

К.Я. Кондратьев

От нано- до глобальных масштабов: свойства, процессы образования и последствия воздействий атмосферного аэрозоля.

5. Аэрозоль и химические процессы в атмосфере

*Центр экологической безопасности РАН/Нансеновский фонд окружающей среды
и дистанционного зондирования, г. С.-Петербург*

Поступила в редакцию 7.07.2004 г.

Сделан обзор воздействий аэрозоля на химические и фотохимические процессы в атмосфере.

Введение

Значительную роль как климатообразующий фактор играет участие частиц аэрозоля в гетерогенных химических реакциях с различными малыми газовыми компонентами (МГК) атмосферы. Помимо этого, присутствие аэрозоля существенно воздействует на ход фотохимических процессов в атмосфере. В этой связи важное значение имеет прежде всего получение одновременной достоверной информации о концентрации и свойствах аэрозоля и о МГК.

Одним из важнейших факторов экодинамики в регионах Южной Африки, влияние которого на химические процессы в атмосфере и биогеохимический круговорот может проявляться не только в региональных, но и в глобальных масштабах, являются пожары в саваннах. Подобные пожары случаются главным образом в период сухого сезона (май–октябрь) и характеризуются наличием значительных межгодовых вариаций местоположения и интенсивности. Предполагается, что пожары в саваннах не порождают изменений обмена CO_2 между травяным покровом и атмосферой, поскольку выбросы CO_2 практически компенсируются потреблением CO_2 в процессе роста растительности. Важным последствием пожаров являются, однако, выбросы других малых газовых компонентов и аэрозоля.

Одной из наиболее существенных характеристик пирогенных выбросов в атмосферу является коэффициент выбросов EF для различных малых газовых и аэрозольных компонентов, который представляет собой массу выбросов соответствующего компонента, рассчитанную на единицу сухой массы потребленного топлива (г/кг). С целью определения EF Korontzi и др. [15] создали травяные и лесные искусственные пожары в период 5 июня – 6 августа 1996 г. на 13 участках (размером по 2 га), расположенных в 7,5 км на юго-восток от Каома (Замбия: 14°52' ю.ш.; 24°49' в.д.; высота над

уровнем моря 1170 м). В работе [15] рассмотрены результаты определения коэффициента выбросов, полученные в начале сухого сезона (начало июня – начало августа) для углекислого газа (CO_2), окиси углерода (CO), метана (CH_4), неметановых углеводородных соединений (NMHC) и частиц аэрозоля PM-2,5, обладающих диаметром меньше 2,5 мкм.

Из полученных результатов следует, что имеет место линейная корреляция между EF для травяных пожаров в саваннах и долей зеленой растительности, используемой в качестве индикатора влагосодержания сжигаемого топлива, причем значения EF оказываются более существенными для продуктов неполного сгорания в начале, а не в конце сухого сезона. Модели коэффициента выбросов для NMHC и PM-2,5 в зависимости от модифицированной эффективности сгорания (MCE) статистически различны для травяных и лесных экосистем.

Korontzi и др. [15] выполнили сравнение прогнозных оценок EF, основанных на учете совокупности обсуждаемых данных наблюдений, результатов, полученных в рамках программы SAFARI-92 исследований воздействий лесных пожаров в Южной Африке в 1992 г. и SAFARI-2000, с данными для различных экосистем с целью анализа обоснованности использования результатов, относящихся к регионально осредненной информации или к различным специфическим экосистемам. Была изучена также обоснованность использования модели SAFARI-92 для оценки зависимости EF от MCE применительно к данным наблюдений для начала сухого сезона. Обсуждаемое сравнение показало, что наиболее значительные различия возникают при экстремально низких (0,907) или высоких (0,972) значениях MCE. С целью расчета коэффициента выбросов для отдельных окисленных летучих органических соединений, концентрация которых измерялась в период SAFARI-2000, применены модели зависимости MCE от доли зеленой травы

в случае травяных пожаров. Полученные результаты отображают важное значение учета годового хода выбросов за счет пожаров в саваннах при численном моделировании выбросов в масштабах от региональных до континентальных.

Хорошо известно, что пустыни Китая являются одним из наиболее мощных источников поступления в атмосферу минерального пылевого аэрозоля (ПА), который получил наименование «коза» (что означает «желтый песок»). Дальний перенос подобного аэрозоля на акваторию Тихого океана и трансформация его свойств в процессе переноса оказывают существенное воздействие на различные происходящие в атмосфере процессы, особенно с точки зрения функционирования частиц аэрозоля как облачных ядер конденсации. Trocckine и др. [27] выполнили анализ проб аэрозоля, полученных в Dunhuang (Северо-Западный Китай) в ходе наблюдений в течение 2001–2002 гг. в рамках программы полевого наблюдательного эксперимента ACE-Asia. Анализ сделан с использованием сканирующего электронного микроскопа, снабженного рентгеновским анализатором состава частиц, имевших преимущественно минеральное происхождение.

Примерно 46–77% частиц ПА обладали повышенным содержанием Si (главным образом за счет кварца и алюмосиликатов), а 13–41% – Ca (преимущественно в виде кальцита CaCO_3 , доломита $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ и гипса $\text{CaSO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$). Заметную долю (3–10%) составляли частицы, обогащенные железом (окислы азота). Минеральный компонент доминировал не только в Китае, но и в атмосфере над Японией, но аэрозоль характеризовался в этих случаях значительными различиями, обусловленными химической трансформацией в процессе дальнего переноса. Около 40–45% частиц оказались внутренне перемешанными с сульфатами в процессе их переноса в тропосфере. Важно также, что свойства аэрозоля, содержавшегося в пробах, которые были получены в свободной тропосфере над Японией, отличались от свойств частиц в наземных пробах, собранных в Нагасаки, Нагойе и Фукуоке (Япония). Размеры минеральных частиц, внутренне перемешанных с морской солью и сульфатами, которые наблюдались в свободной тропосфере, были значительно меньше, чем в наземных пробах. Этот факт следует учитывать при изучении воздействия частиц ПА на биогеохимические круговороты и климат.

Для оценки воздействия пылевого аэрозоля, поступающего с азиатского континента, на качество воздуха в Северной Америке Liu и др. [20] применили относительно новую методику факторного анализа, состоящую в использовании положительной матрицы факторизации (PMF). Главной целью применения этой методики было распознавание химического состава частиц аэрозоля PM-2,5 по данным наблюдений на двух высокогорных станциях, расположенных в Национальном парке Crater Lake (42,89° с.ш.; 122,14° з.д., высота над уровнем моря 1981 м) и Lassen Volcanic (40,54° с.ш.; 121,58° з.д.; 1798 м). Эти наблюдения были осуществлены в рамках программы IMPROVE межведомственно-

го мониторинга охраняемых территорий на западе США. Преимуществом методики PMF является возможность оценки достоверности полученных результатов («точка за точкой») путем определения весов с учетом погрешностей наблюдений, пропущенных данных и наличия данных, находящихся ниже предела обнаружения. Применение множественной линейной регрессии (с учетом вклада каждого из учтенных факторов) для обработки данных о концентрации мелкодисперсного аэрозоля обеспечило нормировку рассматриваемых факторов.

