

Тропосферный озон. 7. Стоки озона в тропосфере**Б.Д. Белан****Институт оптики атмосферы им. В.Е. Зуева СО РАН
634021, г. Томск, пл. Академика Зуева, 1*

Поступила в редакцию 20.03.2009 г.

Анализируются стоки озона в тропосфере. Рассмотрены: фотолиз озона как возможный сток из тропосферы; взаимодействие озона с газовыми компонентами (озонолиз); взаимодействие озона с аэрозолем; осаждение озона на подстилающую поверхность и вымывание осадками. Показано, что наиболее мощным стоком является взаимодействие озона с газовыми компонентами воздуха, особенно с органическими. Вторым по вкладу в общую гибель тропосферного озона следует считать его сток на подстилающую поверхность. Крайне важно получение надежных оценок удаления озона из тропосферы при его взаимодействии с атмосферным аэрозолем.

Ключевые слова: озон, тропосфера, сток, взаимодействие, осаждение; ozone, troposphere, drain, interaction, sedimentation.

Введение

В работах [1–4] были рассмотрены механизмы образования озона непосредственно в тропосфере или перенос его в стратосферу из вышележащих слоев. Проанализированы соединения, из которых он образуется, а также другие компоненты — участники озоновых циклов, ускоряющие или прерывающие процессы его генерации. При этом если сложить все положительные вклады, которые были описаны выше, то получилась бы значительная величина и, соответственно, в тропосфере наблюдалась бы огромная концентрация озона, неприемлемая для жизнедеятельности биологических объектов [5].

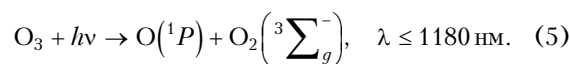
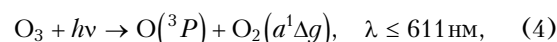
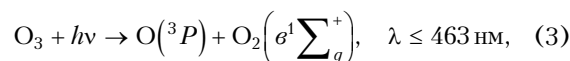
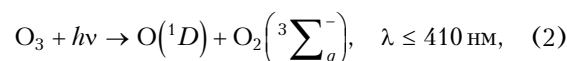
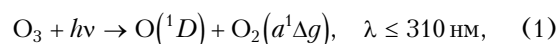
На самом деле, как показано в [1], концентрация O_3 хотя и возросла за последние сто лет, но остается невысокой на значительной территории земного шара. Следовательно, наряду с процессами образования озона, в тропосфере идут процессы, приводящие к его гибели. Таких процессов несколько. Их вклад в деструкцию озона также различен. Кроме того, в результате взаимодействия озона с различными соединениями возникают продукты этих реакций, но уже в аэрозольной форме. Изучению этих процессов и посвящена данная статья.

1. Фотолиз озона как возможный сток из тропосферы

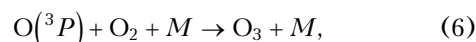
Поскольку фотолиз озона подробно рассматривался в [2], в данном разделе остановимся только на возможных последствиях этого процесса: может ли он приводить к гибели O_3 .

Максимальный фотолиз озона в атмосфере наблюдается в полосе поглощения Хартли (200–300 нм) [6]. Поскольку в тропосферу излучение Солнца с длиной волны менее 290 нм не поступает, то этот процесс для тропосферы неэффективен.

Согласно [7] для солнечного излучения с длиной волны более 290 нм возможны следующие термодинамически разрешенные каналы фотолиза озона:



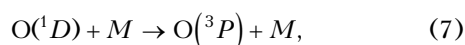
Таким образом, в ходе процессов фотолиза, вызванных солнечным светом от УФ до ближнего ИК-диапазона, в тропосфере могут образоваться атомы кислорода в состоянии $O(^1D)$ и $O(^3P)$ и молекулы кислорода в нескольких состояниях. Анализ процессов фотохимического образования озона в [1] показал, что атом в состоянии $O(^3P)$ быстро взаимодействует с молекулой кислорода по реакции [8]:



где $M = N_2, O_2$. Это ведет к быстрому восстановлению озона, подвергнутому фотолизу. Следовательно, реакции (3)–(5) хотя и реализуются в тропосфере, но не могут рассматриваться как каналы стока озона из тропосферы.

* Борис Денисович Белан (bbd@iao.ru).

Приблизительно 90% образовавшихся атомов в состоянии $O(^1D)$ при взаимодействии с молекулами воздуха переходят в более низкое состояние $O(^3P)$ [9]:



а затем по реакции (6) восстанавливается озон.

Оставшиеся 10% $O(^1D)$ при нормальных условиях реагируют с водяным паром с образованием гидроксила [10]:



Причем реакция (8) проходит в 10 раз быстрее, чем циклы (7) и (6).

Таким образом, из всех подвергшихся фотолизу молекул озона по реакциям (1)–(5) большая их часть вновь возвращается в первичное состояние O_3 . Только реакцию (8) можно условно считать стоком озона, если не учитывать, что образовавшийся гидроксил OH приводит к появлению новых молекул O_3 , причем при наличии газов-прешественников, в значительно больших количествах, чем изначально присутствовало в воздухе.

Надо отметить, что основным поставщиком $O(^1D)$ является реакция (1), где выход атома при фотолизе составляет 0,9–0,95 и приближается к нулю вблизи 310 нм. Реакция же (2) является запрещенной по спину. Тем не менее в ряде экспериментальных работ наблюдался фотолиз O_3 с образованием $O(^1D)$ и при длине волны больше 310 нм [11–14]. Наиболее вероятно, что это «хвост» полосы Хиггинса, который проявляется в фотолизе при определенных температурных условиях [6].

Таким образом, из вышесказанного следует, что фотолиз озона вряд ли является значимым стоком O_3 из тропосферы.

2. Взаимодействие озона с газовыми компонентами (озонолиз)

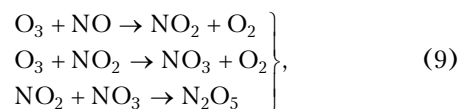
В настоящее время имеется ряд монографий и обзоров, в которых рассматриваются процессы взаимодействия озона с другими газовыми составляющими воздуха [15–20]. Следуя этим обобщениям, изложим основные каналы стока O_3 из тропосферы через процессы озонолиза.

В зависимости от природы атмосферных газов имеются особенности и в процессах озонолиза. Так, при взаимодействиях озона с неорганическими газами образуются другие газовые компоненты, менее реактивные. Если реакции происходят между O_3 и органическими газами, то помимо промежуточных радикалов могут возникать и аэрозольные частицы, которые быстро выводятся из атмосферы. Отдельную группу составляют реакции с галогенами, интенсивно изучаемые в последние десятилетия. Последовательно рассмотрим эти три направления и в заключение раздела остановимся на продуктах озоновых реакций.

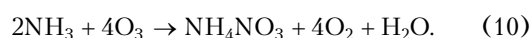
Авторы [16] отмечают, что при анализе озонолиза следует различать реакции собственно озона и реакции атома кислорода или другого активного фрагмента, образующегося в результате распада озона, с тем же реагентом. Поэтому ниже ограничимся только реакциями с озоном.

2.1. Взаимодействие озона с неорганическими газами

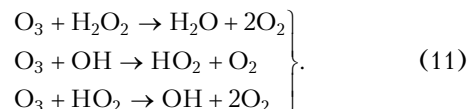
Согласно [16] озон реагирует с оксидами азота:



с аммиаком в разных состояниях (жидком, газообразном):



Образующиеся в атмосфере гидроксильные группы могут подвергаться озонолизу [21]:



В ряде работ рассматривается сток озона *in situ* при взаимодействии с соединениями серы [22–24]. При этом в [24] для реакции



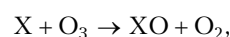
получена константа скорости реакции, равная $2 \cdot 10^{-22}$ см³/с. Это на 9 порядков меньше, чем при окислении SO_2 гидроксилом [25]. Проведенная в [26] проверка константы реакции (12) дала величину, близкую к полученной в [25].

В [27] сообщается, что озон может взаимодействовать в газовой фазе с сероводородом [16], диэтилсульфидом [28] и рядом других неорганических соединений [17–20].

Тем не менее этот канал стока озона из тропосферы нельзя считать значительным, так как основная часть продуктов реакций остается в газовой фазе и может в дальнейшем участвовать в озоновых циклах.

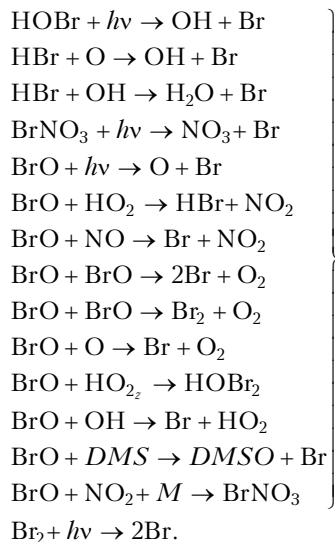
2.2. Взаимодействие озона с галогенами

Взаимодействие озона с галогенами является одним из его основных стоков в прибрежных и морских районах [29–32]. Впервые на это обратили внимание авторы работ [33, 34], а затем детальное исследование представлено в [35]. В 1995 г. в работе [36] было показано, что в процессах деструкции озона могут принимать участие хлор, бром и йод. Согласно [36] реакцию стока можно записать в виде



где $X = Cl, Br, I$.

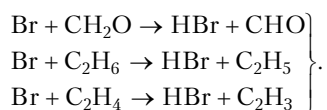
По данным [36], галогены могут присутствовать в атмосфере или снеге в виде кислот HX, HXO, солей XNO₃. Днем в результате химических или фотохимических реакций может образоваться газообразный галоген. Ниже приводится одна из цепочек, предложенная в [37]:



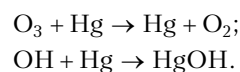
В более поздних работах приводятся и другие циклы [38, 39], которые в принципе не меняют предложенный в [37] механизм.

В настоящей статье не приводятся константы реакций. Их подробная подборка содержится в [40]. Источниками неорганических галогенов в тропосфере могут быть несколько процессов [41, 42]. Первый источник — это деградация органических компонентов, содержащих галогены, которые поступают из морской воды или почвы [43–48]. Второй значительный источник — окисление солей морской воды, содержащихся в снежном покрове или поступающих в воздух в виде брызг [49–54]. Эпизодически галогены поставляют в тропосферу и вулканы [55, 56]. Информацию о том, какие при этом создаются потоки галогенов и их концентрации, можно найти в [57–59].

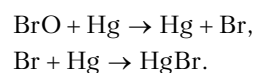
Важной особенностью этого канала стока озона из тропосферы является то, что, взаимодействуя с O₃, галогены приводят к удалению из воздуха газов-предшественников, из которых образуется озон. В [60, 61] сообщается о реакциях галогенов с метаном, в [62] исследуется взаимодействие с этиленом и ацетиленом, в [63] выявлена роль хлора в стоке пропана. В работах [64–66] исследуется взаимодействие галогенов с семейством альдегидов и кетонов. Следовательно, галогены способствуют уменьшению концентрации соединений, которые могли бы участвовать в фотохимической генерации озона. При этом сами реакции имеют следующий вид [62]:



Кроме удаления газов-предшественников озона, галогены могут нейтрализовать газообразную ртуть, которая тоже является активным стоком O₃ и OH по механизму [67]:



Сама нейтрализация происходит по одной из реакций, описанных в [68, 69]:



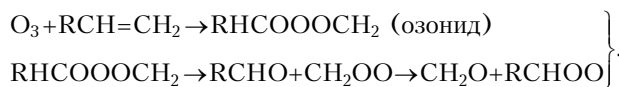
В этом случае галогены выполняют обратную функцию, способствуют сохранению озона и компонентов озоновых циклов в тропосфере.

Оценок этого канала стока озона в региональном или глобальном масштабе обнаружить в литературе пока не удалось, хотя очевидно, что в прибрежных районах вклад галогенов в удаление O₃ из тропосферы должен быть значительным.

2.3. Озонолиз органических газов и продукты реакций

В настоящее время имеется достаточно много обзоров и монографий, в той или иной степени затрагивающих вопросы взаимодействия озона и органических газов [15, 16, 70–83]. Согласно обобщенным данным, в процесс взаимодействия с озоном в атмосфере вовлечены десятки различных газов. Не меньшее количество зафиксировано среди продуктов химических и фотохимических реакций.

Как правило, взаимодействие озона с органическими газами происходит в несколько стадий [84]. На первой стадии образуются озониды, разложение которых приводит к образованию бирадикалов Кристи, карбонильных соединений и эпоксида. В общем случае количество стадий и цепей зависит от природы исходного органического соединения. Так, например, образование муравьиной кислоты происходит в три этапа [85]:



Окисление α-пинена озоном происходит по более сложной схеме. Такая схема, по данным [86], представлена на рис. 1. В работе [87] было показано, что она (рис. 1) не учитывает всех цепей и продуктов реакций, которые участвуют в этом процессе. Более точный вариант схемы приведен на рис. 2.

Из рис. 1 и 2 видно, что в процессе окисления α-пинена образуются как газообразные, так и аэрозольные соединения. А так как их очень большое разнообразие невозможно описать в одной статье, приведем ссылки на источники, в которых описаны как исходные соединения, так и их продукты в аэрозольном [88–107] и газообразном [108–128] состояниях. Разумеется, что это не полный список.

