E., Uddling J., Skarby L., Wallin G., Sellden G. Impact of ozone on the growth of birch (*Betula pendula*) saplings // Environ. Pollut. 2003. V. 124. N 3. P. 485–495.
 188. Chappelka A., Renfro J., Somers G., Nash B. Evaluation of ozone injury on foliage of black cherry (*Prunus serotina*) and tall milkweed (*Asclepias exaltata*) in Great Smoky Mountains National Park // Environ. Pollut. 1997. V. 95. N 1. P. 13–18.
 189. Kollner B., Krause G.H.M. Effects of two Different ozone exposure regimes on chlorophyll and sucrose content of leaves and yield parameters of sugar beet (*Beta Vulgaris*) and rape (*Brassica Napus*) // Water, Air, Soil Pollut. 2003. V. 144. N 1–4. P. 317–332.
 190. Kohut R.J., Amundsen R.G., Laurence J.A., Colavito L., van Leuken P., King P. Effects of ozone and sulphur dioxide on yield of winter wheat // Phytopathology. 1987. V. 77. N 1. P. 71–74.
 191. World Health Organization. The effects of ozone and other photochemical oxidants on vegetation // Air quality guidelines. 1987. N 23. P. 386–392.
 192. Meuser H.A., Heggstad H.E. Ozone and sulfure dioxide synergism: injury to tobacco plants // Science. 1966. V. 153. N 4. P. 424–425.
 193. Рәнекяз В.С. Воздействие на растения смеси загрязняющих атмосферу веществ // Загрязнения воздуха и жизнь растений. Л.: Гидрометеониздат, 1988. С. 273–294.
 194. Израэль Ю.А., Семенов С.М., Кунина И.М., Замаева Т.В. Модификация прямого эффекта диоксида углерода на высшие растения вследствие воздействия тропосферного озона // Докл. РАН. 1994. Т. 338. № 5. С. 711–713.
 195. Kohut R.J., Daviss D.D. Response of Pinto Bean to simultaneous exposure to ozone and peroxyacetylnitrat // Phytopathology. 1978. V. 68. N 5. P. 567–569.
 196. Kohut R.J., Daviss D.D., Merrill W. Response of hybrid poplar to simultaneous exposure to ozone and PAN // Plant Dis. Rep. 1976. V. 60. N 7. P. 777–780.
 197. Hassan I.A., Ashmore M.R., Bell J.N.B. Effect of ozone on radish and turnip center Egyptian field conditions // Environ. Pollut. 1995. V. 89. N 1. P. 107–114.
 198. Brunschon-Harti S., Fangmeir A., Jager H.-J. Influence of ozone and ethylenediurea (EDU) on Growth and yield of bean (*Phaseolus Vulgaris*) in open-top field chambers // Environ. Pollut. 1995. V. 90. N 1. P. 89–94.
 199. Eckard N.A., Pell E.J. Effects of foliar senescence in potato (*solanum tuberosum*) // Environ. Pollut. 1996. V. 92. N 3. P. 299–306.
 200. Gatta L., Mancino L., Federico R. Translocation and persistence of EDU (ethylenediurea) in plants: the relationship with its role in ozone damage // Environ. Pollut. 1997. V. 96. N 3. P. 445–448.
 201. Ball G.R., Benton J., Palmer-Brown D., Fuhrer J., Skarby L., Gimeno B.S., Mills G. Identifying factors which modify the effects of ambient ozone on white clover (*Trifolium repens*) in Europe // Environ. Pollut. 1998. V. 103. N 1. P. 7–16.
 202. Paoletti E., Manning W.J., Spaziani F., Tagliarferro F. Gravitational infusion of ethylenediurea (EDU) into trunks protected adult European ash trees (*Fraxinus excelsior* L.) from foliar ozone injury // Environ. Pollut. 2007. V. 145. N 3. P. 869–873.
 203. Bennett J. Floristic summary of plant species in the air pollution literature // Environ. Pollut. 1996. V. 92. N 3. P. 253–256.
 204. Bennett J., Buchen M.J. BIOLEFF: three databases on air pollution effects on vegetation // Environ. Pollut. 1995. V. 88. N 3. P. 261–265.
 205. Altshuller A.P., Wartburg A.F. The interaction of ozone with plastic metallic materials in a dynamic flow system // Int. J. Air Water Pollut. 1961. V. 4. N 1–2. P. 70–78.