Из выявленных 6 и 7 источников аэрозоля в двух рассматриваемых пунктах наблюдений шесть источников были общими и характеризовались близким химическим составом аэрозоля, а также подобным годовым ходом. Состав ПА с Азиатского континента характеризовался присутствием Al, Ca, Fe, NO_3 , S, K и Ti при наличии сильного годового хода. Для концентрации вторичных сульфатов с высоким содержанием S было типично существование сильного годового хода, коррелирующего с поступлением азиатского ПА. Присутствие дымового аэрозоля параметризовано как наличие органического углерода (OC), элементного углерода (EC) и K. Кроме того, учтены морские соли, характеризующиеся высокой концентрацией Na, S и NO_3 . Важное значение имеют нитраты при доминирующем вкладе NO_3 и выбросы двигателей, характеризующиеся высокой концентрацией OC, C и компонентов пыли. В случае ст. Crater Lake рассматривались также выбросы, содержащие Cu и Zn. В целом источники выбросов на обеих рассматриваемых станциях имеют сходные вертикальные профили химического состава выбросов и подобный годовой ход. Полученные результаты свидетельствуют о том, что методика PMF оказывается весьма эффективной как средство распознавания различных источников загрязнений по данным об аэрозоле.

Во время осуществления полевых наблюдательных экспериментов в рамках программ ACE-Asia исследований характеристик аэрозоля в Азии и TRACE-P – изучения дальнего переноса и химической эволюции аэрозоля в атмосфере над северо-западным регионом Тихого океана Lee и др. [18] выполнили самолетные измерения (соответственно – самолеты-лаборатории C-130 и P-3B) концентрации неорганических ионных компонентов мелкодисперсного аэрозоля, включая: NH_4^+ , SO_4^{2-} , NO_3^- , Ca^{2+} , K^+ , Mg^{2+} , Na^+ и Cl^- , с использованием новой методики забора проб и ионной хроматографии (PILS-IC), обеспечивающих разрешение по времени, равное 4 мин, и порог обнаружения $< 0,05 \text{ мкг/м}^3$. Максимальные наблюдаемые значения суммарной концентрации ионов составили 27 мкг/м^3 (C-130) и 84 мкг/м^3 (P-3B).

В период ACE-Asia доминирующими компонентами ионного состава аэрозоля были NH_4^+ и SO_4^{2-} при вкладе Ca^{2+} за счет пылевого аэрозоля, сравнимом (по значениям отношения смеси) с SO_4^{2-} . Концентрации связанных с морским солевым аэрозолем ионов Na^+ и Cl^- были примерно такими же,

что и иона K^+ , являющегося трассером сжигания биомассы. В период TRACE-P преобладали ионы NH_4^+ , а далее (в порядке убывания концентрации) SO_4^{2-} , Cl^- , Na^+ , NO_3^- , Ca^{2+} и K^+ . Наличие иона Cl^- было связано не только с вкладом морского солевого аэрозоля, но и с выбросами в городах, обусловленными, вероятно, сжиганием биотоплив. Концентрация Mg^{2+} в равной степени определялась вкладами морского солевого и пылевого аэрозоля.

В условиях обоих полевых самолетных экспериментов наблюдалась сильная корреляция между концентрациями NH_4^+ , SO_4^{2-} , NO_3^- и CO , отображавшая доминировавший вклад выбросов за счет двигателей внутреннего сгорания в формирование концентрации этих компонентов, а также тот факт, что существовало достаточное количество таких щелочных компонентов, как NH_3 и другие для нейтрализации H_2SO_4 . Отношение концентрации $[NH_4^+]$ к $([NO_3^-] + 2[SO_4^{2-}])$ составляло около 0,70 при наличии существенных отклонений от этого уровня только в зонах вулканических шлейфов (имела место корреляция SO_4^{2-} с SO_2). Зарядовый баланс ионов характеризовался различными знаками при амплитуде вариаций около 30%, позволяющей оценить нижний уровень концентрации ионов, которая оказалась неизменной. Одновременная повышенная концентрация NO_3^- и Ca^{2+} имела место, как правило, в условиях загрязненной атмосферы, свидетельствуя о важности процесса усвоения HNO_3 пылевым аэрозодем.

Такие низкомолекулярные дикарбоксильные кислоты, как оксаличная, малоничная и сукциничная, были обнаружены в составе атмосферного аэрозоля в условиях как континентальной, так и морской атмосферы. Анализ химического состава проб аэрозоля, взятых Kawamura и др. [14] на борту самолета-лаборатории C-130 над западным регионом Тихого океана в период с апреля по май 2001 г., впервые обнаружил наличие гомологического ряда дикарбоксильных кислот C_2 – C_5 в условиях поступающего с Азиатского континента загрязненного воздуха. Наиболее значительным оказалось содержание оксаличной кислоты (C_2), за которой следовали малоничная (C_3) и сукциничная (C_4) кислоты. Суммарная концентрация дикислот C_2 – C_5 (44 – 870 ng/m^3 при среднем значении 310 ng/m^3) оказалась близкой к наблюдаемой вблизи земной поверхности в городской атмосфере Токио.

Наблюдалась положительная корреляция ($r^2 = 0,70$) концентрации оксаличной кислоты с концентрацией общего органического углерода (ТОС). Для других дикислот подобная корреляция была более слабой. Полученные результаты свидетельствуют о том, что воднорастворимые дикарбоксильные кислоты и ТОС имели общие источники выбросов, находящиеся на земной поверхности Азиатского континента и(или) представляющие собой процессы фотохимического окисления антропогенных органических соединений в атмосфере. Диок-

сиглеродные соединения составляют 0,2–3,3% (в среднем 1,8%) по отношению к ТОС. Растворимые в воде дикарбоксильные кислоты могут играть важную роль как факторы, определяющие химические и физические свойства органического аэрозоля в загрязненной тропосфере над Восточной Азией и над западным регионом Тихого океана.

Ранее широко обсуждались различия химического состава морского солевого аэрозоля (МСА) и морской воды. Одна из характерных особенностей подобного различия состоит в уменьшении содержания хлорида в МСА относительно натрия по сравнению с морской водой. При задании дефицита хлорида в воздухе над поверхностью океана в пределах 5–30 нмоль/ m^3 оценки концентрации HCl привели к значениям в интервале 110–670 трлн $^{-1}$ (т.е. 200–1100 ng/m^3). Величины дефицита хлорида получены, однако, по данным об отношении концентраций $[Cl^-]/[Na^+]$ в пробах аэрозоля на фильтрах, относительно которых можно предполагать наличие индуцированной кислотами ремобилизации хлорида, искажающей состав аэрозоля.