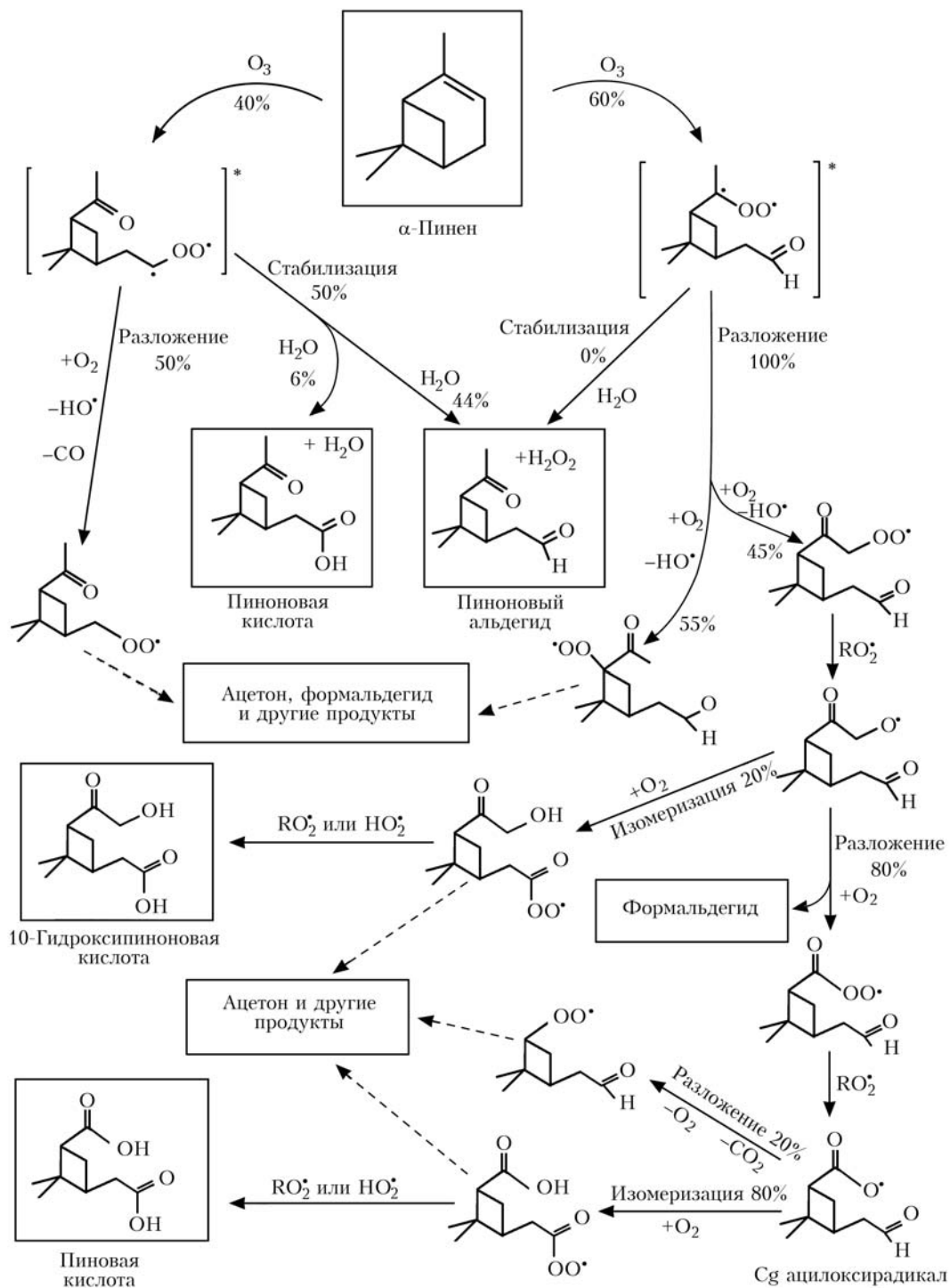


Рис. 1. Схема озонлиза α -пинена по [86]

Более того, деление на газообразные и аэрозольные продукты достаточно условно. Уже из названия работ [88–128] следует, что в ходе реакций образуются и те и другие. Различия заключаются лишь в том, что в зависимости от исходного продукта в одном случае больше выход газообразных продуктов, в другом – аэрозольных [84]. Поскольку возникающие частицы сами могут стать каналом стока озона, кратко рассмотрим их характеристики.

Отметим, что здесь будем исследовать только те продукты, которые образуются в ходе озонлиза, хотя в процессе фотохимического окисления углеводородов могут участвовать гидроксил и оксиды азота. Последние также приводят к образованию аэрозоля, что видно из схемы (рис. 3), предложенной в [129].

Из рис. 3 видно, что окисление α -пинена может происходить по любому из трех механизмов.

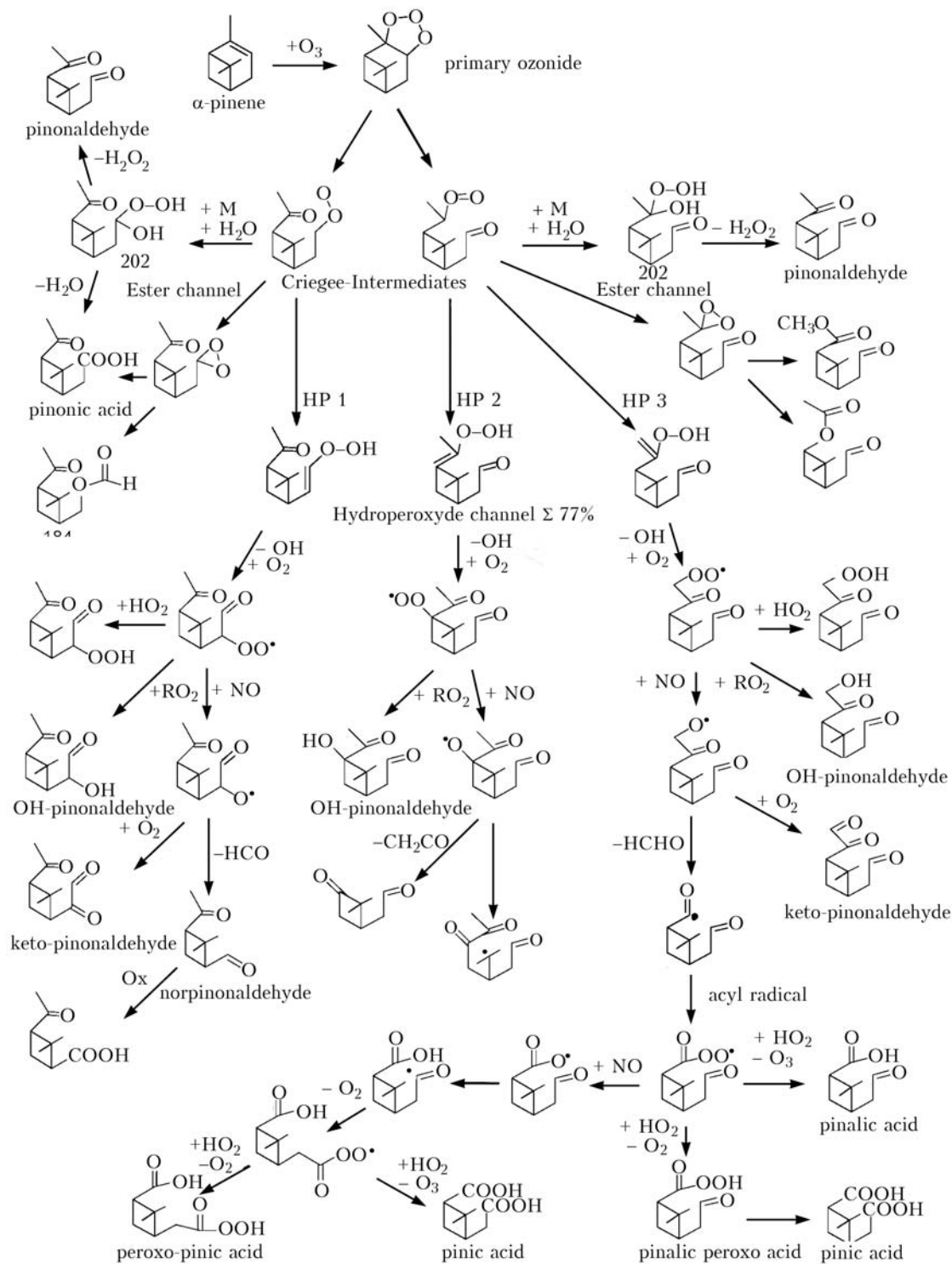


Рис. 2. Вариант схемы озонлиза α -пинена по [87]

Несмотря на различия в промежуточных озонидах, на выходе могут быть как газообразные, так и аэрозольные соединения. Имеется ветвь, по которой образуются полутлетучие соединения. А поскольку у нас нет задачи рассмотреть все проблемы атмосферной химии, то ограничимся лишь нашей темой – продуктами реакций озона с углеводородами.

Вначале остановимся на размере образующихся в ходе озонлиза частиц аэрозоля.

При исследовании кластеров для образования сажи, которые должны иметь размеры 0,141–0,143 нм, авторы [130] обнаружили частицы размером 0,131–0,132 нм. По их мнению, это зародыши аэрозольных частиц, образующиеся при озонлизе

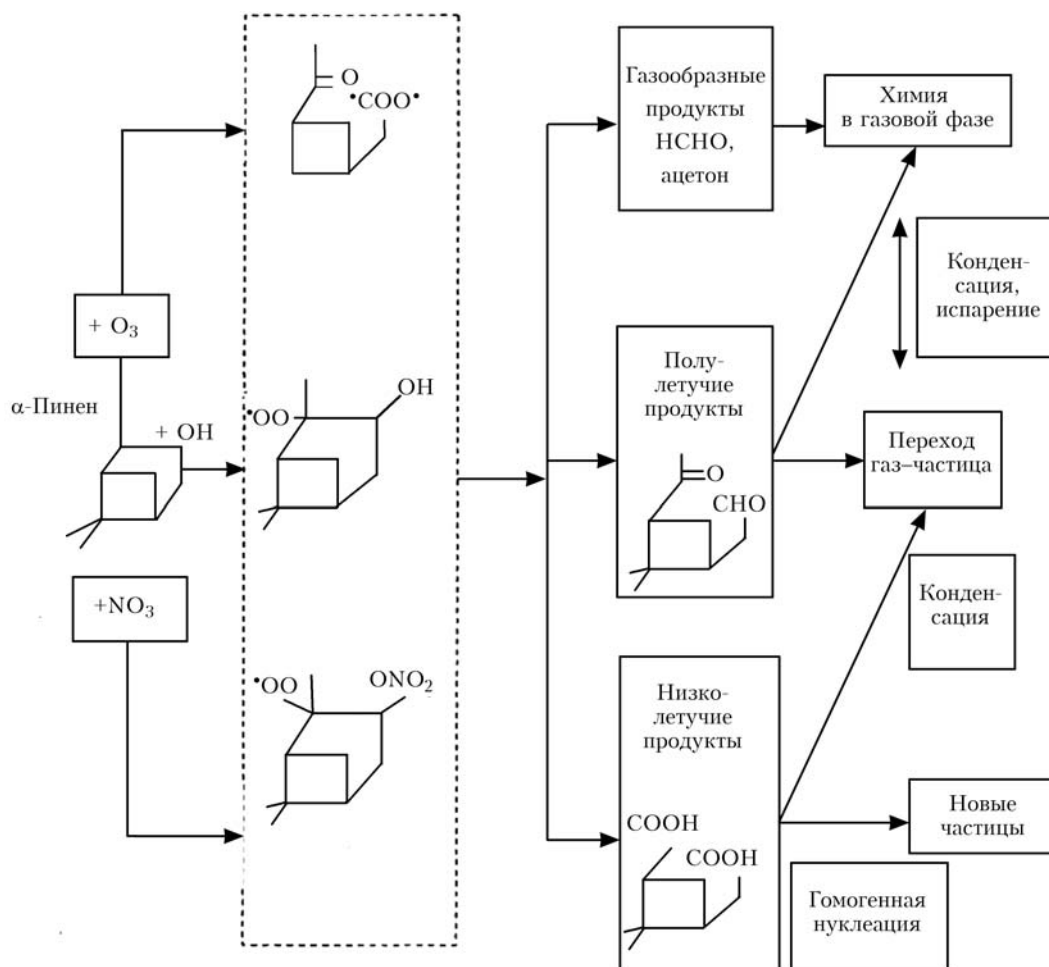


Рис. 3. Схема окисления α-пинена в атмосфере

ароматических углеводородов. Величина, близкая к этой, получена при анализе подвижности ионов в атмосфере [131]. Однако чтобы из зародыша образовалась устойчивая аэрозольная частица, он должен дорасти до размера 2 нм [132–139]. И такие частицы в природе зафиксированы, причем в очень хорошей корреляции с озоном и углеводородами [135–136].

Часть данных о размерах частиц, образующихся при окислении углеводородов, получена с помощью различных камер в контролируемых условиях. С помощью проведенных экспериментов установлено, что диапазон размеров частиц может лежать в пределах от 2 до 300 нм [137–142].

Исследование свойств образовавшихся органических аэрозольных частиц показало, что они являются гигроскопичными и, следовательно, меняют свой размер в зависимости от относительной влажности, а также могут служить ядрами конденсации при облакообразовании [143–148]. При этом скорость роста размера наночастиц может изменяться от 2,6 до 13 нм/ч [149, 150].

В реальной атмосфере возникшая нуклеационная мода за счет конденсационных процессов достаточно быстро дорастает до моды Айткена [151–154], а затем вследствие коагуляционных процессов переходит в аккумуляционную моду [155–160].

Как показано в целом ряде исследований, выход аэрозольных и газообразных продуктов после озонлиза основных природных органических газов может составлять от 57 до 80% от вступивших в реакцию [161–165]. Для более «редких» газов выход может понизиться до 40% и менее [166].

Такой высокий выход продуктов-оксидантов способствует тому, что в нуклеационной моде обнаруживается 70–75% органического вещества [167–169]. При росте частиц и переходе их в аккумуляционную моду вклад органической компоненты уменьшается до 30–50% [170–172].

Мощность источника органических веществ, поступающих в атмосферу, оценивается в [173] величиной 756–810 ТгС/год. При этом может образоваться порядка 30–270 Тг/год аэрозольных частиц [174]. Это свидетельствует о том, что канал стока озона через окисление углеводородов является одним из основных.

3. Взаимодействие озона с аэрозолем

На возможность удаления озона из тропосферы путем его взаимодействия с аэрозольными частицами ученые обратили внимание достаточно давно. Исследованию подобных процессов посвящено

много работ [175–186]. Тем не менее проблема взаимодействия газов с аэрозолем вообще и озона с аэрозолем, в частности, далека от своего решения. Это обусловлено как разнообразием газозависимых реакций, так и взаимодействием разных фаз, в которых находится вещество в атмосфере.

Гетерогенные и мультифазные реакции с участием твердых веществ и жидкостей существенно определяют газовый состав атмосферы. Без их учета, без понимания микрофизики формирования частиц и их взаимодействия с газовой средой прогноз состава воздуха невозможен [187]. Поэтому в данном разделе рассматривается взаимодействие озона, компонентов озонового цикла с атмосферным аэрозолем.

Достаточно полные обзоры гетерогенных процессов в атмосфере имеются в [188–191]. Нам будет интересно только та часть из них, которая обозначена выше.