 206. Daubendick R.L., Calvert J.G. The reaction of ozone with perfluorinated polyolefins // Environ. Lett. 1974. V. 6. N 4. P. 253–272.
 207. Maeda Y., Morioka J., Tsujino Y., Saton Y., Zhang X., Mizoguchi T., Hatakeyama S. Material damage caused by acidic air pollution in East Asia // Water, Air, Soil Pollut. 2001. V. 130. N 1–4. P. 141–150.
 208. Upham J.B. Atmospheric corrosion studies in two metropolion areas // J. Air Pollut. Contr. Assoc. 1967. V. 17. N 3. P. 398–402.
 209. Kusera V. Effects of sulfur dioxide and acid precipitations on metals and anti-rust painted steel // AMBIO. 1976. V. 5. N 5–6. P. 243–248.
 210. Jaffe L.S. Carbon monoxide in the biosphere: sources distributions and concentrations // J. Geophys. Res. 1973. V. 78. P. 5293–5305.
 211. Junge C., Seiler W., Warneck P. The Atmosphere ¹²CJ and ¹⁴CJ Budget // J. Geophys. Res. 1971. V. 76. P. 2866–2879.
 212. Robinson E. Hydrocarbons in the Atmosphere // Pa-geoph. 1978. V. 116. P. 372–384.
 213. Bogaty H., Campbell K.S., Appel W.D. The oxidation of cellulose by ozone in small concentrations // Text. Res. J. 1952. N 22. P. 81–83.
 214. Peters J.S., Saville D. Fabric deterioration. A test chamber for exposure of fabrics to a contaminated atmosphere // Amer. Dyes Tuff Repr. 1967. V. 56. N 10. P. 27–29.
 215. Грацци Н., Скотт Дж. Деструкция и стабилизация полимеров. М.: Мир, 1988. 246 с.
 216. Ajax R.L., Conlee C.J., Uphat J.B. The effects of air Pollution on the fading of dyed fabrics // J. Pollut. Contr. Assoc. 1976. V. 17. N 3. P. 220–224.
 217. Holdbroow G.L. Atmospheric pollution: its measurement and some effect on paint // J. Oil Coour Chem. Assoc. 1962. V. 45. N 7. P. 701–718.
 218. Lamb S.I., Petrowski C., Kaplan I.R., Simoneit B.R.T. Organic Compounds in Urban Atmosphere: A Review of Distribution Collection and Analysis // J. Air Pollut. Contr. Assoc. 1980. V. 300. P. 1098–1115.
 219. Gollway J.N., Whelpdale D.M. An Atmospheric Sulfur Budget for Eastern North America // Atmos. Environ. 1980. V. 14. N 3. P. 409–418.
 220. Cullis C.F., Hirschler M.M. Atmospheric Sulfur: Natural and Man-made Sources // Atmos. Environ. 1980. N 9. P. 1263–1278.
 221. Рябов С.В., Бояринов Г.А. Исторические аспекты развития озонотерапии // Матер. IV Всерос. науч.-практ. конф. «Озон и методы эффективной терапии в медицине». Нижний Новгород, 2000. С. 3–8.
 222. Баллюзек Ф.В., Арба З.И., Челибанов В.П. Озон в медицине. СПб.: Сезам-Принт, 2005. 176 с.
 223. Fetner R.H., Ingols R.S. A comparison of the bactericidal activity of ozone and chlorine against *Escherichia coli* at 1° // J. Gen. Microbiol. 1956. V. 15. N 3. P. 381–391.
 224. Вебер В.Р., Корабельников А.И., Пешехонов С.Г. Использование озона в лечении язвенной болезни и стерилизации эндоскопического инструмента // Ма-

- тер. IV Всерос. науч.-практ. конф. «Озон и методы эффективной терапии в медицине». Нижний Новгород, 2000. С. 66–67.
225. Сибельдина Л.Д., Мамыкин Э.М., Зуев В.В. Применение озона при стерилизации медицинского инструмента // Матер. IV Всерос. науч.-практ. конф. «Озон и методы эффективной терапии в медицине». Нижний Новгород, 2000. С. 176–177.
 226. Корабельников А.И., Аксенова С.В., Корабельникова И.А. Методика проведения исследований бактериологического действия озона // Тр. конф. «Новые технологии в хирургии». Новгород, 1999. С. 62–64.
 227. Dyas A., Boughton B.J., Das B.C. Ozone killing action against bacterial and Fungal Species // J. Clinical Pathol. 1983. V. 36. P. 1102–1104.