Анализ импакторных проб аэрозоля с учетом дифференциации по размерам частиц, осуществленный Jourdain и Legrand [12] в январе 1998 г. в прибрежном антарктическом пункте наблюдений, выявил наличие средней потери хлорида около 70%, но до сих пор для этих условий отсутствовали данные по HCl . В этой связи в прибрежном антарктическом пункте наблюдений в Дюмон Дюрвилле ($60^{\circ}40'$ ю.ш., $140^{\circ}01'$ в.д.) в 1991 г. были начаты непрерывные круглогодичные измерения химического состава как всей массы, так и отдельных фракций аэрозоля. Анализ химического состава МСА выявил спад отношения концентраций $[Cl^-]/[Na^+]$ летом, достигавший примерно 10%. Потеря массы хлорида достигает максимума при диаметре частиц порядка 1–3 μm , причем причиной потери хлорида часто является анион нитрата. Отношение $[SO_4^{2-}]/[Na^+]$ для субмикронных частиц летом превышает соответствующее морской воде за счет влияния биогенного сульфата, а в случае грубодисперсного аэрозоля обусловлено орнитогенным (содержащимся в обогащенных гуано почвах) сульфатом и гетерогенным усвоением SO_2 (или H_2SO_4). Значения отношения смеси HCl изменяются от (41 ± 28) ng/m^3 зимой до (130 ± 110) ng/m^3 летом, будучи близкими к уровню потери хлорида всей массой МСА. Зимой частицы МСА характеризуются значениями отношения массовой концентрации $[Cl^-]/[Na^+]$ и $[SO_4^{2-}]/[Na^+]$, равными $1,9 \pm 0,1$ и $0,13 \pm 0,04$ соответственно.

Возникающее за счет выпадения мирабилита при замерзании морской воды снижение содержания сульфата относительно натрия имеет место в период с мая по октябрь. Повышение температуры и (или) уменьшение протяженности морского ледяного покрова, происходящие в марте–апреле, ограничивают масштабы подобного явления. Для субмикронного сульфата получен диапазон массовой концентрации в пределах 14–50 ng/m^3 , что

подтверждает существование в прибрежной Антарктике зимой pss-SO_4^{2-} , причем наиболее высокая концентрация несолевого сульфата была зарегистрирована в период зим 1992–1994 гг. и была связана с воздействием извержения вулкана Пинатубо. В течение остального времени концентрация pss-SO_4^{2-} варьировала в пределах 15–30 нг/м³, причем происхождение этого несолевого сульфата остается неясным. Возможными его источниками были квазинепрерывные выбросы, обусловленные вулканом Эребус, или локальное окисление диметилсульфида (DMS) зимой, а также дальний перенос попутных продуктов окисления DMS.

Рассмотренные примеры иллюстрируют сложность и разнообразие химического состава как аэрозоля, так и малых газовых компонентов атмосферы. Обратимся теперь к обсуждению данных наблюдений и возможностей численного моделирования взаимодействия между аэрозолем и МГК.

1. Взаимодействие между аэрозолем и МГК

Контролирующими содержание озона и аэрозоля в тропосфере факторами являются выбросы в атмосферу этих компонентов и их предшественников, а также химические реакции и метеорологические процессы. Все эти факторы интерактивно зависят от изменяющихся условий климата. В этой связи Liao и др. [19a] разработали объединенную численную модель взаимодействий в тропосфере химических процессов, динамики аэрозоля и климата в рамках созданной в Годдардовском институте космических исследований модели общей циркуляции (GISS GCM II). Модель обеспечивает детальное воспроизведение химических процессов с участием тропосферного озона, окислов азота (NO_x) и углеводородных соединений, а также предвычисление изменений в системе «сульфаты – нитраты – аммоний», черного углерода (BC), первичного органического углерода и вторичного органического углеродного аэрозоля. Принято во внимание влияние всех типов аэрозоля на скорости фотолиза; гетерогенные реакции с участием N_2O_5 , NO_3 , NO_2 и HO_2 на увлажненных поверхностях частиц аэрозоля, а также усвоение SO_2 , HNO_3 и O_3 частицами минеральной пыли.

Хотя обсуждаемая объединенная модель не предусматривает прогностический подход к учету минерального аэрозоля (МА), учтено его воздействие на фотолиз и гетерогенные процессы при задании трехмерных полей определяющих концентрацию МА величин. Распределения аммония и нитрата между газообразной фазой и аэрозолем определяются условиями термодинамического равновесия, а процесс образования вторичного органического аэрозоля обусловлен его равновесным распределением и параметрами, заданными по данным измерений. Учет двусторонней интерактивности между аэрозолем и химическими процессами обеспечивает устойчивость полей концентрации малых газовых

компонентов при воспроизведении обусловленной гетерогенными процессами динамики и массы аэрозоля, а также при расчетах скорости фотолиза МГК. Рассмотрение изменений концентрации NH_3 посредством как усвоения частицами минеральной пыли, так и путем «вымывания» HNO_3 на частицах льда позволило достичь более близкого согласия между предвычисленной концентрацией газообразной HNO_3 и данными наблюдений, чем в предшествующих глобальных моделях переноса с учетом химических реакций, особенно в средней и верхней тропосфере.

Результаты интерактивного численного моделирования свидетельствуют о том, что существует нелинейная зависимость глобального содержания МГК и аэрозоля в тропосфере от изменяющихся выбросов NO_x , NH_3 и соединений серы. Объединенная модель обеспечила воспроизведение процесса образования сульфатного и нитратного аэрозоля на частицах минеральной пыли. Вблизи регионов источников пыли более 50% общего сульфата у земной поверхности образуется именно таким образом. В глобальных масштабах образование нитратного аэрозоля на частицах пыли превосходит масштабы образования подобного аэрозоля за счет нитрата аммония.

Обсуждаемое численное моделирование показывает, что влияние аэрозоля (в глобальных масштабах) на химические процессы с участием МГК, обусловленное изменениями скорости фотолиза, мало. Однако гетерогенные процессы имеют важное значение как для МГК, так и для аэрозоля. Хотя суммарная площадь поверхности частиц МА составляет лишь малую долю по отношению к площади поверхности всех частиц глобального аэрозоля, частицы минерального аэрозоля играют важную роль в усвоении таких МГК, как O_3 , SO_2 и NH_3 . Однако оценки вклада гетерогенных реакций на поверхности частиц аэрозоля (особенно это относится к МА) остаются сугубо приближенными. Взаимодействие между химическими процессами с участием МГК и аэрозоля имеет важное значение также в том, например, отношении, что образование сульфатов внутри облаков зависит от изменений концентрации O_3 , а также (или) от изменений pH облачных капель при образовании аэрозоля. С другой стороны, образование сульфатного и нитратного аэрозоля, связанное с частицами МА, зависит от щелочности частиц МА и от наличия газообразных HNO_3 и SO_2 . Подобные интерактивные процессы приводят к нелинейности зависимости содержания МГК и аэрозоля от выбросов аммония и соединений серы.