В общем случае взаимодействие молекул с аэрозолем включает ряд стадий: адсорбцию и десорбцию, диффузию внутрь жидкого аэрозоля и испарение, реакции адсорбированных молекул между собой, с молекулами адсорбента или с налетающими из газа молекулами [188]. Вероятность реакции газ–частица зависит как от параметров атмосферы (температура, давление, влажность воздуха), так и от ее газового состава. Да и сам химический состав аэрозоля является функцией состояния атмосферы и предыстории физико-химических процессов в ней. В связи с этим возникают значительные сложности для взаимосогласованного описания состава атмосферы с учетом ее многофазности и наличия связей между гетерогенной и гомогенной фазами [189, 190]. Ввиду сложности задачи гетерогенную фракцию в большинстве случаев параметризуют, задавая средние или вероятностные значения [188].

Так, скорость расходования газов в реакции с участием сферических частиц атмосферы описывается уравнением мономолекулярного процесса первого порядка с эффективной константой [192]:

$$k_{\text{рег}} = \frac{4\pi ND}{1 + \lambda l / r}.$$

Здесь r – средний размер частиц; N – концентрация частиц аэрозоля; D – коэффициент молекулярной диффузии; l – длина свободного пробега молекул в газе;

$$L(\gamma) = L_{\gamma=1} + \frac{4(1-\gamma)}{3\gamma},$$

где γ – функция, зависящая от числа и скорости частиц; $L_{\gamma=1} \approx 1$ – слабо зависящая от числа Кнудсена ($\text{Kn} = l/r$) функция, значение которой меняется от 0,71 до 1,3 при изменении l/r от 0 до ∞ . При атмосферном давлении $l \approx 0,1$ мкм, что близко к радиусу аэрозольных частиц, дающих основной вклад в удельную поверхность аэрозоля, и параметр $\lambda l/r$ практически всегда превосходит единицу. Поэтому в условиях реальной атмосферы наиболее

частым будет случай стока молекул газа на аэрозоле в кинетической области, когда $\lambda l/r \gg 1$. В этом случае константа расхода газа

$$k_{\text{рег}} \approx \frac{V\gamma}{4}S,$$

где V – средняя тепловая скорость молекул (при условии $D = lV/3$); S – удельная аэрозольная поверхность, которая, по данным [193], может изменяться в приземном слое от 5000 в смоговых условиях до 100 мкм²/см³, уменьшаясь в стратосфере до 0,01 мкм²/см³.

Оценки, приведенные в [188, 191], для условий однородной атмосферы по формуле

$$\gamma > \frac{0,4k_{\text{рег}}}{VH^2S} \approx \frac{(10^{-12} - 10^{-13})}{S} \text{ см}^{-1},$$

где H – высота однородной атмосферы, показывают, что гетерогенные процессы необходимо учитывать, если γ больше $10^{-7} \dots 10^{-5}$ – для фоновых районов и больше $10^{-9} \dots 10^{-7}$ для районов с большой антропогенной нагрузкой.

Анализ взаимодействия озона и аэрозоля [194] для двух предельных случаев: пылевой бури и фоновой атмосферы, показал, что в первом случае $\gamma = 6 \cdot 10^{-5}$ и сток озона из-за большой S полностью происходит на аэрозольных частицах. Во втором случае сток озона на аэрозоле оказался в пределах 5–20% от общего уменьшения его концентрации, что близко к оценкам [195] для стратосферы и свидетельствует о неосновном вкладе аэрозоля.

Промежуточные ситуации и другие виды адсорбции озона рассматривались в [196–198]. Г.М. Ниди и J.R. Brock для абсорбции газов на аэрозолях приводят другое выражение [199]. Они рассматривают случай диффузии газа A в среде B к движущейся частице. Предполагается, что частица движется с массовой скоростью окружающего газа. В пределе, когда радиус частицы порядка или меньше средней длины свободного пробега газа, скорость переноса к сфере определяется уравнением

$$\Phi_A = 2\pi r^2 \alpha \frac{[n_A^+(2kT^+ / \pi m_A)^{1/2} - n_A^-(2kT^- / \pi m_A)^{1/2}]}{1 + (\alpha \xi R / l)}, \quad (13)$$

где l – средняя длина свободного пробега примеси в газе; α – коэффициент аккомодации; n_A – концентрация диффундирующего вещества A ; T – абсолютная температура; k – постоянная Больцмана; ξ – параметр, зависящий от молекулярных масс и диаметров частиц A и B (изменяется от 0,02 до 3,2). Знаки «плюс» и «минус» указывают направление движения молекул относительно поверхности частиц.

Когда радиус частицы намного превышает l в окружающей ее среде, скорость переноса может быть представлена как

$$\Phi_A = 4\pi D_A r (n_A - n_{A\infty})(1 + Cl/r), \quad (14)$$

где C — коэффициент скольжения, который для большинства газов равен ~ 1 ; D_A — коэффициент диффузии пара вещества A в среде B . В этом уравнении скорость переноса падает до диффузионной для сплошной среды, когда число Кнудсена $\text{Kn} \rightarrow 0$.

Разница между двумя крайними случаями заключается в том, что по уравнению (13) Φ_A пропорциональна r^2 при $l/r \rightarrow \infty$. По уравнению (14) — Φ_A пропорциональна r при $l/r \rightarrow 0$.

J.R. Brock провел сравнение уравнений (13) и (14) и пришел к выводу, что присоединяющийся газ должен концентрироваться исключительно на частицах размером менее 500 нм [200]. Полученные экспериментальные данные подтверждают этот вывод. Так, P.I. Souilleux обнаружил, что 90% дочерних продуктов радона присоединяются к поверхности частиц в диапазоне размеров 25–100 нм [201]. Синхронный мониторинг озона и дисперсного состава аэрозоля, проведенный в районе г. Томска, показал, что имеется устойчивая обратная связь между концентрацией озона и счетной концентрацией частиц размером менее 500 нм и очень тесная положительная связь между O_3 и содержанием частиц размером менее 200 нм [202].

Авторы [197] по модернизированным в [203] уравнениям оценили скорости реакций и захвата частицами аэрозоля молекул озона и получили, что в приземном слое при коэффициенте аккомодации $\alpha = 0,1$ скорость реакции может изменяться от $1,2 \cdot 10^{-6}$ до $1,4 \cdot 10^{-6} \text{ с}^{-1}$ при скорости захвата от $0,2 \cdot 10^{-6}$ до $8 \cdot 10^{-6} \text{ мПа} \cdot \text{с}^{-1}$. В пограничном слое при $\alpha = 1$ (облака) скорость реакции лежит в пределах $4,4 \cdot 10^{-1}$ – $5,6 \cdot 10^{-1} \text{ с}^{-1}$, скорость захвата изменяется в пределах $1,3$ – $2,8 \text{ мПа} \cdot \text{с}^{-1}$.

В [204] помимо адсорбции озона на аэрозоле рассматривается возможность фотокаталитического распада озона. Для описания этого процесса в [205] вводится параметр спектральной эффективности процесса и для определения скорости распада используется уравнение вида

$$\frac{d\text{O}_3}{dt} = -\frac{1}{4} V S \varphi \int_{\lambda} \eta(\lambda) F_{\lambda} d\lambda,$$

где λ — длина волны; F_{λ} — монохроматический поток солнечного излучения; φ — коэффициент, учитывающий тип аэрозольных частиц. Приведенное в [74] численное моделирование показывает, что фотокаталитический распад может добавить к обычному до 5% убыли озона в нижней тропосфере.

Хайди в своем обзоре [190] обращает внимание еще на один аспект. Если скорость адсорбции на поверхности частиц мала по сравнению со скоростью диффузии газа внутрь частиц, то при оценке скорости удаления газов на аэрозоле требуется поправка. Он предлагает для стационарного распределения концентрации реагирующего компонента A в частице уравнение

$$\frac{1}{R^2} D_p \frac{d}{dR} \left(R^2 \frac{dn_A}{dr} \right) - k_A n_A = 0$$

с граничными условиями

$$n_A = n_{A_0}, \quad R = r \quad \text{и} \quad \frac{dn_A}{dR} = 0, \quad R = 0.$$

Здесь R — радиальное направление от центра частицы; D_p — коэффициент диффузии вещества A в порах; k_A — константа скорости реакции на поверхности частицы.

Скорость захвата газа в поры можно записать в виде

$$Z = -k'_A n_A S_s R \eta / 3a,$$

где S_s — общая площадь поперечного сечения пор на наружной поверхности частицы; a — гидравлический радиус пор. Поправка η дается Тиле (см. [190])

$$\eta = \frac{3}{6} \left(\frac{1}{ih\sigma} - \frac{1}{\sigma} \right),$$

где $\sigma = R(k'_t/D_p a)^{1/2}$ и k'_t — константа скорости реакции в расчете на 1 см^2 поверхности пор частицы. Таким образом, для эффективного удаления газообразных загрязнений из атмосферы за счет адсорбции аэрозольными частичками весьма важна их пористость. M. Corn et al. [206] нашли, что аэрозольные частицы, отобранные из воздуха, имели значительно большую среднюю измеренную площадь поверхности, чем расчетные. Причем величина адсорбирующей поверхности зависела от сезона, изменяясь от 1,98 до 3,05 $\text{м}^2/\text{г}$.

В ряде работ высказываются предположения о большой роли химического состава аэрозольных частиц в гетерогенных процессах. Обзор таких исследований имеется в [191].

Так, лабораторные исследования кинетики распада молекул озона на веществах, моделирующие атмосферные аэрозоли, показали [207], что сильными каталитическими свойствами обладали только соединения, содержащие окислы алюминия.

В последующих работах [208–210] было показано, что помимо окислов алюминия такими же свойствами обладают окислы Fe, Ni, Si, Mn. Причем это относится к гибели не только молекул озона, но и радикалов H^+ , OH^- , HO_2 [211–213]. В [214] исследуется механизм стока озона на морских частицах, содержащих галогены, в [215, 216] — на поверхности льда с включением брома и хлора. Показано, что даже при температуре минус 45 °C сток озона на поверхностях, включающих HBr , происходил с вероятностью 0,12, а включающих HCl — с вероятностью 0,25.

Неоднозначная роль присутствия сажи в аэрозоле отмечена рядом авторов [217–219]. Так, по данным [220], большинство исследованных полициклических ароматических углеводородов при адсорбции на сажевые частицы стабилизируются и их время полураспада увеличивается до 1000 ч и более. Вместе с тем авторы [221] показали, что сажевые частицы ведут к деструкции O_3 и ряда компонентов его цикла. Однако восстанавливают оксиды NO , NO_2 из HNO_3 , реакции которых затем

перекрывают убыль озона на частицах сажи за счет его фотохимического образования. Результаты, приведенные в [222], свидетельствуют о том, что наличие аэрозольного компонента без сажи вызывает сток оксидов азота и соответственно уменьшение концентрации озона.

S. Suzuki, наверное, одним из первых обратил внимание на то, что в зависимости от химического состава аэрозоля может изменяться ход циклов окисления углеводов, при которых образуется озон [223]. Его соотечественниками (Такеуши, Язава и Ибусуки) был проведен эксперимент по введению в реакционную систему оксида цинка (об этом см. [84]), что вызвало разительное изменение в распределении продуктов реакции: карбонильных соединений, алкилнитратов, эпоксидов, и привело к образованию цианидов (HCN и CH₃CN). Проверка полученных результатов на более обширном материале, выполненная в [213], показала, что каталитическими свойствами обладают также оксиды титана и кальция. Это свидетельствует о том, что атмосферный аэрозоль может оказывать значительный фотокаталитический эффект, который необходимо учитывать при мониторинге состава воздуха [224].

Следует обратить внимание еще на одно обстоятельство: сам озон может влиять на процесс аэрозолеобразования. В [225] показано, что этот процесс начинался только после добавления в смесь углеводов озона. Участие озона в процессе образования альдегидов, по мнению авторов [226], происходит за счет фотолиза O₃ и взаимодействия O₃ с первичными радикалами, возникающими при фотолизе альдегидов.

Определенную роль в удалении озона из атмосферы играют облачные капли [227, 228]. Можно выделить в этом направлении два вида взаимодействия. Первое — это химическое удаление озона через цепочку реакций на каплях [229–232]. Второе — адсорбция озона на частицах [233].

Если удаление примесного газа происходит в результате реакций в капле воды, то значение полной концентрации вещества *A* в каплях в случае динамического равновесия раствора *C_p* определяется выражением [233]:

$$C_p = k_1 C_{II} / (k_{-1} + k_2) v. \quad (15)$$

Здесь *k₁* и *k₋₁* — коэффициенты скоростей прямой и обратной реакций растворения; *k₂* — коэффициент скорости реакций при адсорбции *A*; *v* — средний объем капли; *C_{II}* — концентрация примеси в паробразной фазе.

Коэффициенты *k₁* и *k₋₁* связаны между собой через постоянную закона Генри *χ* и средний объем частицы:

$$k_{-1} = k_1 \chi / v = k_1 n \chi / f, \quad (16)$$

где *n* — счетная концентрация частиц; *f* — доля объема воздуха, занятая каплями тумана (дождя) и т.п.:

$$f = n v. \quad (17)$$

Постоянная закона Генри *χ* есть просто отношение *C_{II}*/*C_p* в условиях динамического равновесия.

Для определения полной скорости удаления примеси *R_p* автор [233] вводит характерное время удаления каплей из атмосферы за счет осаждения *τ_{o,p}*. Тогда

$$R_p = (k_2 + \tau_{o,p}^{-1}) C_p f. \quad (18)$$

Время жизни примеси до ее удаления из атмосферы каплями воды *τ_p* определяется как

$$\tau_p \equiv (C_{II} + f C_p) / R_p. \quad (19)$$

После подстановки (16) в (15), а (15) в (18) выражение (19) примет вид

$$\tau_p = (1 + \chi / f + k_2 / k_1 n) \tau_{o,p} / (1 + k_2 \tau_{o,p}). \quad (20)$$

Уравнение (20) — это общее соотношение, описывающее время жизни примесного газа в атмосфере до момента его удаления каплями воды. Если параметры, входящие в (20), известны, то можно непосредственно провести необходимые вычисления.

Сами же измерения концентрации озона в облаках дают противоречивые результаты. Так, например, по данным [234] содержание озона в облаках при их пересечении убывает, но ненамного (3–4 млрд⁻¹). По данным наших измерений, в шлейфах наблюдается почти 100%-я гибель озона на аэрозольных частицах и значительная в облаках на каплях [235, 236]. Возможно, различия обусловлены применением различных средств измерения, на что обращалось внимание в [237]. Тогда озонметры, основанные на УФ-принципе измерения, завышают концентрацию O₃ за счет попадания в них частиц аэрозоля размером < 100 нм, которые не отсекаются входным фильтром.

Подводя итог этому разделу, отметим, что пока нет надежных оценок количества озона, удаляемого из тропосферы, по механизму взаимодействия газ–аэрозоль. Более того, до работы А. Pittcock [238] сток озона на атмосферном аэрозоле предполагался пренебрежимо малым.