 228. Foade K., van Osdell D., Steiber R. Investigation of gas-phase ozone as a potential Biocide // Appl. Occup. Environ. Hygiene. 1977. V. 12. N 8. P. 535–542.
 229. Губернский Ю.Д., Корневская Е.И. Гигиенические основы кондиционирования микроклимата жилых и общественных зданий. М.: Медицина, 1978. 368 с.
 230. Беркалов Б.В., Карпис Е.Е. Кондиционирование воздуха в промышленных и жилых зданиях. М.: Стройиздат, 1982. 256 с.
 231. Губернский Ю.Д., Дмитриев М.Т. Атмосферный озон и ионизированные компоненты свежести воздуха // Природа. 1976. № 9. С. 26–31.
 232. Троцкая Т.П. Энергосберегающая технология сушки сельскохозяйственных материалов в озono-воздушной среде. Препр. / БелНИИМСХ (Минск). 1997. 75 с.
 233. Фархутдинов Р.Р., Лиховских В.А. Хемилюминесцентные методы исследования свободнорадикального окисления в биологии и медицине. Уфа: БГМИ, УГАТУ, 1995. 90 с.
 234. Софронов П.Н. Учебное пособие по медицинской службе гражданской обороны (для студентов медицинских институтов). М.: Медицина, 1981. 135 с.
 235. Правовые основы обеспечения санитарно-эпидемиологического благополучия населения. Методическое пособие. НИИ социальной гигиены, 1997. 198 с.
 236. Мониторинг качества атмосферного воздуха для оценки воздействия на здоровье человека. Копенгаген: Европейская серия, № 85. 2001. 293 с.
 237. Demin V.I., Zvyagintsev A.M., Kuznetsova I.N., Tarasova O.A. On the international and Russian hygienic regulations for ozone content in the surface layer // Annual Seminar «Physics of Auroral Phenomena». Apaity, 2007. 4 p.
 238. Chen W.-T., Liao H., Seinfeld J.H. Future climate impacts of direct radiative forcing of anthropogenic aerosols, tropospheric ozone, and long-lived greenhouse gases // J. Geophys. Res. 2007. V. 112. D14209. doi: 10.1029/2006 JD 008051.
 239. Ito A., Sudo K., Akimoto H., Sillman S., Penner J.E. Global Modeling analysis of tropospheric ozone and its radiative forcing from biomass burning emissions in the twentieth century // J. Geophys. Res. 2007. V. 112. D24307. doi: 10.1029/2007 JD 008745.
 240. Enami S., Ueda J., Nakano Y., Hachimoto S., Kawasaki M. Temperature-dependent absorption cross section of ozone in the Wulf-Chappuis band at 759–768 nm // J. Geophys. Res. 2004. V. 109. D05309. doi: 10.1029/2003 JD 004097.
 241. Calvo E., Martin C., Sanz M.J. Ozone sensitivity differences in five tomato cultivars: visible injury and effects on biomass and fruits // Water Air and Soil Pollut. 2007. V. 186. N 1–4. P. 167–181.
 242. Laffray X., Rose C., Garrec G.P. Estimation of Ozone concentration in a Valley of the Alps mountains based on Bel-W3 tobacco leaf injury // Water Air and Soil Pollut. 2007. V. 186. N 1–4. P. 29–42.
 243. Karlsson P.E., Tang L., Sundberg J., Chen D., Lindskog A., Pleijel H. Increasing risk for negative ozone impacts on vegetation in northern Sweden // Environ. Pollut. 2007. V. 150. N 1. P. 96–106.
 244. Ren W., Tian H., Chen G., Liu M., Zhang Ch., Chappelka A.H., Pan Sh. Influence of ozone pollution and climate variability on net primary productivity and carbon storage in China's grassland ecosystems from 1961 to 2000 // Environ. Pollut. 2007. V. 149. N 3. P. 327–335.
 245. Hogg A., Uddling J., Ellsworth D., Carroll M.A., Pressley S., Lamb B., Vogel Ch. Stomatol and non-stomatol fluxes of ozone to a northern mixed hardwood forest // Tellus. 2007. V. 59B. N 3. P. 514–523.
 246. Tauscz M., Grulke N.E., Wieser G. Defense and avoidance of ozone under global change // Environ. Pollut. 2007. V. 147. N 3. P. 525–531.
 247. Karnosky D.F., Skelly J.M., Percy K.E., Chappelka A.H. Perspectives regarding 50 years of research on effects of tropospheric ozone air pollution on US forests // Environ. Pollut. 2007. V. 147. N 3. P. 489–506.