Jacobson [10] предложил новую методику численного моделирования процессов коагуляции, нуклеации, конденсации, растворения и обратимых химических реакций с учетом распределения частиц аэрозоля по размерам и нестационарности рассматриваемых процессов. Расчеты, сделанные для широкого диапазона изменчивости характеристик аэрозоля (счетная, молярная и объемная концентрации, плотность растворимой и нерастворимой фракций, показатель преломления) и относитель-

ной влажности (RH) позволили сделать следующие выводы:

1. Процесс коагуляции обуславливает внутреннюю перемешанность частиц, имевших первоначально различный состав, во всем диапазоне размеров частиц.

2. Процесс коагуляции более эффективно протекает в случае больших, а не малых частиц.

3. Коагуляция приводит к более сильной внутренней перемешанности также больших частиц.

4. При наличии смеси аэрозоля с различной микроструктурой за счет коагуляции формируется такая же единая микроструктура, как и в случае коагуляции в условиях одной микроструктуры, если в обоих случаях сумма первоначальных распределений по размерам оказывается одинаковой.

5. В ходе «соревнования» за водяной пар между процессами однородной нуклеации и конденсации относительная роль конденсации усиливается с ростом счетной концентрации фоновых частиц.

6. При отсутствии непрерывного источника новых частиц процессы коагуляции, конденсации, растворения, гидратации и химические реакции обеспечивают внутреннюю перемешанность частиц в течение примерно половины суток в условиях умеренно загрязненной атмосферы.

7. Конденсация благоприятствует фрикционному покрытию частиц пленкой в большей степени в случае малых, чем больших частиц.

8. Вещественная часть комплексного показателя преломления у частиц, содержащих электролиты, больше при низком, чем при высоком уровне RH .

9. Разность показателей преломления всех растворимых частиц возрастает с уменьшением RH .

10. Показатель преломления раствора, как правило, увеличивается с уменьшением размера частиц.

Выполненное ранее численное моделирование процессов формирования и трансформации глобального пылевого аэрозоля позволило приближенно воспроизвести перенос ПА и его последующее осаждение на подстилающую поверхность в современных климатических условиях. Ни одна из существующих моделей не оказалась, однако, способной достоверно воспроизвести мощность источников выбросов ПА в Сахаре и в Азии. Все модели превышали выбросы ПА и его перенос из Австралии.

Важное обстоятельство состоит в том, что выбросы пыли с подстилающей поверхности в атмосферу в сильной степени контролируются свойствами растительного покрова. Так, например, в условиях полуаридного климата быстрое развитие травяного покрова (после выпадения осадков) порождает подавление выбросов пыли за время от нескольких суток до недель, тогда как наличие кустарниковой растительности обуславливает существенное снижение выбросов даже в тот период времени, когда растения лишены листьев. Даже в регионах со скудной растительностью подстилающая поверхность не везде служит интенсивным источником пыли. Наблюдается концентрация выбросов ПА в тех регионах, где в результате недавней геоморфологической эволюции возникла кон-

центрация мелкозернистого материала и сформировались обширные участки поверхности, обладающие малой шероховатостью (это относится, например, к поверхностям дна высохших палеоозер).

В связи с отмеченными обстоятельствами Tegen и др. [26] предложили новую схему выбросов пыли, в которой учтено наличие участков подстилающей поверхности, вносящих повышенный вклад в формирование выбросов ПА, а также годовой ход характеристик растительного покрова. Новая модель более достоверно воспроизводит выбросы ПА и его дальний перенос, что проиллюстрировано результатами численного моделирования, относящимися к периоду 1982–1993 гг. Особое внимание уделено в модели учету вкладов в выбросы ПА, обусловленных дном высохших палеоозер, а также растительным покровом. Расчеты выбросов ПА сделаны при задании поля ветра, наблюдавшегося в 1987–1990 гг. При этом учтены процессы сухого и влажного осаждения ПА с учетом подоблачного вымывания аэрозоля при заданных осадках. Достоверность результатов численного моделирования в масштабах изменчивости от суточной до межгодовой продемонстрирована путем сравнения вычисленных значений содержания ПА в атмосфере и наблюдаемых значений аэрозольного индекса по данным спутниковой аппаратуры TOMS для восстановления общего содержания озона.

Вычисленные величины осаждения ПА согласуются с данными корабельных наблюдений. Для получения реалистических оценок аэрозольной оптической толщины необходимы данные о выбросах субмикронного аэрозоля для регионов преобладающих выбросов. Численные эксперименты по чувствительности привели к выводу, что интенсивность источников выбросов ПА в Азии особенно чувствительна к годовому ходу характеристик растительного покрова. Оценка глобального уровня выбросов ПА дала значение, равное 800 Мт/год, но с учетом усиления выбросов ПА в регионах Сахары, Китая, Австралии и Аравии это значение возрастает до 1700 Мт/год. Поэтому следует оценивать глобальные выбросы как находящиеся в пределах 800–1700 Мт/год (вместо ранее полученных экстремальных значений, равных 60 и 3000 Мт/год).

Bian и Zender [3] изучили влияние пылевого (минерального) аэрозоля на химические процессы в атмосфере, связанные с фотолизом и гетерогенными реакциями с участием малых газовых компонентов, происходящими на поверхности частиц ПА. С целью получения соответствующих количественных оценок осуществлено численное моделирование с использованием разработанной в Калифорнийском университете глобальной модели СТМ химических процессов с учетом дальнего переноса. По данным для модели DEAD задана изменяющаяся со временем микроструктура аэрозоля. Таблица содержит результаты вычислений, сделанных при раздельном учете только фотолиза или гетерогенных процессов, а также при интерактивном рассмотрении обоих факторов (NATA — регионы Северной Африки и тропической Атлантики)

Среднегодовые изменения (%) концентрации восьми МГК под воздействием ПА

МГК	Фотолиз, Δ_p				Гетерогенные реакции, Δ_H				Интерактивный учет, $\Delta_p + H$					k
	СП	ЮП	Земной шар	NATA	СП	ЮП	Земной шар	NATA	СП	ЮП	Земной шар	NATA	Земной шар	
O ₃	0,2	0,3	0,2	0,9	-1,5	-0,3	-0,9	-5,0	-1,3	-0,0	-0,7	-3,8	1,00	0,93
ОН	-4,0	-0,8	-2,4	-15,0	-16,4	-2,9	-9,6	-64,0	-18,5	-3,6	-11,1	-66,8	0,93	0,85
HNO ₃	0,4	0,3	0,3	0,8	-6,1	-1,5	-3,8	-28,3	-5,8	-1,2	-3,5	-27,7	1,00	1,01
HO ₂	-1,0	0,2	-0,4	-6,0	-9,1	-1,1	-5,1	-43M5	-9,6	-0,9	-5,2	-45,3	0,95	0,92
NO ₃	1,9	0,8	1,3	5,4	-10,2	-1,5	-5,9	-47,2	-8,7	-0,8	-4,7	-44,2	1,02	1,06
NO ₂	2,1	0,7	1,4	9,8	-0,5	-0,2	-0,3	-6,9	1,6	0,5	1,1	3,1	1,00	1,07
N ₂ O ₅	3,3	1,2	2,2	12,0	-3,4	-0,8	-2,1	-19,6	-0,3	0,4	0,0	-9,4	-	1,24
H ₂ O ₂	0,3	0,7	0,5	-0,6	-0,4	0,1	-0,2	-2,2	-0,2	0,8	0,3	-3,0	1,00	1,07

для северного (СП) и южного (ЮП) полушарий, а также для всего земного шара. Коэффициент интерактивности k , характеризующий нелинейное взаимодействие фотолиза и гетерогенных реакций, определяется соотношением

$$k = \Delta_{p+H} / (\Delta_p + \Delta_H).$$

Если k близок к единице, то это означает, что вклады Δ_p и Δ_H являются аддитивными (т.е. нелинейность не проявляется). Как видно из таблицы, для большей части рассматриваемых МГК среднегодовые изменения концентрации не превосходят нескольких процентов, за исключением гидроксила ОН (-11,1%).