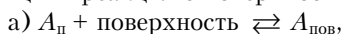
Тем не менее авторы [239] с помощью модели GOCART попытались оценить эффекты взаимодействия газ–аэрозоль. Ими показано, что аэрозоль уменьшает частоту фотолиза O₃ и образование O(¹D) на 5–20% в Северном полушарии и уничтожает от 10 до 40% HO₂, тем самым нарушая в тропосфере циклы HO_x. Поглощая NO₂ и NO₃, аэрозоль уменьшает на 10–20% содержание HNO₃, генерируемое при сжигании лесов. По расчетам [239] это приведет к уменьшению концентрации озона на 15–45 млрд⁻¹ над Индией в период лесных пожаров и на 5–9 млрд⁻¹ над Северной Европой в августе.

4. Осаждение озона и вымывание осадками

Помимо процессов взаимодействия газ–аэрозоль, которые происходят *in situ*, существует механизм удаления газов из тропосферы за счет вымывания

и «выметания» их осадками. Последний термин применим к осадкам в виде снега [233].

В [233] рассматривается и удаление газов из атмосферы частицами осадков при их оседании на подстилающую поверхность. Анализируются два варианта: адсорбция молекул газа A на поверхность частицы и реакция с поверхностью частицы:



Выражение для динамического равновесия имеет вид

$$k_{15}C_{\text{п}}nN(1-\theta) = (k_{-15} + k_{16})nN\theta, \quad (21)$$

где N – общее число центров адсорбции (как занятых, так и свободных) в расчете на одну частицу; θ – доля занятых центров; k_{15} и k_{-15} – коэффициенты скорости прямой и обратной реакций для случая «а», k_{16} – коэффициент скорости реакции для случая «б». Решая (21) относительно θ , получают

$$\theta = k_{15}C_{\text{п}} / (k_{-15} + k_{16} + k_{15}C_{\text{п}}). \quad (22)$$

Коэффициенты скорости реакций k_{15} и k_{-15} связаны друг с другом соотношением, которое выполняется для равновесного состояния

$$k_{15}/k_{-15} = \theta_{\text{рв}} / (1 - \theta_{\text{рв}}) C_{\text{п}}, \quad (23)$$

где $\theta_{\text{рв}}$ – доля занятых центров в равновесном состоянии.

Полная скорость удаления примесного газа осадками описывается выражением

$$R_{\text{п}} = (k_{15} + \tau_{\text{о.пов}}^{-1})nN\theta, \quad (24)$$

где $\tau_{\text{о.пов}}$ – время жизни газа в атмосфере до его удаления аэрозолем за счет осаждения на поверхность земли. Характерное время удаления примесного газа аэрозолем $\tau_{\text{пов}}$ определяется как

$$\tau_{\text{пов}} = (C_{\text{п}} + nN\theta)R_{\text{пов}}. \quad (25)$$

Комбинируя (21)–(25), получают окончательное выражение для величины $\tau_{\text{пов}}$:

$$\tau_{\text{пов}} = (1 + k_{16} / k_{15}nN + C_{\text{п}} / nN\theta_{\text{рв}}) / (k_{16} + \tau_{\text{о.пов}}^{-1}). \quad (26)$$

Соотношение (26) – это общее выражение для времени удаления газов аэрозолем. Оно аналогично уравнению (20) для удаления каплями воды, за исключением того, что вместо коэффициента k_2 вводится k_{16} , а вместо χ/f – отношение $C_{\text{п}}/nN\theta_{\text{рв}}$.

Однако проверки результатов работы [233] по экспериментальным данным пока обнаружить не удалось. Данные наших измерений [240] показали, что при прохождении фронтов с осадками через пункт измерений концентрация озона уменьшается в среднем на 30%. При этом нами ранее зафиксирован факт, что фотохимическое равновесие восстанавливается уже через сутки после прохождения фронта [241].

Одним из основных стоковых механизмов озона из тропосферы является его взаимодействие с подстилающей поверхностью и элементами зданий и растений, на ней расположенных. На практике для количественной характеристики стока озона на подстилающую поверхность используется скорость его осаждения в виде [242–244]:

$$V_{\text{O}_3}(z) = F / \text{O}_3(z). \quad (27)$$

Здесь F – поток озона к поверхности, определяемый по градиентной методике или методом вихревой корреляции (eddy correlation):

$$F = (\text{O}_{31} - \text{O}_{32}) \int_{z_1}^{z_2} k(z)^{-1} dz, \quad (28)$$

где $k(z)$ – коэффициент турбулентной диффузии на высоте z ; O_3 – концентрация озона.

Многочисленные измерения скорости осаждения озона показали, что она в первую очередь зависит от характера подстилающей поверхности. Такие данные собраны в таблице, из которой следует, что скорость сухого осаждения озона на подстилающую поверхность может изменяться на 2 порядка: от 0,01 см/с на воду озера до 1,00 см/с на влажный грунт. Исключение составляют данные [257], но здесь свой вклад, по-видимому, внес тропический ливень.

Скорость осаждения озона на различные виды поверхности

Ссылка	[245]			[246]			[247]	[248]		[249]
	снег	море	дистилат	снег	озеро	грунт, покрытый водой	влажный грунт	Растительность в среднем		
Тип поверхности	снег	море	дистилат	снег	озеро	грунт, покрытый водой	влажный грунт	день	ночь	пшеница
Скорость осаждения, см/с	0,02	0,04	0,02	0,03	0,01	0,10	1,00	0,58	0,59	0,50
Ссылка	[250]	[251]	[252]	[253]	[254]	[255]	[256]	[257]	[258]	
Тип поверхности	виноградник	трава	пастбище	трава	трава	лес	море	лес при тропическом ливне	тропический лес	
Скорость осаждения, см/с	0,50	0,10–1,00	0,60	0,2–0,4	0,6	0,79	0,01–0,08	2,30	0,12–0,65	

Помимо характера подстилающей почвы, на скорость осаждения озона влияют также влажность и температура воздуха, скорость ветра, приток солнечной радиации [259]. Все это приводит к тому, что скорость седиментации имеет хорошо выраженный суточный ход с максимумом в первой половине дня и минимумом ночью [260–263], а также выраженный годовой ход с максимумом в теплое время года и минимумом в холодное [264, 265].

Мы не приводим здесь оценку седиментации озона, так как она уже приводилась ранее в [1].

Заключение

Рассмотренные в статье механизмы деструкции озона в тропосфере не равны по своей значимости, а некоторые из них не имеют более или менее надежных оценок. Опираясь же на оценки баланса, которые собраны в [1], эти механизмы по значимости можно распределить следующим образом. Наиболее мощным стоком является взаимодействие озона с газовыми компонентами воздуха, особенно с органическими. Вторым по вкладу в общую гибель тропосферного озона следует считать его сток на подстилающую поверхность. Крайне важно дать надежную оценку удаления озона из тропосферы за счет его взаимодействия с атмосферным аэрозолем.

Работа выполнена при поддержке программы № 16 Президиума РАН, грантов РФФИ № 07-05-00645, 08-05-92499, 09-05-10020, госконтракта Роснауки РФ 05.218.11.7153.

- Белан Б.Д. Тропосферный озон. 3. Содержание озона в тропосфере. Механизмы и факторы, его определяющие // Оптика атмосфер. и океана. 2008. Т. 21. № 7. С. 600–618.
- Белан Б.Д., Складнева Т.К. Тропосферный озон. 4. Фотохимическое образование тропосферного озона: роль солнечной радиации // Оптика атмосфер. и океана. 2008. Т. 21. № 10. С. 858–868.
- Белан Б.Д. Тропосферный озон. 5. Газы — предшественники озона // Оптика атмосфер. и океана. 2009. Т. 22. № 3. С. 230–268.
- Белан Б.Д. Тропосферный озон. 6. Компоненты озоновых циклов // Оптика атмосфер. и океана. 2009. Т. 22. № 4. С. 358–380.
- Белан Б.Д. Тропосферный озон. 1. Свойства и роль в природных и техногенных процессах // Оптика атмосфер. и океана. 2008. Т. 21. № 4. С. 299–322.
- Moortgat G.K. Photochemical processes in the atmosphere // Proc. of the NATO Advanced Research Workshop on Global Atmospheric Change and its Impact on Regional Air Quality. Irkutsk, RF. 2001. P. 115–120.
- Ehhalt D.H. Photooxidation of trace gases in the troposphere // Phys. Chem. Chem. Phys. 1999. V. 1. N 24. P. 5401–5408.
- Crutzen P.J., Zimmermann P.H. The changing photochemistry of the troposphere // Tellus. 1991. V. 43. N 4. P. 136–151.
- Ehhalt D.H. On the photochemical oxidation of natural trace gases and man-made pollutants in the troposphere // Sci. Total Environ. 1994. V. 144. N 1. P. 1–15.
- Levy H.II. Normal atmosphere: Large radical and formaldehyde concentrations predicted // Science. 1971. V. 173. N 3992. P. 141–143.
- Moortgat G.K., Warneck P. Relative O (¹D) quantum yields in the near UV photolysis of ozone at 298 K // Z. Naturforsch. 1975. V. 30a. P. 835–844.
- Brock J.C., Watson R.T. Ozone photolysis: laser flash photolysis of ozone: O (¹D) quantum yields in the fall-off region 297–325 nm // Chem. Phys. 1980. V. 46. N 3. P. 477–484.
- Ball S.M., Hancock G., Martin S.E., Pinot de Moira J.C. A direct measurement of the O (¹D) quantum yields from the photodissociation of ozone between 300 and 328 nm // Chem. Phys. Lett. 1997. V. 264. N 5. P. 531–538.
- Bauer D.L., D' Ottone L., Hynes A.J. O¹D quantum yields from O₃ photolysis in the near UV region between 305 and 375 nm // Phys. Chem. Chem. Phys. 2000. V. 2. N 7. P. 1421–1424.
- Пищецкий С.Я., Дмитриев М.Т. Радиационные физико-химические процессы в воздушной среде. М.: Атомиздат, 1978. 184 с.
- Лунин В.В., Попович М.П., Ткаченко С.Н. Физическая химия озона. М.: Изд-во МГУ, 1998. 480 с.
- Stockwell W.R., Kirchner F., Kuhn M. A new mechanism for regional atmospheric chemistry modeling // J. Geophys. Res. D. 1997. V. 102. N 22. P. 25847–25879.
- Marston G. Atmospheric Chemistry // Ann. Repts. Progr. Chem. C. 1999. V. 95. P. 235–276.
- Kley D., Kleinmann M., Sanderman H., Krupa S. Photochemical oxidants: state of the Science // Environ. Pollut. 1999. V. 100. N 1–3. P. 19–42.
- Dodge M.C. Chemical oxidant mechanisms for air quality modeling: critical review // Atmos. Environ. 2000. V. 34. N 12–14. P. 2103–2130.
- Atkinson R. Gas-phase tropospheric chemistry of organic compounds. A review // Atmos. Environ. 1990. V. 24a. N 1. P. 1–41.
- Пененко В.В., Скубневская Г.И. Математическое моделирование в задачах химии атмосферы // Успехи химии. 1990. Т. 59. Вып. 11. С. 1757–1776.
- Erickson R.E., Yates L.M., Clark R.L., McEwen D. The reaction of sulfur dioxide with ozone in water and its possible atmospheric significance // Atmos. Environ. 1977. V. 11. N 9. P. 813–817.
- Danbendieck R.L., Calvert J.G. A study of the N₂O₅–SO₂–O₃ reaction system // Environ. Lett. 1975. V. 8. N 1. P. 103–116.
- Cox R.A. The photolysis of nitrous acid in the presence of carbon monoxide and sulfur dioxide // J. Photochem. 1979. V. 3. N 2. P. 291–304.
- Копьева Л.Г., Сирота В.Г., Хворостовский С.Н., Челибанов В.П. О возможности окисления двуокиси серы озоном // Ж. прикл. химии. 1995. Т. 38. № 10. С. 2347–2349.
- Hales J.M., Wilkes J.O., York J.L. The rate of reaction between dilute hydrogen sulfide and ozone in air // Atmos. Environ. 1969. V. 3. N 6. P. 657–667.
- Du L., Xu Y., Ge M., Jia L. Rate constant for the reaction of ozone with diethyl sulfide // Atmos. Environ. 2007. V. 41. N 35. P. 7434–7439.
- Von Glasow R., von Kuhlmann R., Lawrence M.G., Platt U., Crutzen P.J. Impact of reactive bromine chemistry in the troposphere // Atmos. Chem. Phys. 2004. V. 4. N 11–12. P. 2481–2497.
- Tas E., Peleg M., Pedersen D.U., Matveev V., Pour Biazar A., Luria M. Measurement-based modeling of bromine chemistry in the boundary layer: 1. Bromine chemistry at the Dead Sea // Atmos. Chem. Phys. 2006. V. 6. N 12. P. 5589–5604.
- Lehrer E., Hönninger G., Platt U. A one dimensional model study of the mechanism of halogen liberation