 248. Emberson L.D., Buker P., Ashmore M.R. Assessing the risk caused by ground level ozone to European forest trees: A case study in pine, beech and oak across different climate regions // Environ. Pollut. 2007. V. 147. N 3. P. 454–466.
 249. De Lourdes de Bauner M., Hernandez-Tejeda T. A review of ozone-induced effects on the forests of central Mexico // Environ. Pollut. 2007. V. 147. N 3. P. 446–453.
 250. Russotti F., Strasser R.J., Schaub M. Photosynthetic behavior of woody species under high ozone exposure probed with the JIP-test: A review // Environ. Pollut. 2007. V. 147. N 3. P. 430–437.
 251. Ren W., Tian H., Liu M., Zhang Ch., Chen G., Pan S., Felzer B., Xu X. Effects of tropospheric ozone pollution on net primary productivity and carbon storage in terrestrial ecosystems of China // J. Geophys. Res. 2007. V. 118. D22S09. doi: 10.1029/2007JD008521.
 252. Dewez D., Didur O., Vincent-Heroux J., Popovic R. Validation of photosynthetic-fluorescence parameters as biomarkers for isoproturen toxic effects on alga *Scenedesmus obliquus* // Environ. Pollut. 2008. V. 151. N 1. P. 93–100.
 253. Orendovoci-Best T., Skelly J.M., Davis D.D., Ferdinand J.A., Savage J.E., Stevenson R.E. Ozone uptake (flux) as it relates to ozone-induced foliar symptoms of *Prunus serotina* and *Populus maximowizii* · *trichocarpa* // Environ. Pollut. 2008. V. 151. N 1. P. 79–92.
 254. Cheng F.-Y., Burkey K.O., Robinson M.J. Leaf extracellular ascorbate in relation to O tolerance of two soyben cultivars // Environ. Pollut. 2007. V. 150. N 3. P. 355–362.
 255. Ishii S., Bell J.N.B., Marshall F.M. Phytotoxic risk assessment of ambient air pollution on agricultural crops in Selangor State, Malaysia // Environ. Pollut. 2007. V. 150. N 3. P. 267–269.
 256. Wittmann Ch., Matyssek R., Pfanz H., Humar M. Effects of ozone impact on the gas exchange and chlorophyll fluorescence on juvenile birch stems (*Betula pendula* Roth.) // Environ. Pollut. 2007. V. 150. N 2. P. 258–266.
 257. Sanz J., Bermejo V., Gimeno B.S., Elvira S., Alonso R. Ozone sensitivity of the Mediterranean terophyte *Trifolium striatum* is modulated by soil nitrogen content // Atmos. Environ. 2007. V. 41. N 39. P. 8952–8962.

258. *Iriti M., Faoro F.* Oxidative stress, the paradigm of ozone toxicity in plants and animals // *Water Air and Soil Pollut.* 2008. V. 187. N 1–4. P. 285–301.
259. *Szantai Z., Chappelka A.H., Somers G.L.* Use of ethylenediurea (EDU) to ameliorate ozone effects on purple coneflower (*Echinacea purpurea*) // *Environ. Pollut.* 2007. V. 150. N 2. P. 200–208.
260. *De Kluizenaar Y., Aherne J., Farrell E.P.* Concentrations, cumulative exposure and critical levels of ozone in Ireland // *Water, Air, Soil Pollut.: Focus.* 2001. V. 1. N 1–2. P. 197–210.
261. *Hazucha M.J., Lefohn A.S.* Nonlinearity in Human health response to ozone: Experimental laboratory considerations // *Atmos. Environ.* 2007. V. 41. N 22. P. 4559–4570.
262. *Чучалин А.М., Яковлева О.А., Миляев В.А., Котельников С.Н.* Ядовитый озон // *ЭкоReal.* 2006. N 2(9). 5 с.

B.D. Belan. Ozone in troposphere. 1. Properties and the role in natural and technogenic processes.

The review on modern problems connected with tropospheric ozone are presented. In this part of the review the following questions are considered: properties and a role of ozone in natural processes, physical and chemical properties of ozone, units of measurements of ozone, optical characteristics of ozone, radiating effects of ozone, influence of ozone on alive organisms and objects of an environment, including influence of ozone on the person, animals, plants, materials, use of ozone in the positive purposes, the safety precautions at work with ozone.