Как и следовало ожидать, наибольшие изменения возникают в регионах, расположенных в направлении преобладающего ветра от источников ПА (Северная Африка, тропическая Атлантика, Аравийский п-ов). Обусловленные ПА изменения концентрации O₃ и ОН в северном полушарии более чем в 5 раз превосходят наблюдаемые в южном полушарии. Региональные особенности характеризуются тем, что вклад фотолиза доминирует в ограниченном числе регионов в низких и средних широтах, тогда как влияние гетерогенных процессов преобладает в остальной части глобальной атмосферы. Интерактивность двух исследуемых факторов слабо проявляется (в среднем) в глобальных масштабах, но гораздо более заметна в регионах запыленной атмосферы, где локальное влияние учета интерактивности в случае тропосферного озона может превышать 20%.

Фотолиз и гетерогенные реакции порождают эффекты противоположного знака с точки зрения воздействия на концентрации озона и нечетного азота, что определяет незначительность суммарного воздействия. Оба эти фактора порождают, однако, уменьшение концентраций ОН и HO₂. Среднегодовые изменения, обусловленные ПА, равны -0,7% (тропосферный озон), -11,1% (ОН), -5,2% (HO₂) и -3,5% (HNO₃). Поблизости от источников ПА возникает сильный годовой ход концентрации МГК. Так, например, по направлению ветра от Северной Африки и тропической Атлантики уменьшение концентрации ОН (-66,8%) в 6 раз превосходит среднглобальное.

Интересный факт состоит в том, что уровень среднегодового воздействия фотолиза на озон в южном полушарии выше, чем в северном, где значи-

тельно выше концентрации ПА и МГК – предшественников озона. В полярных регионах доминирующий вклад в изменение концентрации озона вносит дальний перенос O₃ и поэтому влияние локального ПА незначительно. Изменения концентрации тропосферного озона за счет фотолиза зависят не только от вертикального распределения ПА, но также от наличия предшественников O₃. Влияние гетерогенных реакций на O₃ чувствительно к вертикальному распределению ПА, что обусловлено главным образом зависимостью скорости гетерогенного усвоения от температуры. Авторы [2] подчеркнули предварительность полученных результатов и необходимость получения достаточно полных (необходимых для проверки адекватности численного моделирования) данных наблюдений.

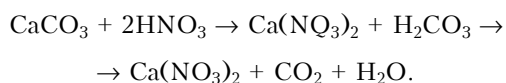
В контексте проблемы параметризации взаимодействия аэрозоля и МГК Hynes и др. [9] выполнили лабораторные исследования усвоения HNO₃ водно-ледяной пленкой, покрывающей стенки проточного реактора при температуре, соответствующей условиям верхней тропосферы (210–235 К). Измерения сделаны в «ледяном» интервале фазовой диаграммы HNO₃–H₂O. В диапазоне парциальной упругости HNO₃, равной (0,3–2,0) · 10⁻⁶ торр, наблюдалось непрерывное усвоение HNO₃ при температуре ниже 215 К, тогда как при температуре выше 215 К процесс усвоения зависел от времени. Если предположить, что покрытие поверхности ледяной пленкой может быть охарактеризовано лэнгмюровской изотермой для диссоциативной адсорбции, то энтальпия адсорбции HNO₃ на поверхности льда составляет -(54,0 ± 2,6) кДж/моль.

При неизменной парциальной упругости HNO₃ измерены значения максимального коэффициента усвоения y в зависимости от температуры, изменявшиеся от 0,03 при 215 К до 0,006 при 235 К. При температуре 218 К изменения парциальной упругости HNO₃ не оказывали существенного влияния на коэффициент усвоения. Усвоение на поверхности льда паров HCl, в которые предварительно была добавлена HNO₃, оказалось обратным процессом, а коадсорбция HNO₃ и HCl указывает на то, что молекулы HNO₃ обуславливали удаление молекул HCl с участков поверхности. Анализ усвоения HNO₃ поверхностью, содержащей HCl, показал, что молекулы HNO₃ порождают перемещение примерно 10³³ молекул HCl 1/км³. В этом контексте рассмотрены эффективность

перистых облаков в вымывании HNO_3 , а также значение этого процесса для активации реакций с участием хлора в тропосфере.

Ежегодно в атмосферу поступает около 1000–3000 Тг (терраграмм) минерального (пылевого) аэрозоля, поднятого ветром в воздух с подстилающей поверхности. Согласно имеющимся оценкам происходящее в настоящее время расширение площади аридных регионов приведет к возрастанию содержания пылевого аэрозоля в атмосфере. Поскольку мелкие частицы минерального аэрозоля имеют сравнительно большое время жизни в атмосфере, они подвергаются дальнему переносу, в процессе которого могут вступать в гетерогенные химические реакции с различными малыми газовыми компонентами атмосферы. Результатом подобных реакций могут быть изменения газофазного химического баланса, а также физико-химических свойств частиц аэрозоля. В свою очередь изменения таких физических характеристик аэрозоля, как их размер и форма, химический состав и гигроскопичность, повлияют на их оптические свойства и, следовательно, на специфику воздействия аэрозоля на климат.

Широко распространенным компонентом пылевого аэрозоля является химически активный карбонат кальция. Так как в качестве одного из МГК в атмосфере содержатся пары азотной кислоты, то оказываются возможными реакции:



Имеющиеся данные свидетельствуют о том, что химическая активность HNO_3 значительно усиливается в присутствии водяного пара, а твердые частицы карбоната кальция преобразуются в капли водного раствора нитрата кальция в ходе приведенной реакции, поскольку твердый нитрат кальция $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ (s) превращается в жидкий $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ (aq). Трансформация твердых частиц в жидкие капли через посредство гетерогенных химических реакций имеет важное значение в контексте проблемы воздействия аэрозоля на климат. Как показали выполненные Kueger и др. [16] лабораторные исследования с применением сканирующего электронного микроскопа (SEM) и дисперсионного рентгеновского анализа (EDX), отдельные частицы карбоната кальция вступают в реакции с газообразной азотной кислотой при температуре, равной 293 К. Рассмотрение изображений, полученных при помощи SEM, отчетливо продемонстрировало происходящее в ходе упомянутых реакций превращение частиц из твердого CaCO_3 в жидкие сферические капли. При этом процесс осуществляется двумя шагами, состоящими в трансформации карбоната кальция в нитрат кальция с последующим растворением нитрата кальция. Изменение фазового состояния частиц, а также значительная химическая активность азотной кислоты и CaCO_3 при низкой относительной влажности являются прямым следствием процесса растворения при низкой *RH*.