- and vertical transport in the polar troposphere // Atmos. Chem. Phys. 2004. V. 4. N 11–12. P. 2427–2440.
32. *Pszenny A.A.P., Moldanova J., Keene W.C., Sander R., Maben J.R., Martinez M., Crutzen P.J., Perner D., Prinn R.G.* Halogen cycling and aerosol pH in the Hawaiian marine boundary layer // Atmos. Chem. Phys. 2004. V. 4. N 1. P. 147–168.
 33. *Barri L.A., Bottenheim J.M., Schnell R.C., Crutzen P.J., Rasmussen R.A.* Ozone destruction and photochemical reactions at polar sunrise in the lower Arctic atmosphere // Nature. 1988. V. 334. N 6178. P. 138–141.
 34. *Bottenheim J.M., Barri L.A., Atlas E., Heidt L.E., Hironi N., Rasmussen R.A., Shepson P.B.* Depletion of lower tropospheric ozone during Arctic spring: The Polar Sunrise Experiment // J. Geophys. Res. D. 1990. V. 95. N 11. P. 18555–18568.
 35. *Solberg S., Schmidbauer N., Semb A., Stordal F., Hov O.* Boundary-layer ozone depletion as seen in the Norwegian Arctic in spring // J. Atmos. Chem. 1996. V. 23. N 3. P. 301–332.
 36. *Wayne R.P., Poulet G., Biggs P., Burrows J.P., Cox R.A., Crutzen P.J., Haymann G.D., Jenkin M.E., Le Bras G., Moortgat G.K., Platt U., Schindler R.N.* Halogen oxides: radicals, sources and reservoirs in the laboratory and in the atmosphere // Atmos. Environ. 1995. V. 29. N 20. P. 2675–2884.
 37. *Toumi R.* BrO as a sink for demethylsulphide in the marine atmosphere // Geophys. Res. Lett. 1994. V. 21. N 2. P. 117–120.
 38. *Stutz J., Hebestreit K., Alicke B., Platt U.* Chemistry of halogen oxides in the troposphere: comparison of model calculations with recent field data // J. Atmos. Chem. 1999. V. 34. N 1. P. 65–85.
 39. *Tas E., Peleg M., Pedersen D.U., Matveev V., Bissar A.P., Luria M.* Measurement-based modeling of bromine chemistry in the Dead Sea boundary layer. Part 2: The influence of NO₂ on bromine chemistry at mid-latitude areas // Atmos. Chem. Phys. 2008. V. 8. N 16. P. 4811–4821.
 40. *Atkinson R., Baulch D.L., Cox R.A., Crowley J.N., Hampson R.F., Hynes R.G., Jenkin M.E., Rossi M.J., Troe J., Wallington T.J.* Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry: Volume IV – gas phase reactions of organic halogen species // Atmos. Chem. Phys. 2008. V. 8. N 15. P. 4141–4496.
 41. *Platt U., Moortgat G.K.* Heterogeneous and homogeneous chemistry of reactive halogen compounds in the lower troposphere // J. Atmos. Chem. 1999. V. 34. N 1. P. 1–8.
 42. *Von Glasow R.* Recent developments in the tropospheric halogen chemistry // IGACTivities Newslett. 2008. N 39. P. 2–10.
 43. *Wurl O., Obbard J.P.* Organochlorine compounds in the marine atmosphere of Singapore // Atmos. Environ. 2005. V. 39. N 38. P. 7207–7216.
 44. *Swanson A.L., Blake N.J., Dibb J.E., Albert M.R., Bloke D.R., Sherwood Rowland F.* Photochemically induced production of CH₃Br, CH₃I, C₂H₅I, ethane, and propene within surface snow at Summit, Greenland // Atmos. Environ. 2002. V. 36. N 15–16. P. 2671–2682.
 45. *Carpenter L.J., Hebestreit K., Platt U., Liss P.S.* Coastal zone production of IO precursors: a 2-dimensional study // Atmos. Chem. Phys. 2001. V. 1. N 1. P. 9–18.
 46. *Bassford M.R., Nickless G., Simmonds P.G., Lewis A.C., Pilling M.J., Evans M.J.* The concurrent observation of methyl iodide and demethyl sulphide in marine air; implication for sources of atmospheric methyl iodide // Atmos. Environ. 1999. V. 33. N 15. P. 2373–2383.
 47. *Wingenter O.W., Sive B.C., Blake N.J., Blake D.R., Sherwood Rowland F.* Atomic chlorine concentrations derived from ethane and hydroxyl measurements over the equatorial Pacific Ocean: Implication for dimethyl sulfide and bromine monoxide // J. Geophys. Res. 2005. V. 110. D20308. doi: 10.1029/2005JD005875.
 48. *Keil A.D., Shepson P.B.* Chlorine and bromine atom ratios in the springtime Arctic troposphere as determined from measurements of halogenated volatile organic compounds // J. Geophys. Res. 2006. V. 111. D17303. doi: 10.1029/2006JD007119.
 49. *Finley B.D., Saltzman E.S.* Observations of Cl₂, Br₂, and I₂ in coastal marine air // J. Geophys. Res. 2008. V. 113. D21301. doi: 10.1029/2008JD010269.
 50. *Frieß U., Hollwedel J., König-Langlo G., Wagner T., Platt U.* Dynamics and chemistry of tropospheric bromine explosion event in the Arctic coastal region // J. Geophys. Res. 2004. V. 109. D06305. doi: 10.1029/2003JD004133.
 51. *Исидоров В.А.* Органическая химия атмосферы. Л.: Химия, 1985. 264 с.
 52. *Исидоров В.А., Кондратьев К.Я.* Биогенные выбросы малых газовых компонентов в атмосферу на поверхности суши. // Экол. химия. 2001. Т. 10. №1. С. 1–20.
 53. *Impey G.A., Mihele C.M., Anlauf K.G., Barrie L.A., Hastie D.R., Shepson P.B.* Measurements of photolyzable halogen compounds and bromine radicals during the Polar Sunrise Experiment 1997 // J. Atmos. Chem. 1999. V. 34. N 1. P. 21–37.
 54. *Tas E., Peleg M., Matveev V., Zingler J., Luria M.* Frequency and extend of bromine oxide formation over the Dead Sea // J. Geophys. Res. 2005. V. 110. D11304. doi: 10.1029/2004JD005665.
 55. *Bobrowski N.R., von Glasow R., Aiuppa A., Inguaggiato S., Lauban I., Ibrahim O.W., Platt U.* Reactive halogen chemistry in volcanic plumes // J. Geophys. Res. 2007. V. 112. D06311. doi: 10.1029/2006JD007206.
 56. *Aiuppa A., Federico C., Franco A., Gurrieri S., Inguaggiato S., Liuzzo M., Mc Gonigle A.J.S., Valenza M.* Emission of bromine and iodine from Mount Etna volcano // Geochem. Geophys. Geosyst. 2005. V. 6. Q08008. doi: 10.1029/2005GC000965.
 57. *Saiz-Lopez A., Shillito J.A., Coe H., Plane J.M.C.* Measurements and modeling of I₂, IO, OIO, BrO and NO₃ in the mid-latitude marine boundary layer // Atmos. Chem. Phys. 2006. V. 6. N 6. P. 1513–1528.
 58. *Saiz-Lopez A., Plane J.M.C., Mahajan A.S., Anderson P.S., Bauguitte S.J.-B., Jones A.E., Roscoe H.K., Salmon R.A., Bloss W.J., Lee J.D., Heard D.E.* On the vertical distribution of boundary layer halogens over coastal Antarctica: implications for O₃, HO_x, NO_x and Hg lifetime // Atmos. Chem. Phys. 2008. V. 8. N 4. P. 887–900.
 59. *Gebhardt S., Colomb A., Hofmann R., Williams J., Lelieveld J.* Halogenated organic species over the tropical South American rainforest // Atmos. Chem. Phys. 2008. V. 8. N 12. P. 3185–3197.
 60. *Platt U., Allan W., Lowe D.* Hemispheric average Cl atom concentration from ¹³C/¹²C ratios in the atmosphere methane // Atmos. Chem. Phys. 2004. V. 4. N 9–10. P. 2393–2399.
 61. *Lary D.J.* Halogenes and the chemistry of the free troposphere // Atmos. Chem. Phys. 2005. V. 5. N 1. P. 227–237.

62. Niki H., Jarwood G., Peng N. Fourier transform infrared spectroscopic studies of atmospheric reactions: Halogen (Cl, Br) atom initiated oxidation of acetylene and ethylene // *Pollut. Atmos.* 1993. V. 35. Num. spec. P. 121–146.
63. Tanaka P.L., Allen D.T., Mullins C.B. An environmental chamber investigation of chlorine-enhanced ozone formation in Houston, Texas // *J. Geophys. Res.* 2003. V. 108. D18.4576. doi: 10.1029/2002JD003314.
64. Cuevas C.A., Notario A., Martinez E., Albaladejo J. Temperature-dependence study of the gas-phase reactions of atmospheric Cl atoms with a series of aliphatic aldehydes // *Atmos. Environ.* 2006. V. 40. N 21. P. 3845–3854.
65. Rodriguez D., Rodriguez A., Notario A., Aranda A., Diaz-de-Mera Y., Martinez E. Kinetic study of the gas-phase reaction of atomic chlorine with a series of aldehydes // *Atmos. Chem. Phys.* 2005. V. 5. N 12. P. 3433–3440.
66. Albaladejo J., Notario A., Cuevas C.A., Jemenez E., Cabanas B., Martinez E. Gas-phase chemistry of atmospheric Cl atoms: a PLP-RF kinetic study with a series of ketones // *Atmos. Environ.* 2003. V. 37. N 4. P. 455–463.
67. Calvert J.G., Lindberg S.L. Mechanisms of mercury removal by O₃ and OH in the atmosphere // *Atmos. Environ.* 2005. V. 39. N 18. P. 3355–3367.
68. Schroeder W.H., Anlauf K.G. Arctic springtime depletion of mercury // *Nature*. 1998. V. 394. N 6691. P. 331–332.
69. Коноплёв А.В., Панкратов Ф.Ф., Рычков А.М. Уменьшение концентрации ртути в атмосфере Российской Арктики весной // *Метеорол. и гидрол.* 2005. № 9. С. 50–54.
70. Разумовский С.Д., Зайков Г.Е. Озон и его реакции с органическими соединениями (кинетика и механика). М.: Наука, 1974. 322 с.
71. Кондратьев В.Н. Константы скорости газозафазных реакций: Справочник. М.: Наука, 1970. 352 с.
72. Atkinson R. Kinetics of the gas-phase reactions of OH radical with alkanes and cycloalkanes // *Atmos. Chem. Phys.* 2003. V. 3. N 6. P. 2233–2307.
73. Atkinson R., Baulch D.L., Cok R.A., Crowley J.N., Hampson R.F., Hynes R.G., Jenkin M.E., Rossi M.J., Troe J. Evaluated kinetic and Photochemical data for atmospheric chemistry; Volume I – gas phase reactions O_x, HO_x, NO_x and SO_x species // *Atmos. Chem. Phys.* 2004. V. 4. N 6. P. 1461–1738.
74. Atkinson R., Baulch D.L., Cok R.A., Crowley J.N., Hampson R.F., Hynes R.G., Jenkin M.E., Rossi M.J., Troe J. Evaluated kinetic and Photochemical data for atmospheric chemistry; Volume II – gas phase reactions of organic species // *Atmos. Chem. Phys.* 2006. V. 6. N 11. P. 3625–4055.
75. Atkinson R., Baulch D.L., Cok R.A., Crowley J.N., Hampson R.F., Hynes R.G., Jenkin M.E., Rossi M.J., Troe J. Evaluated kinetic and Photochemical data for atmospheric chemistry; Volume III – reactions of inorganic halogenes // *Atmos. Chem. Phys.* 2007. V. 7. N 4. P. 981–1191.
76. Altshuller A.P. Measurement of the products of atmospheric photochemical reactions in laboratory studies and in ambient air-relationships between ozone and other products // *Atmos. Environ.* 1983. V. 17. N 12. P. 2383–2427.
77. Altshuller A.P. Estimating product yields of carbon-containing products from the atmospheric photooxidation of ambient air alkenes // *J. Atmos. Chem.* 1991. V. 13. N 2. P. 131–154.
78. Seinfeld J.H., Pandis S.N. Atmospheric chemistry and physics: from air pollution to climate change. N.Y.: Wiley and sons, 1998. 1327 p.
79. Fuzzi S., Andreae M.O., Huebert B.J., Kulmala M., Bond T.C., Boy M., Doherty S.J., Guenther A., Kanakidou M., Kawamura K., Kerminen V.-M., Lohmann U., Russell L.M., Pöschl U. Critical assessment of the current state of scientific knowledge, terminology, and research needs concerning the role organic aerosol in the atmosphere, climate, and global change // *Atmos. Chem. Phys.* 2006. V. 6. N 7. P. 2017–2038.
80. Zahardis J., Petrucci G.A. The oleic acid-ozone heterogeneous reaction system: products, kinetics, secondary chemistry, and atmospheric implications of a model system-a review // *Atmos. Chem. Phys.* 2007. V. 7. N 5. P. 1237–1274.
81. Shrivastava M.K., Subramanian R., Rogge W.F., Robinson A.L. Sources of organic aerosol: Positive matrix factorization of molecular marker data and comparison of results from different source apportionment models // *Atmos. Environ.* 2007. V. 41. N 40. P. 9353–9369.
82. Henze D.K., Seinfeld J.H., Ng N.L., Kroll J.H., Fu T.-M., Jacob D.J., Heald C.L. Global modeling of secondary organic aerosol formation from aromatic hydrocarbons: high-vs. low-yield pathways // *Atmos. Chem. Phys.* 2008. V. 8. N 9. P. 2405–2421.
83. Donahue N.M., Robinson A.L., Pandis S.N. Atmospheric organic particulate matter: From smoke to secondary organic aerosol // *Atmos. Environ.* 2009. V. 43. N 1. P. 94–106.
84. Исудоров В.А. Органическая химия атмосферы. СПб.: Химиздат, 2001. 352 с.
85. Arlander D.W., Cronn D.R., Farmer J.C., Menzia F.A., Westborg H.H. Gaseous oxygenated hydrocarbons in the remote marine troposphere // *J. Geophys. Res.* D. 1990. V. 95. N 10. P. 16391–16403.
86. Jenkin M.E., Shallcross D.E., Harvey J.N. Development and application of a possible mechanism for the generation of cis-pinic acid from ozonolysis of α - and β -pinene // *Atmos. Environ.* 2000. V. 34. N 18. P. 2837–2850.
87. Winterhalter R., Van Dingenen R., Larsen B.R., Jensen B.R., Hjorth J. LC-MS analysis of aerosol particles from the oxidation of α -pinene and OH-radicals // *Atmos. Chem. Phys. Discuss.* 2003. V. 3. N 1. P. 1–39.
88. Mowvier G. Chemie atmosferique formation des photooxydants (ozone, aldehydes, peroxydes...) // *Pollut. Atmos.* 1990. V. 32. N 128. P. 414–416.
89. Zhang S.H., Shaw M., Seinfeld J.H., Flagen R.C. Photochemical aerosol formation from α -Pinene and β -Pinene // *J. Geophys. Res.* D. 1992. V. 97. N 18. P. 20717–20729.
90. Hakola H., Arey J., Aschmann S.M., Atkinson R. Product formation from the gas-phase reactions of OH radicals and O₃ with a series of monoterpenes // *J. Atmos. Chem.* 1994. V. 18. N 1. P. 75–102.
91. Grosjean E., Williams II E.L., Grosjean D. Atmospheric chemistry of acrolein // *Sci. Total Environ.* 1994. V. 153. N 3. P. 195–202.
92. Fruekilde P., Hjorth J., Jensen N.R., Kotzias D., Larsen B. Ozonolysis at vegetation surfaces: a source of acetone, 4-oxopentanal, 6-methyl-5-hepten-2-one, and geranyl acetone in the troposphere // *Atmos. Environ.* 1998. V. 32. N 11. P. 1893–1902.
93. Calogirou A., Larsen B.R., Kotzias D. Gas-phase terpene oxidation products: a review // *Atmos. Environ.* 1999. V. 33. N 9. P. 1423–1439.

94. Kelly N.A., Chang T.Y. An experimental investigation of incremental reactivities of volatile organic compounds // *Atmos. Environ.* 1999. V. 33. N 13. P. 2101–2110.
95. Winterhalte R., Neeb P., Grossmann D., Koloff A., Horie O., Mourgat G. Product and mechanism of the gas phase reaction of ozone with β -pinene // *J. Atmos. Chem.* 2000. V. 35. N 2. P. 165–197.
96. Еланский Н.Ф., Арабов А.Я., Ольшанский Д.И., Вайсфлог Л., Манц М., Потт П., Шуурманн Г., Путц Э. Окисление летучих органических соединений и образование трихлоруксусной кислоты в атмосфере над Европейской территорией России // Докл. РАН. 2000. Т. 371. № 1. С. 109–113.
97. Fick J., Pommer L., Andersson B., Nilsson C. A Study of the gas-phase ozonolysis of terpenes: the impact of radical formed during the reaction // *Atmos. Environ.* 2002. V. 36. N 20. P. 3299–3308.
98. Jaoui M., Leungakul S., Kamens R.M. Gas and particle products distribution from the reaction of β -caryophyllen with ozone // *J. Atmos. Chem.* 2003. V. 45. N 3. P. 261–287.
99. Nunes F.M.N., Veloso M.C.C., de Pereira P.A., de Andrade J.B. Gas-phase ozonolysis of the monoterpene (S)-(+)-carvone, (R)-(–)-carvone, (–)-carveol, geraniol and citral // *Atmos. Environ.* 2005. V. 39. N 40. P. 7715–7730.
100. Hamilton J.F., Lewis A.C., Reynolds J.C., Carpenter L.J., Lubben A. Investigating the composition of organic aerosol resulting from cyclohexene ozonolysis: low molecular weight and heterogeneous reaction products // *Atmos. Chem. Phys.* 2006. V. 6. N 12. P. 4973–4984.
101. Capouet M., Müller J.-F. A group contribution method for estimating the vapour pressures of α -pinene oxidation products // *Atmos. Chem. Phys.* 2006. V. 6. N 6. P. 1455–1467.
102. Lee A., Goldstein A.H., Keywood M.D., Gao S., Varutbangkul V., Bahreine R., Ng N.L., Flagan R.C., Seinfeld J.H. Gas-phase products and secondary aerosol yields from the ozonolysis of ten different terpenes // *J. Geophys. Res.* 2006. V. 111. D07302. doi: 10.1029/2005JD006437.
103. Forester C.D., Ham J.E., Wells J.R. β -Ionone reactions with ozone and OH radical: Rate constant and gas-phase products // *Atmos. Environ.* 2007. V. 41. N 38. P. 8758–8771.
104. Harrison J.C., Ham J.E., Wells J.R. Citronellal reactions with ozone and OH radical: Rate constant and gas-phase products detected using PFBHA derivatization // *Atmos. Environ.* 2007. V. 41. N 21. P. 4482–4491.
105. Nojgaard J.K., Norgaard A.W., Wolkoff P. On-line analysis of secondary ozonides from cyclohexane and α -limonene ozonolysis using atmospheric sampling townsend discharge ionization mass spectrometry // *Atmos. Environ.* 2007. V. 41. N 37. P. 8345–8354.
106. Norgaard A.W., Nojgaard J.K., Larsen K., Sporing S., Wilkins C.K., Clausen P.A., Wolkoff P. Secondary limonene endo-ozonide: A major product from gas-phase ozonolysis of R-(+)-limonene at ambient temperature // *Atmos. Environ.* 2006. V. 40. N 19. P. 3460–3466.
107. Müller L., Reining M.-C., Warnke J., Hoffmann Th. Unambiguous identification of esters as oligomers in secondary organic aerosol formed from cyclohexene and cyclohexene α -pinene ozonolysis // *Atmos. Chem. Phys.* 2008. V. 8. N 5. P. 1423–1433.
108. Inuma Y., Böge O., Gnauk T., Herrmann H. Aerosol-chamber study of the α -pinene/O₃ reactions: influence of particle acidity on aerosol yields and products // *Atmos. Environ.* 2004. V. 38. N 5. P. 761–773.
109. Marcolli C., Canagaratna M.R., Worsnop D.R., Bahreini R., de Gouw J.A., Warneke C., Coldan P.D., Kuster W.C., Williams E.J., Lerner B.M., Roberts J.M., Meagher J.F., Fehsenfeld F.C., Marchewka M., Bertman S.B., Middlebrook A.M. Cluster analysis of the organic peaks in bulk mass spectra obtained during the 2002 New England Air Quality Study with an aerodyne aerosol mass spectrometer // *Atmos. Chem. Phys.* 2006. V. 6. N 12. P. 5649–5666.
110. Camredon M., Aumont B., Lee-Taylor J., Madronich S. The SOA/VOC/NO_x system: an explicit model of secondary organic aerosol formation // *Atmos. Chem. Phys.* 2007. V. 7. N 21. P. 5599–5610.
111. Kroll J.H., Ng N.L., Murphy S.M., Varutbangkul V., Flagan R.C., Seinfeld J.H. Chamber studies of secondary organic aerosol growth by reactive uptake of simple carbonyl compounds // *J. Geophys. Res.* 2005. V. 110. D23207. doi: 10.1029/2005JD006004.
112. Saxena P., Hildemann L.M. Water-soluble organic in the atmospheric particles: A critical review of the literature and application of the thermodynamics to identify candidate compounds // *Atmos. Chem.* 1996. V. 24. N 1. P. 57–109.
113. Kadowaki S. Characterization of Carbonaceous aerosols in the Nagoya Urban area. Behavior and origin of particulate *n*-alkanes // *Environ. Sci. Technol.* 1994. V. 28. N 1. P. 129–135.
114. Fraser M.P., Yue Z.W., Tropp R.J., Kohl S.D., Chow J.C. Molecular composition of organic fine particulate matter in Houston, TX // *Atmos. Environ.* 2002. V. 36. N 38. P. 5751–5758.
115. Myhre C.E.L., Nielsen C.J. Optical properties in the UV and visible spectral region of organic acids relevant to troposphere aerosols // *Atmos. Chem. Phys.* 2004. V. 4. N 7. P. 1759–1769.
116. Nortcross A.L., Jang M. Heterogeneous SOA yield from ozonolysis of monoterpenes in the presence of inorganic acid // *Atmos. Environ.* 2007. V. 41. N 7. P. 1483–1493.
117. Montzka S.A., Trainer M., Goldan P.D., Kuster W.C., Fehsenfeld F.C. Isoprene and its oxidation products, methyl vinyl ketone and methacrolein, in the rural troposphere // *J. Geophys. Res.* 1993. V. 98. N 1. P. 1101–1111.
118. Martin R.S., Westberg H., Allwine E., Ashman L., Farmer J.C., Lamb B. Measurement of isoprene and its atmospheric oxidation products in the Central Pennsylvania deciduous forest // *J. Atmos. Chem.* 1991. V. 13. N 1. P. 1–32.
119. Angove D.E. The characterization of secondary organic aerosol formed during the photodecomposition of 1,3-butadiene in air containing nitric oxide // *Atmos. Environ.* 2006. V. 40. N 24. P. 4597–4607.
120. Sadezky A., Winterhalter A., Kanawaty B., Römpf A., Spengler B., Mellouki A., Le Bras G., Chaimbault P., Moortgat G.K. Oligomer formation during gas-phase ozonolysis of small alkenes and enol ethers: new evidence for central role of the Criegee Intermediate as oligomer chain unit // *Atmos. Chem. Phys.* 2008. V. 8. N 10. P. 2667–2699.
121. Pinto D.M., Tiiva P., Miettinen P., Joutsensaari J., Kokkola H., Nerg A.-M., Laaksonen A., Holopainen J.K. The effects of increasing atmospheric ozone on biogenic monoterpene profiles and the formation of secondary aerosols // *Atmos. Environ.* 2007. V. 41. N 23. P. 4877–4887.
122. Holzinger R., Millet D.B., Williams B., Lee A., Kreisberg N., Hering S.V., Jimenez J., Allan J.D.,

- Worsnop D.R., Goldstein A.H. Emission, oxidation, and secondary organic aerosol formation of volatile organic compounds as observed at Chebogue Point, Nova Scotia // *J. Geophys. Res.* 2007. V. 112. D10S24. doi: 10.1029/2006JD007599.
123. Barthelmie B.J., Pryor S.C. A model mechanism to describe oxidation of monoterpenes leading to secondary organic aerosol. 1. α -Pinene and β -pinene // *J. Geophys. Res.* D. 1999. V. 104. N 9. P. 23657–23669.
124. Alfarra M.R., Paulsen D., Gysel M., Garforth A.A., Dommen J., Prevot A.S.H., Worsnop D.R., Baltensperger U., Coe H. A mass spectrometric study of secondary organic aerosols formed from the photooxidation of anthropogenic and biogenic precursors in a reaction chamber // *Atmos. Chem. Phys.* 2006. V. 6. N 12. P. 5279–5293.
125. Cocker D. III., Clegg S.L., Flagan R.C., Seinfeld J.H. The effect of water on gas-particle partitioning of secondary organic aerosol. Part.1: α -pinene/ozone system // *Atmos. Environ.* 2001. V. 35. N 35. P. 6049–6072.
126. Colin D.O. Biogenic coastal aerosol production and its influence on aerosol radiative properties // *J. Geophys. Res.* D. 2001. V. 106. N 2. P. 1545–1549.
127. Jenkin M.E. Modelling the formation and composition of secondary organic aerosol from α - and β -pinene ozonolysis using MCM v3 // *Atmos. Chem. Phys.* 2004. V. 4. N 7. P. 1741–1757.
128. Berndt T., Böge O., Stratmann F. Gas-phase ozonolysis of α -pinene: gaseous product and particle formation // *Atmos. Environ.* 2003. V. 37. N 28. P. 3933–3945.
129. Hoffmann T. Atmospheric chemistry of biogenic hydrocarbons: The contribution of vegetation to secondary organic aerosols // *EUROTRAC Newslett.* 1999. N 21. P. 12–21.
130. Kis V.K., Posfai M., Labar J.L. Nanostructure of atmospheric soot particles // *Atmos. Environ.* 2006. V. 40. N 29. P. 5533–5542.
131. Tammet M. Size and mobility of nanometer particles clusters and ions // *J. Aerosol. Sci.* 1995. V. 26. N 3. P. 459–475.
132. Winkler P.M., Vrtala A., Wagner P.E. Condensation particle counting below 2 nm seed particle diameter and the transition from heterogeneous to homogeneous nucleation // *Atmos. Res.* 2008. V. 90. N 2–4. P. 125–131.
133. Anttila T., Kerminen V.-M., Kulmala M., Laaksonen A., O'Dowd C.D. Modelling the formation of organic particles in the atmosphere // *Atmos. Chem. Phys.* 2004. V. 4. N 4. P. 1071–1083.
134. Boy M., Hellmuth O., Korhonen H., Nillsson E.D., Re Velle D., Turnipseed A., Arhold F., Kulmala M. MALTE-model to predict new aerosol formation in the lower troposphere // *Atmos. Chem. Phys.* 2006. V. 6. N 12. P. 4499–4517.
135. Yu F., Turco R. Case studies of particle formation events observed in boreal forests: implications for nucleation mechanisms // *Atmos. Chem. Phys.* 2008. V. 8. N 20. P. 6085–6102.
136. Zhang R. Organic acids in the new particle formation; acid-catalyzed reactions of carbonyls. Helsinki, Report series in aerosol science. 2008. N 80. P. 84–89.
137. Hartz K.E.H., Rosenorn T., Raymond T.M., Bilde M., Donahue N.M., Pandis S.N. Cloud condensation nuclei activation of monoterpene and sesquiterpene secondary organic aerosol // *J. Geophys. Res.* 2005. V. 110. D14208. doi: 10.1029/2004JD005754.
138. Jonsson A.M., Hallquist M., Sathoff H. Volatility of secondary organic aerosols from the ozone initiated oxidation of α -pinene and limonene // *J. Aerosol. Sci.* 2007. V. 38. N 8. P. 843–852.
139. Bonn B., Moortgat G.K. New particle formation during α - and β -pinene oxidation by O₃, OH and NO₃ and the influence: particle size distribution studies // *Atmos. Chem. Phys.* 2002. V. 2. N 3. P. 183–196.
140. Jaoui M., Sexton K.G., Kamens R.M. Reaction of α -cedrene with ozone, mechanism, gas and particulate products distribution // *Atmos. Environ.* 2004. V. 38. N 17. P. 2709–2725.
141. Nojgaard J.K., Bilde M., Stenby C., Nielsen O.J., Wolkoff P. The effect of nitrogen dioxide on particle formation during ozonolysis of two abundant monoterpenes indoors // *Atmos. Environ.* 2006. V. 40. N 6. P. 1030–1042.
142. Bonn B., Schutster G., Moortgat G.K. Study of the initiation of secondary organic aerosol formation and its dependence on the concentration of water vapour // *EUROTRAC-2. CMD Annual Report 2000.* Munich. ISS. 2001. P. 160–163.
143. Varutbangkul V., Brechtel F.J., Bahreini R., Ng N.L., Keywood M.D., Kroll J.H., Flagan R.C., Seinfeld J.H., Lee A., Goldstein A.H. Hygroscopicity of secondary organic aerosols formed by oxidation of cycloalkanes, monoterpenes, sesquiterpenes, and related compounds // *Atmos. Chem. Phys.* 2006. V. 6. N 9. P. 2367–2388.
144. Vakeva M., Kulmala M., Stratmann F., Hameri K. Field measurements of hygroscopic properties and state of mixing of nucleation mode particles // *Atmos. Chem. Phys.* 2002. V. 2. N 1. P. 55–66.
145. Kaku K.C., Hegg D.A., Covert D.S., Santarpia J.L., Jonsson H., Buzorius G., Collins D.R. Organic in the Northeastern Pacific and their impact on aerosol hygroscopicity in the subsaturated and supersaturated regimes // *Atmos. Chem. Phys.* 2006. V. 6. N 12. P. 4101–4115.
146. Mochida M., Kuwata M., Miyakawa T., Takegawa N., Kawamura K., Kondo Y. Relationship between hygroscopicity and cloud condensation nucleus activity for urban aerosols in Tokyo // *J. Geophys. Res.* 2006. V. 111. D23204. doi: 10.1029/2005JD006980.
147. Timonen H., Saarikoski S., Tolonen-Kivimäki O., Aurela M., Saarnio K., Petaja T., Aalto P.P., Kulmala M., Pakkanen T., Hillamo R. Size distributions, sources and source areas of water-soluble organic carbon in urban background air // *Atmos. Chem. Phys.* 2008. V. 8. N 8. P. 5635–5647.
148. Sellegri K., Villani P., Picard D., Dupuy R., O'Dowd C., Laj P. Role of volatile fraction of submicron marine aerosol on its hygroscopic properties // *Atmos. Res.* 2008. V. 90. N 2–4. P. 272–277.
149. Russell L.M., Mensah A.A., Fisher E.V., Sive B.C., Varner R.K., Keene W.C., Pszenny A.A.P. Nanoparticle growth following photochemical α - and β -pinene oxidation at Appledore Island during International Consortium for Research on Transport and Transformation / Chemistry of Halogenes at the Isles of Shoals 2004 // *J. Geophys. Res.* 2007. V. 112. D10S21. doi: 10.1029/2006JD007736.
150. Birmili W., Berresheim H., Plass-Dulmer C., Elste T., Gilge S., Wiedensohler A., Uhrner U. The Hohenpeissenberg aerosol formation experiment (HAFEX): a long-term study including size-resolved aerosol, H₂SO₄, OH and monoterpenes measurements // *Atmos. Chem. Phys.* 2003. V. 3. N 2. P. 361–376.