Происходящий в атмосфере фотолит азотистой кислоты (HONO) является одним из важных источников гидроксила OH в условиях загрязненной атмосферы. Установлено, что HONO образуется посредством трансформации окислов азота NO_x на поверхности частиц атмосферного аэрозоля, но механизм подобной трансформации мало изучен. С целью изучения этого механизма гетерогенной химической трансформации летом 2001 г. Wang и др. [28] выполнили измерения концентрации HONO и NO_2 в центре г. Феникс (штат Аризона, США) с применением методики DOAS дифференциальной оптической абсорбционной спектроскопии и с использованием длинной (около 3,3 км) трассы. Анализ результатов измерений привел к выводу, что отношение концентраций $[\text{HONO}]/[\text{NO}_2]$ редко превосходит 3%. Однако существенный рост этого отношения наблюдался в периоды двух возникших ночью пылевых бурь. Беспрецедентно высокие значения отношения концентраций, достигавшие ~19%, побуждают предположить наличие очень эффективного процесса гетерогенной трансформации NO_2 в HONO на поверхности частиц минерального пылевого аэрозоля. Это означает, что в условиях загрязненной атмосферы и пылевых бурь происходит значительное усиление трансформации NO_2 в HONO и, следовательно, — интенсификация образования OH .

Jordan и др. [11] обсудили результаты анализа химического состава проб аэрозоля, взятых с самолета-лаборатории DC-8 в атмосфере над западным сектором Тихого океана в ходе осуществления полевого наблюдательного эксперимента TRACE-P. Основной целью анализа было исследование усвоения NO_3^- и SO_4^{2-} на поверхности частиц пылевого аэрозоля, поступающего главным образом из пустынь Китая, путем сравнения данных, относящихся к условиям запыленной и чистой атмосфер. Запыленный воздух характеризовался также повышенной концентрацией таких малых газовых компонентов антропогенного происхождения, как HNO_3 , SO_2 и CO , которая превосходила соответствующую условиям чистой атмосферы в 2,7; 6,2 и 1,5 раза соответственно. Подобная ситуация благоприятствовала интенсификации усвоения NO_3^- и SO_4^{2-} на частицах грубодисперсной фракции ПА, что обусловило возрастание отношений смеси для такого рода частиц в среднем в 5,7 и 2,6 раза соответственно.

Количество содержащихся в тропосфере ионов SO_4^{2-} было достаточным не только для усвоения всего имевшегося NH_4^+ , но также и для вступления в реакцию с CaCO_3 . Это исключает возможность повышенной концентрации NO_3^- в мелкодисперсной моде NH_4NO_3 . Аэрозольные ионы NO_3^- (p- NO_3^-) составляли, в среднем, около 54% по отношению к общему NO_3^- (t- NO_3^-), достигая максимального уровня 72% в центре пылевого шлейфа, распространявшегося с континента. В незапыленной части

атмосферы вклад $p\text{-NO}_3^-$ в $t\text{-NO}_3^-$ составлял лишь 37% (вероятной причиной подобной ситуации является избыток морского солевого аэрозоля). В тех регионах, где влияние ПА и морского солевого аэрозоля было минимальным, доля $p\text{-NO}_3^-$ в общем $t\text{-NO}_3^-$, была меньше 15%.

Полученные в работе [11] результаты свидетельствуют о возможности существенного усвоения *in situ* кислотных газов на щелочных частицах ПА, следствием которого оказывается удаление из атмосферы азота, которое может иметь важное значение в региональных масштабах. Наличие ионов NO_3^- и SO_4^{2-} на частицах грубодисперсного аэрозоля может приводить к усилению кислотных осадений и к соответствующим вредным воздействиям на экосистемы суши. Для морских экосистем следствием усиленного осадения NO_3^- может оказаться дефицит этого биогена для прибрежной биоты. Естественно, что подобные воздействия могут стать еще более существенными в условиях дальнейшей индустриализации Восточной Азии.

На основе использования боксовой модели Meier и Hendricks [24] осуществили численное моделирование возможных возмущающих воздействий на химические процессы в средней тропосфере, обусловленные гетерогенными химическими реакциями на поверхности ледяных частиц перистых облаков при усвоении ими химически активных и инертных малых газовых компонентов. Особое внимание уделено процессу денитрификации за счет гетерогенных реакций с участием HNO_3 при адсорбции частицами газообразной HNO_3 , а также денитрификации, обусловленной гравитационным оседанием ледяных частиц.

Результаты численного моделирования свидетельствуют о том, что рассматриваемые химические процессы в перистых облаках могут породить сильный локальный спад содержания HNO_3 и NO_x в верхней тропосфере. Следствием уменьшения концентрации NO оказывается спад отношения концентраций OH/HO_2 и концентрации OH . В работе [24] получены оценки возникающего в таких условиях уменьшения содержания тропосферного озона. Сделаны, в частности, расчеты чувствительности подобного уменьшения к эффективности адсорбции HNO_3 , скорости седиментации частиц и концентрации NO_x в тропосфере.

Численные эксперименты по чувствительности показали, что воздействие происходящих в облаках гетерогенных реакций определяется главным образом не сопровождающимся химическими реакциями (инертным) усвоением HNO_3 на ледяных частицах облаков, которое сильно зависит от эффективности адсорбции HNO_3 и последующей седиментацией частиц. Если предположить наличие очень сильного усвоения HNO_3 , то спад отношения смеси озона может достигать 14%. Из полученных результатов следует также, что воздействие процессов в перистых облаках на тропосферный озон чувствительно к уровню концентрации NO_x в тропосфере. В рас-

считываемых условиях связанная с гетерогенными химическими реакциями на поверхности ледяных частиц активация хлора оказывает лишь второстепенное влияние на химические процессы, ответственные за изменения содержания тропосферного озона. Влияние усвоения ледяными частицами OH , HO_2 и H_2O_2 заметно проявляется лишь в периоды очень интенсивного образования перистых облаков. Пока что отсутствие необходимых данных наблюдений не позволяет выполнить валидацию обсужденных результатов.

В настоящее время общепризнано, что в условиях возникновения интенсивного смога главная часть аэрозольного органического углерода образуется за счет вторичных процессов газофазной трансформации, важный вклад в которую вносят биогенные предшественники. Поскольку процессы нуклеации определяются вкладами нескольких компонентов, нет необходимости (для образования частиц) в наличии высокого уровня пересыщения по отношению к какому-то отдельному компоненту. Это, в частности, означает, что образование частиц может происходить при сравнительно невысокой концентрации биогенных предшественников аэрозоля. Даже если условия для гомогенной нуклеации оказываются неблагоприятными, могут происходить процессы образования ультрамелких частиц за счет механизмов ионной нуклеации. Возникающий таким образом органический аэрозоль может подвергаться дальнейшей трансформации в результате реакций с участием свободных радикалов и гидроксила.

Хотя вещество гумуса составляет около 70% всего органического вещества в глобальных континентальных и водных резервуарах, до сих пор не было установлено связи между этими гигантскими резервуарами и составом мелкодисперсного органического аэрозоля. В этой связи Gelencsér и др. [6] предложили новую гипотезу, согласно которой возможно образование подобных гумусу веществ, которые всегда присутствуют в составе мелкодисперсного аэрозоля. Образование такого рода веществ связано с наличием огромного резервуара органического вещества в почвах, которое может служить источником формирования органического аэрозоля в атмосфере за счет процессов испарения, конденсации и полимеризации (в аэрозольной фазе) низкомолекулярных компонентов, почвенного гумуса.

Предлагаемая в работе [6] гипотеза опирается на результаты сравнительного исследования химического состава органических компонентов, содержащихся в мелкодисперсном аэрозоле, а также в природных гумусовых и фульвокислотах. Хотя порядок величины суммарного потока из почвы всех продуктов разложения почвы составляет всего $1 \text{ нг}/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$, он достаточен для поддержания массовой концентрации, сравнимой с соответствующей мелкодисперсному органическому аэрозолю. Этот вывод означает, что предлагаемый механизм может вносить существенный вклад в формирование мелкодисперсного органического аэрозоля на суше. Определенный вклад в образование гумусоподобного полимерного вещества на суше могут вносить

также другие природные и антропогенные источники. Предложенная гипотеза требует, конечно, подтверждения по данным наблюдений.

Распределение нитрата между газообразной и аэрозольной фазами оказывает значительное влияние на ход химических реакций в тропосфере и на формирование биогеохимических круговоротов соединений азота. Важно, в частности, что пары азотной кислоты (HNO_3) могут вступать в реакцию с аммиаком (NH_3), в результате чего возникает мелкодисперсный аэрозоль из нитрата аммиака. На содержание газообразной азотной кислоты в тропосфере влияет наличие минерального аэрозоля, а также аэрозоля, образующегося при сжигании биомассы, поскольку аэрозоль служит химическим стоком для HNO_3 . Выведение HNO_3 из атмосферы может быть обусловлено и морским солевым аэрозолем, взаимодействие с которым приводит к образованию грубодисперсного нитратного аэрозоля. Возникновение аэрозольного нитрата может быть связано также с происходящими ночью гетерогенными реакциями с участием NO_3 и N_2O_5 на увлажненной поверхности частиц сульфатного аэрозоля. Как природный, так и антропогенный аэрозоль претерпевают дальний перенос, следствием которого было, в частности, обнаружение сульфатного и нитратного аэрозолей в удаленных регионах Тихого океана, а над тропиками Индийского океана было зарегистрировано наличие частиц аэрозоля, состоящих из сульфатов, нитратов, органических соединений, черного углерода, пепла и других компонентов.

Ма и др. [21] обсудили результаты измерений распределения по размерам ионного состава аэрозоля (NH_4^+ , Na^- , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , SO_4^{2-} , Cl^- , NO_3^- , CO_3^{2-} , муравьиная, уксусная и щавелевая кислоты), концентрации частиц органического и черного углерода, газообразных HNO_3 и SO_2 на обсерватории Валигуан (Waliguan), расположенной в северо-восточной части Тибетского плато ($36^\circ 17'$ с.ш.; $100^\circ 54'$ в.д., 3816 м над уровнем моря) в октябре – ноябре 1997 г. и в январе 1998 г. Главной целью обработки результатов наблюдений был анализ распределения нитрата между газообразной и жидкой фазами, который показал, что нитрат присутствовал главным образом в аэрозольной фазе при типичном значении отношения концентраций аэрозольного и общего нитрата ($\text{NO}_3^- (\text{p}) / (\text{HNO}_3 (\text{p}) + \text{HNO}_3 (\text{g}))$), равном примерно 0,9. Обнаружена изменчивость микроструктуры различных проб нитратного аэрозоля, причем количество нитрата, приходящегося на долю мелкодисперсной моды (диаметр частиц $d_p < 2$ мкм), было, как правило, больше или сравнимо с соответствующим грубодисперсной моде.

Результаты численного моделирования распределения аэрозольного нитрата между двумя модами с использованием модели химического равновесия между газообразной и аэрозольной фазами оказались в хорошем (в пределах погрешностей измерений) согласии с данными наблюдений. В работе [21] проанализированы возможные химические реакции

образования нитратного аэрозоля с учетом измеренной зависимости содержания ионного состава аэрозоля от размеров частиц. Подобный анализ привел к выводу, что ионный состав мелкодисперсной фракции аэрозоля определяется реакцией между газообразными азотной кислотой и аммиаком, тогда как частицы грубодисперсной моды образуются посредством конденсации паров азотной кислоты на поверхности частиц минерального аэрозоля. Наличие черного углерода, а также аккумуляции калия и оксалата в частицах мелкодисперсного аэрозоля является сигнатурой вклада сжигания биомассы (и последующего дальнего переноса).

2. Фотохимические процессы с участием аэрозоля

Martin и др. [23] исследовали чувствительность содержания в тропосфере таких оксидантов, как OH , O_3 и предшественники O_3 , к воздействиям атмосферного аэрозоля, которая ранее, как правило, не рассматривалась в глобальных моделях химических процессов в атмосфере. В этой связи рассмотрены: 1) обусловленные аэрозолем рассеяние и поглощение ультрафиолетовой радиации; 2) усвоение упомянутых малых газовых компонентов в ходе химических реакций с участием HO_2 , NO_2 и NO_3 . Расчеты чувствительности сделаны с использованием глобальной трехмерной модели химических процессов в тропосфере (GEOS-CHEM) при задании трехмерных глобальных полей распределения сульфата, черного и органического углерода, морского солевого и пылевого аэрозолей, вычисленных с применением глобальной модели GOCART при задании тех же глобальных полей метеорологических параметров. Не рассматривался лишь вклад гидролиза N_2O_5 в частицах аэрозоля, важность которого была изучена ранее и учтена в современных моделях химических процессов в тропосфере.

Значительное влияние аэрозоля проявляется как снижение частоты фотолиза и ослабление химического усвоения HO_2 . Изменения частоты фотолиза связаны главным образом с воздействиями за счет поглощающего аэрозоля (влияние рассеивающего сульфатного аэрозоля незначительно). Аэрозоль обуславливает, в частности, уменьшение частоты фотолиза $\text{J}(\text{O}^1\text{D})$ в случае трансформации $\text{O}_3 \rightarrow \text{O}^1\text{D}$ вблизи подстилающей поверхности в пределах 5–15% на большей части северного полушария, что обусловлено главным образом пылевым (минеральным) аэрозолем, и в еще большей степени (до двух раз) в регионах сжигания биомассы (в этих случаях – за счет черного углерода). В результате усвоения HO_2 аэрозолем возникают потери общего HO_x ($= \text{OH} + \text{перекиси}$) более 10% в пограничном слое атмосферы (ПСА) большей части континентальных регионов.