151. Смирнов В.В. Природа и эволюция сверхмалых аэрозольных частиц в атмосфере // Изв. РАН. Физ. атмосфер. и океана. 2006. Т. 42. № 6. С. 723–748.
152. Horrak U., Salm J., Tammet H. Diurnal variation in the concentration of air ions of different mobility classes in a rural area // J. Geophys. Res. D. 2003. V. 108. N 20. 4653. doi: 10.1029/2002JD003240.
153. Becker E.J., O'Dowd C.D., Hoell C., Aalto P., Makela J.M., Kulmala M. Organic contribution to sub-micron aerosol evolution over a boreal forest – a case study // Phys. Chem. Chem. Phys. 1999. V. 1. P. 5511–5516.
154. Weber R.J., Mc Murry P.H. Fine particle size distribution at the Mauna Loa Observatory, Hawaii // J. Geophys. Res. D. 1996. V. 101. N 9. P. 14767–14775.
155. Sanz F., Sanchez M.L., Rodriguez R. Submicron particle size distribution from 0.1–0.45 μm in the Urban Plume of the City Valladolid // Nuovo cim. C. 1995. V. 18. N 1. P. 1–8.
156. Kavouras I.G., Stephanou E.G. Particle size distribution of organic primary and secondary aerosol constituents in urban, background marine, and forest atmosphere // J. Geophys. Res. D. 2002. V. 107. N 7–8. P. AAC7/1–AAC7/13.
157. Jaffzero J.-L., Aymos G., Cozic J. Size distribution of EC and OC in the aerosol of Alpine valleys during summer and winter // Atmos. Chem. Phys. 2005. V. 5. N 11. P. 2915–2925.
158. Kleeman M.J., Robert M.A., Riddle S.G., Fine Ph.M., Hays M.D., Schauer J.J., Hannigan M.D. Size distribution of trace organic species emitted from biomass combustion and meat charbroiling // Atmos. Environ. 2008. V. 42. N 13. P. 3059–3075.
159. Quinn P.K., Bates T.S., Coffman D.J., Covert D.S. Influence of particle size and chemistry on the cloud nucleating properties of aerosols // Atmos. Chem. Phys. 2008. V. 8. N 4. P. 1029–1042.
160. Baltensperger U., Ammann M., Schwikowski M. The life cycle of atmospheric aerosol particles // EUROTRAC Newslett. 1999. N 21. P. 2–5.
161. Jaoui M., Kamens R.M. Mass balance of gaseous and particulate product from β -pinene/ O_3 /Air in the absence of light and β -pinene/ NO_x /Air in the presence of natural sunlight // J. Atmos. Chem. 2003. V. 45. N 2. P. 101–141.
162. Jaoui M., Kamens R.M. Gaseous and particulate oxidation products analysis of a mixture of α -pinene + β -pinene/ O_3 /Air in the absence of light and α -pinene + β -pinene/ NO_x /Air in the presence of natural sunlight // J. Atmos. Chem. 2003. V. 44. N 3. P. 259–297.
163. Sadezky A., Chaimbault P., Mellouki A., Römpp A., Winterhalter R., Le Bras G., Moortgat G.K. Formation of secondary organic aerosol and oligomers from the ozonolysis of enol ethers // Atmos. Chem. Phys. 2006. V. 6. N 12. P. 5009–5024.
164. Guo Z.G., Sheng L.F., Feng J.L., Fang M. Seasonal variation of solvent extractable organic compounds in the aerosol in Qingdao, China // Atmos. Environ. 2003. V. 37. N 13. P. 1825–1834.
165. Yu J., Cocker D.R., Griffin R.J., Flagan R.C., Seinfeld J.H. Gas-phase ozone oxidation of monoterpenes: gaseous and particulate products // J. Atmos. Chem. 1999. V. 34. N 2. P. 207–258.
166. Jaoui M., Kamens R.M. Gas and particulate products distribution from the photooxidation of α -humulene in the presence of NO_x , natural atmospheric air and sunlight // J. Atmos. Chem. 2003. V. 46. N 1. P. 29–54.
167. O'Dowd C.D., Becker E.J., Makela J.M., Kulmala M. Aerosol physico-chemical characteristics over a boreal forest determined by volatility analysis // Boreal Environ. Res. 2000. V. 5. N 4. P. 337–348.
168. Yu S. Role of organic acids (formic, acetic, pyruvic and oxalic) in the formation of cloud condensation nuclei (CCN): a review // Atmos. Res. 2000. V. 53. N 4. P. 185–217.
169. Pakkanen T.A., Kerminen V.-M., Korhonen C.H., Hillamoto R.E., Aarnio P., Koskentalo T., Maenhaut W. Urban and rural ultrafine ($\text{PM}_{0.1}$) particles in the Helsinki area // Atmos. Environ. 2001. V. 35. N 27. P. 4593–4697.
170. Coleman B.K., Lunden M.M., Destailhats H., Nazarov W.W. Secondary organic aerosol from ozone-initiated reactions with terpene-rich household products // Atmos. Environ. 2008. V. 42. N 35. P. 8234–8245.
171. Ram K., Sarin M.M., Hegde P. Atmospheric abundances of primary and secondary carbonaceous species at two high-altitude sites in India: Sources and temporal variability // Atmos. Environ. 2008. V. 42. N 28. P. 6785–6796.
172. Cahill T.M., Seaman V.Y., Charles M.J., Holzinger R., Goldstein A.N. Secondary organic aerosols formed from oxidation of biogenic volatile organic compounds in the Sierra Nevada Mountains of California // J. Geophys. Res. 2006. V. 111. D16312. doi: 10.1029/2006JD007178.
173. Tsigardis K., Lathiere J., Kanakidou M., Hauglustaine D.A. Naturally driven variability in the global secondary organic aerosol over a decade // Atmos. Chem. Phys. 2005. V. 5. N 7. P. 1891–1904.
174. Andersson-Sköld Y., Simpson D. Secondary organic aerosol formation in northern Europe: A model study // J. Geophys. Res. D. 2001. V. 106. N 7. P. 7357–7374.
175. Bauer S.E., Balkanski Y., Schulz M., Hauglustaine D.A., Dentener F. Global modeling of heterogeneous chemistry on mineral aerosol surfaces: influence on tropospheric ozone chemistry and comparison to observations // J. Geophys. Res. 2004. V. 109. D02304. doi: 10.1029/2003JD003868.
176. De Reus M., Fischer H., Sander R., Gros V., Kormann R., Salisbury G., Van Dingenen R., Williams J., Zollner M., Lelieveld J. Observations and model calculations of trace gas scavenging in a dense Saharan dust plume during MINATROC // Atmos. Chem. Phys. 2005. V. 5. N 7. P. 1787–1803.
177. Ивлев Л.С., Челибанов В.П. Короткопериодическая изменчивость содержания озона в атмосфере и роль аэрозолей в этой изменчивости // Сб. трудов III Междунар. конф. «Естественные и антропогенные аэрозоли». СПб.: НИИФ, 2001. С. 383–407.
178. Bonasoni P., Cristofanelli P., Calzolari F., Bonafe U., Evangelisti F., Stohl A., Zauli Sajani S., Van Dingenen R., Colombo T., Balkanski Y. Aerosol-ozone correlation during dust transport episodes // Atmos. Chem. Phys. 2004. V. 4. N 5. P. 1201–1215.
179. Hanisch F., Crowley J.N. Ozone decomposition on Saharan dust: an experimental investigation // Atmos. Chem. Phys. 2003. V. 3. N 1. P. 119–130.
180. Кокин Г.А., Звенигородский С.Г., Смышляев С.П. Оценка влияния аэрозоля на содержание некоторых малых газовых составляющих атмосферы // Атмосферный озон. Л.: ЛГМИ, 1988. С. 13–20.
181. Ивлев Л.С. О влиянии пылевых выносов на концентрацию атмосферного озона // Атмосферный озон. Л.: ЛГМИ, 1988. С. 63–79.
182. Смирнов В.В., Сальм Я.Й., Мякела Ю.М., Паатеро Ю. Динамика атмосферного аэрозоля, ионов и минорных газов при вторжении арктического воздуха

- // Оптика атмосф. и океана. 2004. Т. 17. № 1. С. 71–80.
183. Juozaitis A., Trakumas S., Girgzdiene R., Girgzdys A., Sopauskiene D., Ulevicius V. Investigations of gas-to-particle conversation in the atmosphere // Atmos. Res. 1996. V. 41. N 3–4. P. 183–201.
 184. Bian H., Han S., Tie X., Sun M., Liu A. Evidence of impact on surface ozone concentration in Tianjin, China // Atmos. Environ. 2007. V. 41. N 22. P. 4672–4681.
 185. Кондратьев К.Я., Ивлев Л.С., Крапивин В.Ф. Свойства, процессы образования и последствия воздействий атмосферного аэрозоля: от нано- до глобальных масштабов. СПб.: ВВМ, 2007. 860 с.
 186. Кондратьев К.Я. От нано- до глобальных масштабов: свойства, процессы образования и последствия воздействий атмосферного аэрозоля. 5. Аэрозоль и химические процессы в атмосфере // Оптика атмосф. и океана. 2005. Т. 18. № 3. С. 193–206.
 187. Ravishankara A. Heterogeneous and multiphase chemistry in the troposphere // Science. 1997. V. 276. N 5315. P. 1058–1065.
 188. Гершензон Ю.М., Пурмаль А.П. Гетерогенные процессы в земной атмосфере и их экологические последствия // Успехи химии. 1990. Т. 59. № 11. С. 1729–1756.
 189. Шрайдер Д.Р. (ред.) Гетерогенная химия атмосферы. Л.: Гидрометеоздат, 1986. 494 с.
 190. Хайди Г.М. Процессы удаления газообразных и взвешенных загрязнений из атмосферы // Химия нижней атмосферы. М.: Мир, 1976. С. 155–222.
 191. Ивлев Л.С. Гетерогенная химия нижней атмосферы // Проблемы физики атмосферы. 1997. Вып. 20. С. 54–80.
 192. Смирнов В.И. Скорость коагуляционного и конденсированного роста частиц аэрозолей // Труды ЦАО. 1969. Вып. 92. 116 с.
 193. Гершензон Ю.М., Звенигородский С.Г., Розентейн В.В. Химия радикалов ОН и NO_2 в земной атмосфере // Успехи химии. 1990. Т. 59. № 11. С. 1601–1626.
 194. Белан Б.Д., Панченко М.В., Терпугова С.А., Толмачев Г.Н. Оценка стока озона на аэрозольные частицы // Оптика атмосф. и океана. 1992. Т. 5. № 6. С. 647–651.
 195. Cadle R.D., Crutzen P., Enhalt D. Heterogeneous chemical reactions in the stratosphere // J. Geophys. Res. 1975. V. 80. N 26. P. 3381–3385.
 196. Зубарев В.В., Лушиков А.А., Минашкин В.М., Сальников В.А., Струков Е.Г., Чернявский А.И. Адсорбция атмосферных примесей на поверхности аэрозолей // Труды Междунар. аэрозольной конф. памяти А.Г. Сутериной. М.: НИФХИ, 2000. С. 57–71.
 197. Вароцос К., Гхош С., Кондратьев К.Я. О захвате озона частицами аэрозоля и каплями облаков в условиях атмосферы г. Афины // Докл. РАН. 1996. Т. 347. № 5. С. 677–680.
 198. Губанова Д.П. Кинетика адсорбции некоторых парниковых газов на углеродсодержащих аэрозольных частицах: Автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук. М.: НИФХИ, 2009. 26 с.
 199. Hidy G.M., Brock J.R. The dynamics of aerocolloidal system. N.Y.: Pergamon Press, 1970. 394 p.
 200. Brock J.R. Attachment of trace substances on atmospheric aerosols // AES Symposium U.S. Atomic Commission. 1971. N 22. P. 343–380.
 201. Souilleux P.I. The measurement of the size spectrum and charge to total ratio of condensation nuclei having naturally occurring radon daughter products attached to them // Health. Phys. 1970. V. 18. N 2. P. 245–254.
 202. Belan B.D., Zuev V.V., Zuev V.E., Kowalevskii V.K., Meleshkin V.E., Panchenko M.V., Rasskazchikova T.M., Terpugova S.A., Tolmachev G.M. Investigation of the tropospheric ozone within the framework of SATOR research program // EUROTRAC Annual Report. Garmisch-Partenkirchen. ISS. 1994. Pt. 9. P. 209–215.
 203. Turco R.P., Toon O.B., Hamill P., Whitten R.C., Kiang C.S. One-dimensional model describing aerosol formation and evolution in the stratosphere. 1. Physical processes and mathematical analogs // J. Atmos. Sci. 1979. V. 36. N 4. P. 5373–5377.
 204. Матвиенко Г.В., Сирота В.Г., Скобликова А.Л. О возможности влияния солнечного освещения на аэрозольный сток атмосферного озона // Докл. АН СССР. 1980. Т. 252. № 5. С. 1029–1034.
 205. Сирота В.Г., Смышляев С.П. Численное моделирование фотокаталитического разрушения озона на аэрозоле в земной атмосфере // Проблемы физики атмосферы. 1989. Вып. 19. С. 226–234.
 206. Corn M., Montgomery T.L., Esmen N.A. Suspended particulate matter: seasonal variation in specific surface areas and densities // Environ. Sci. Technol. 1971. V. 5. N 1. P. 155–157.
 207. Ивлев Л.С., Сирота В.Г., Скобликова А.Л., Хворостовский С.Н. Спектрофотометрические исследования кинетики взаимодействия озона с окислами // Труды ЦАО. 1982. Вып. 149. С. 85–90.
 208. Касимовская Э.Е., Ларин И.К., Мессинева Н.А. О каталитической активности некоторых металлов и их оксидов по отношению к озону // Фотохимические процессы земной атмосферы. М.: Наука, 1990. С. 26–30.
 209. Michel A.E., Usher C.R., Grassian V.H. Reactive uptake of ozone on mineral oxides and mineral dusts // Atmos. Environ. 2003. V. 37. N 23. P. 3201–3211.
 210. Bates M.S., Gonzalez-Flesca N., Sokhi R., Cocheo V. Atmospheric volatile organic compound monitoring ozone induced artifact formation // Environ. Monit. and Assess. 2000. V. 65. N 1–2. P. 89–97.
 211. Ullerstam M., Johnson M.S., Vogt R., Ljungstrom E. DRIFTS and Knudsen cell study of the heterogeneous reactivity of SO_2 and NO_2 on mineral dust // Atmos. Chem. Phys. 2003. V. 3. N 6. P. 2043–2051.
 212. Sorensen M., Hurley M.D., Wallington T.J., Dibble T.S., Nielsen O.J. Do aerosols act as catalysts in the OH radical initiated atmospheric oxidation of volatile organic compounds? // Atmos. Environ. 2002. V. 36. N 39–40. P. 5947–5952.
 213. Isidorov V., Klokovala E., Povarov V., Kolkova S. Photocatalysis on atmospheric aerosols: Experimental studies and modeling // Catalysis Today. 1997. V. 39. N 3. P. 233–242.
 214. Mozurkewich M. Mechanisms for the release of halogens from seasalt particles by free radical reactions // J. Geophys. Res. D. 1995. V. 100. N 7. P. 14199–14207.
 215. Abbatt P.D. Heterogeneous reaction of HOBr with HBr and HCl on ice surfaces at 228 K // Geophys. Res. Lett. 1994. V. 21. N 8. P. 665–668.
 216. Behnke W., Elend M., Kruger U., Zetzsch C. The influence of NaBr/NaCl ratio on the Br-catalysed production of halogenated radicals // J. Atmos. Chem. 1999. V. 34. N 1. P. 87–99.
 217. Smith D.M., Chughtai A.R. Photochemical effects in the heterogeneous reaction of soot with ozone at low concentrations // J. Atmos. Chem. 1997. V. 26. N 1. P. 77–91.

218. *Kamm S., Möhler O., Naumann K.-H., Saathoff H., Schurath U.* The heterogeneous reaction of ozone with soot aerosol // *Atmos. Environ.* 1999. V. 33. N 28. P. 4651–4661.
219. *Chughtai A.R., Kim J.M., Smith D.M.* The effect of temperature and humidity of the reaction of ozone with combustion soot: implications for reactivity near the tropopause // *J. Atmos. Chem.* 2003. V. 45. N 3. P. 231–243.
220. *Behimor M.D., Kites R.A.* Photolysis of polycyclic aromatic hydrocarbons adsorbed on simulated atmospheric particulates // *Environ. Sci. Technol.* 1985. V. 19. N 6. P. 1004–1006.
221. *Lary D.J., Lee A.M., Toumi R., Newchurch M.J., Pirre M., Renard J.B.* Carbon aerosols and atmospheric photochemistry // *J. Geophys. Res. D.* 1997. V. 102. N 3. P. 3671–3682.
222. *Zhang Y., Sunwoo Y., Kotamarthi V., Carmichael G.R.* Photochemical Oxidant Processes in the Present of Dust: An Evaluation of the Impact of Dust on Particulate Nitrate and Ozone Formation // *J. Appl. Meteorol.* 1994. V. 33. N 7. P. 813–824.
223. *Suzuki S.* UNESCO Man and Biosphere Program. 1982. P. 118–119.
224. *Menz Z., Dabdub D., Seinfeld J.H.* Chemical coupling between atmospheric ozone and particulate matter // *Science.* 1997. V. 277. N 5322. P. 116–119.
225. *Дубцов С.Н., Куценюгий К.П., Левыкин А.И.* Теоретическое и экспериментальное исследования кинетики аэрозольобразования при фотоллизе галоидбензолов // Докл. РАН. 1993. Т. 330. № 3. С. 327–329.
226. *Скубневская Г.И., Дубцов С.Н., Дульцев Е.Н.* Особенности влияния озона на кинетику фотонуклеации паров формальдегида и бензальдегида // Оптика атмосфер. и океана. 1997. Т. 10. № 6. С. 687–692.
227. *Lelieveld J., Crutzen P.J.* The role of clouds in tropospheric photochemistry // *J. Atmos. Chem.* 1991. V. 12. N 3. P. 229–267.
228. *Jonson J.E., Isaksen I.S.A.* Tropospheric ozone chemistry. The impact of cloud chemistry // *J. Atmos. Chem.* 1993. V. 16. N 2. P. 99–122.
229. *Бримблкунб П.* Состав и химия атмосферы. М.: Мир, 1988. 352 с.
230. *Gonw J., Lovejoy E.* Reactive uptake of ozone by liquid organic compounds // *Geophys. Res. Lett.* 1998. V. 25. N 6. P. 931–934.
231. *Sander R.* Modeling atmospheric chemistry: interactions between gas – phase species and liquid cloud/aerosol particles // *Surv. Geophys.* 1999. V. 20. N 1. P. 1–31.
232. *Гершензон Ю.М., Ермаков А.Н., Пурмаль А.П.* Химические реакции свободных радикалов с атмосферными аэрозолями // *Хим. физ.* 2000. Т. 19. № 3. С. 3–16.
233. *Хайклин Дж.* Выведение газов из атмосферы аэрозольными частицами // *Гетерогенная химия атмосферы.* Л.: Гидрометеоздат, 1986. С. 171–182.
234. *Wang Z., Sassen K.* Ozone destruction in continental status clouds: an aircraft case study // *J. Appl. Meteorol.* 2000. V. 39. N 6. P. 875–886.
235. *Белан Б.Д.* Самолетное экологическое зондирование атмосферы // Оптика атмосфер. и океана 1993. Т. 6. № 2. С. 205–222.
236. *Белан Б.Д., Зуев В.Е., Панченко М.В.* Основные результаты самолетного зондирования аэрозоля в ИОА СО РАН (1981–1991 гг.) // Оптика атмосфер. и океана. 1995. Т. 8. № 1–2. С. 131–156.
237. *Белан Б.Д.* Тропосферный озон. 2. Методы и средства измерения // Оптика атмосфер. и океана. 2008. Т. 21. № 5. С. 397–424.
238. *Pittock A.B.* A thin stable layer of anomalous ozone and dust content // *J. Atmos. Sci.* 1966. V. 23. N 5. P. 538–542.
239. *Martin R.V., Jakob D.J., Yantosca R.M., Chin M., Ginoux P.* Global and regional decreases in the tropospheric oxidants from photochemical effects of aerosol // *J. Geophys. Res.* 2003. V. 108. D3.4097. doi: 10.1029/2002JD002622.
240. *Аришинова В.Г., Белан Б.Д., Рассказчикова Т.М., Рогов А.Н., Толмачёв Г.Н.* Изменение концентрации озона в приземном слое воздуха при прохождении атмосферных фронтов // Оптика атмосфер. и океана. 1995. Т. 8. № 4. С. 625–631.
241. *Белан Б.Д., Микушев М.К., Панченко М.В., Покровский Е.В., Семьянова О.И., Толмачёв Г.Н., Щербатов А.И.* Особенности прохождения фотохимических процессов в воздухе промышленных центров // Оптика атмосфер. и океана. 1991. Т. 4. № 9. С. 995–1005.
242. *Wesely M.L., Hicks B.B.* A review of current status of knowledge on dry deposition // *Atmos. Environ.* 2000. V. 34. N 12–14. P. 2261–2282.
243. *Zhang L., Brook J.R., Vet R.* A revised parameterization for gaseous dry deposition in air-quality models // *Atmos. Chem. Phys.* 2003. V. 3. N 6. P. 2067–2082.
244. *Meszaros R., Zsely I.Gy., Szinyei D., Vincze Cs., Lagzi I.* Sensitivity analysis of an ozone deposition model // *Atmos. Environ.* 2009. V. 43. N 3. P. 663–672.
245. *Aldaz L.* Flux measurement of atmospheric ozone over land and water // *J. Geophys. Res.* 1969. V. 74. N 28. P. 6943–6946.
246. *Wesely M.L., Cook D.R., Williams R.M.* Fields measurement of Small ozone fluxes to snow, wet bare soil and the water // *Boundary-Layer Meteorol.* 1981. V. 20. N 3. P. 459–471.
247. *Turner N.C., Rich S., Waggoner P.E.* Removal of ozone by soil // *Environ. Qual.* 1980. N 2. P. 259–264.
248. *Garland J.A., Derwent R.G.* Destruction at the ground and the diurnal // *Quart J. Roy. Meteorol. Soc.* 1979. V. 105. P. 169–183.
249. *Pilegaard K., Hummelshøj P., Jensen N.O.* Fluxes of ozone and nitrogen dioxide measured by eddy correlation over a harvested wheat field // *Atmos. Environ.* 1998. V. 32. N 7. P. 1167–1177.
250. *Padro J., Massman W.J., Hartog G., Neumann H.H.* Dry deposition experiment // *Water, Air and Soil Pollut.* 1994. V. 75. N 3–4. P. 307–323.
251. *Павлов В.А., Егоров В.И., Першин Ю.Н.* Изучение процессов сухого осаждения озона на подстилающую поверхность некоторых фоновых районов СССР // Мониторинг фонового загрязнения природной среды. 1987. N 4. С. 189–205.
252. *Delany A.C., Fitzjarrald D.R., Lenschow D.H., Pearson R., Wendel G.J., Woodruff B.* Direct Measurements of Nitrogen Oxides and Ozone Fluxes over Grassland // *J. Atmos. Chem.* 1986. V. 4. N 4. P. 429–444.
253. *Sorimachi A., Sakamoto K., Ishihara H., Fukuyama T., Utiyama M., Liu H., Wang W., Tang D., Dong X., Quan H.* Measurement of sulfur dioxide and ozone dry deposition over short vegetation in northern China – a preliminary study // *Atmos. Environ.* 2003. V. 37. N 22. P. 3157–3166.

254. *De Miguel A., Bilbao J.* Ozone dry deposition and resistances onto green grassland in summer in Central Spain // *J. Atmos. Chem.* 1999. V. 34. N 3. P. 321–338.
255. *Finkelstein P.L., Ellestad T.G., Clarke J.F., Meyers T.P., Schwede D.B., Hebert E.O., Neal J.A.* Ozone and sulfur dioxide dry deposition to forests: Observations and model evaluation // *J. Geophys. Res.* D. 2000. V. 105. N 12. P. 15365–15377.
256. *Chang W., Heikes B.G., Lee M.* Ozone deposition to the sea surface: chemical enhancement and wind speed dependence // *Atmos. Environ.* 2004. V. 38. N 7. P. 1053–1059.
257. *Rummel U., Ammann C., Kirkman G.A., Moura M.A.L., Foken T., Andreae M.O., Meixner F.X.* Seasonal variation of ozone deposition to a tropical rain forest in southwest Amazonia // *Atmos. Chem. Phys.* 2007. V. 7. N 20. P. 5415–5435.
258. *Matsuda K., Watanabe I., Wingpud V., Theramongkol P., Ohizumi T.* Deposition velocity of O₃ and SO₂ in the dry and wet season above a tropical forest in northern Thailand // *Atmos. Environ.* 2006. V. 40. N 39. P. 7557–7564.
259. *Baldocchi D.D.* Canopy control of trace gas emission // *Trace Gas Emissions.* Academic Press, 1991. P. 293–334.
260. *Tuovinen J.-P., Simpsom D., Mikkelsen T.N., Emberson L.D., Ashmore M.R., Aurela M., Cambridge H.M., Hovmand M.F., Jensen N.O., Laurila T., Pilegaard K., Ro-Poulsen H.* Comparison of measured and modelled ozone deposition to forests northern Europe // *Water, Air, Soil Pollut: Focus.* 2001. V. 1. N 5–6. P. 263–274.
261. *Zhang L., Brook J.R., Vet R., Shaw M., Finkelstein P.L.* Evaluation and improvement of a dry deposition model using SO₂ and O₃ measurements over mixed forest // *Water, Air, Soil Pollut: Focus.* 2001. V. 1. N 1. P. 67–78.
262. *Finkelstein P.L.* Deposition velocities of SO₂ and O₃ over agricultural and forest ecosystem // *Water, Air, Soil Pollut: Focus.* 2001. V. 1. N 1. P. 49–57.
263. *Altimir N., Kolari P., Tuovinen J.-P., Vesala T., Böck J., Suni T., Kulmala M., Hari P.* Foliage surface ozone deposition: a role for surface moisture? // *Biogeoscience.* 2006. V. 3. N 2. P. 209–228.
264. *Bauer M.R., Hultman N.E., Panek J.A., Goldstein A.H.* Ozone deposition to a ponderosa pine plantation in the Sierra Nevada Mountains (CA): A comparison of two different climatic years // *J. Geophys. Res.* D. 2000. V. 105. N 17. P. 22123–22136.
265. *Fowler D., Fleshard C., Cape N.J., Storeton-West R.L., Coyle M.* Measurement of ozone deposition to vegetation quantifying the flux, the stomatal and non-stomatal components // *Water, Air, Soil Pollut.* 2001. V. 130. N 1–4. P. 63–74.

B.D. Belan. Tropospheric ozone. 7. Sinks of ozone in troposphere.

Drains of ozone in troposphere are analyzed. The considered issues are: ozone photolysis as a possible drain from troposphere; interaction of ozone with gas components; interaction of ozone with aerosol; sedimentation of ozone on underlying surface and washing away by precipitations. It is shown, that the most powerful sink is interaction of ozone with gas components of air, especial fly with organic. The second factor contributing to the general destruction of tropospheric ozone, is its sink on the underlying surface. Reception of reliable estimations on the removal of ozone from troposphere is important at its interaction with the atmospheric aerosol.