Влияние гетерогенных химических реакций на поверхности частиц аэрозоля проявляется наиболее сильно там, где имеет место высокая концентрация мелкодисперсного аэрозоля, способного стимулировать газофазные реакции превращения газа в частицы.

В условиях загрязненной атмосферы Восточной Европы (преимущественно за счет сульфата и органического углерода) обусловленное аэрозолем усвоение NO_x достигает 50–70% суммарных потерь NO_x и превышает 70% в регионах сжигания биомассы в тропиках (в данном случае речь идет о частицах из органического углерода). Аэрозоли порождают уменьшение концентрации ОН порядка 5–35% на большей части северного полушария, до двух раз в Северной Европе (в августе) и до четырех раз в Индии (в марте). Относительно слабо проявляется химическое усвоение NO_2 и NO_3 . Подобные процессы приводят к изменениям концентрации NHO_3 более 10% только в тропиках Северной Атлантики, в Сахаре и над океанами южного полушария.

В регионах континентов проявляется лишь небольшое аэрозольно обусловленное возрастание концентрации NO_x в результате уменьшения концентрации ОН. Среднегодовое среднеглобальное уменьшение концентрации ОН за счет влияния аэрозоля составляет 9% (это сравнимо с вкладом гидролиза, обусловленного N_2O_5), а в северном полушарии 13%. Около 60% глобального спада концентрации ОН связано с радиационными эффектами, определяемыми ПА. Среднегодовой среднеглобальный уровень образования O_3 снижается на 6%, но бюджет O_3 в тропосфере остается практически неизменным. Концентрация СО увеличивается на 5–15 млрд⁻¹ на большей части северного полушария. Спад O_3 в ПСА составляет 15–45 млрд⁻¹ в Южной Азии в период сезона сжигания биомассы в марте, на 5–9 млрд⁻¹ летом в Северной Европе и лишь на 1–3 млрд⁻¹ в США. Можно считать, что приземная концентрация озона в Западной Европе и в других промышленных регионах возрастает, если происходит снижение выбросов в атмосферу аэрозоля без сопровождающего их уменьшения концентрации предшественников озона. Глобальный бюджет тропосферного озона характеризуется уровнем химически обусловленного образования, равным 4924, а потерь – 4377 г O_3 /год.

Осуществленный Ма и др. [22] анализ результатов выполненных 24 февраля – 10 апреля 2001 г. в рамках полевого эксперимента TRACE-P самолетных измерений состава шлейфа загрязненных воздушных масс, поступавших из региона Китая на акваторию западного сектора Тихого океана, привел к выводу, что концентрация ионов калия (K^+) в мелкодисперсном аэрозоле может служить однозначным трассером биодыма (продуктов сжигания биомассы на континенте). По данным полетов самолетов-лабораторий DC-8 и P-3В, совершавшихся из аэропортов в Гонконге, Китае и с базы ВВС США в Иокоте (Япония), наличие K^+ в мелкодисперсном аэрозоле было зарегистрировано примерно в 20% всех случаев наблюдений. Обнаружена корреляция K^+ с поглощающими частицами аэрозоля ($r^2 = 0,73$), аммонием ($r^2 = 0,77$) и СО ($r^2 = 0,61$). В рассматриваемых данных наблюдений корреляция между концентрациями K^+ и СО оказалась более высокой, чем между метилхлоридом (CH_3Cl)

и СО ($r^2 = 0,50$), который часто использовался как трассер биодыма. Отсутствие корреляции между K^+ и натрием или кальцием свидетельствует о том, что вклады морского солевого и минерального пылевого аэрозоля в формирование концентрации K^+ были незначительными.

Наиболее отчетливое присутствие продуктов сжигания биомассы наблюдалось в полосе широт 15–25° с.ш. на высотах 2–4 км. Рассмотрение «обратных» траекторий воздушных масс и спутниковой информации позволило заключить, что шлейфы продуктов сжигания биомассы возникали в регионах Юго-Восточной Азии. В этих случаях наблюдалась повышенная концентрация (при наличии взаимной корреляции) K^+ , NH_4^+ , NO_3^- и поглощающих частиц аэрозоля. В полосе широт больше 25° с.ш. для шлейфа загрязненной в пограничном слое атмосферы был характерен смешанный состав, включавший как биодым, так и продукты сжигания ископаемых топлив (SO_4^{2-}). В период TRACE-P наблюдались 5 шлейфов (из общего числа 53), расположенных севернее 25° с.ш. Подобная ситуация имела место и через 1 мес, когда осуществлялся полевой наблюдательный эксперимент ACE-Asia. Анализ «обратных» траекторий показал, что такого рода шлейфы были связаны с воздушными массами, претерпевшими адвекцию в довольно узкой полосе широт (34–40° с.ш.) вдоль восточного побережья Китая, где расположены такие мегагорода, как Пекин и Тянь-цзинь.

Источниками биодыма служили в этих случаях, по-видимому, очаги сжигания биотоплива. Для характеристики относительного вклада биодыма в формирование шлейфов смешанного состава использованы данные о молярных отношениях $d\text{K}^+/d\text{SO}_4^{2-}$ и SO_2/CO для мелкодисперсного аэрозоля. Согласно данным по $d\text{K}^+/d\text{SO}_4^{2-}$, наблюдается корреляция между относительным вкладом биодыма и концентрацией неорганического мелкодисперсного аэрозоля ($r^2 = 0,93$), а также объемом мелкодисперсной фракции аэрозоля ($r^2 = 0,85$). Шлейф смешанного состава с максимальными значениями объема (массы) мелкодисперсного аэрозоля, K^+ , NH_4^+ , NO_3^- и SO_4^{2-} , поглощающего (сажевого) аэрозоля и СО зарегистрирован в Желтом море. Около 60% состава шлейфа приходилось на долю выбросов биодыма. В среднем вклад биодыма составляет около 35–40% по отношению к массе неорганического мелкодисперсного аэрозоля в шлейфах смешанного состава, наблюдавшихся севернее 25° с.ш.

За последние годы были выполнены многочисленные исследования влияния тропосферного аэрозоля на химические реакции (бюджет различных малых газовых компонентов атмосферы) и процессы фотолиза в отдельных пунктах и в региональных масштабах. До сих пор не было, однако, предпринято попыток обобщения полученных результатов в глобальных масштабах и на протяжении длительного времени (порядка десятилетий), что необ-

ходимо для оценки глобальных бюджетов МГК и их вкладов в формирование воздействия парникового эффекта атмосферы на климат. Подобная ситуация обусловлена отчасти отсутствием необходимой надежной информации о свойствах аэрозоля, формализованных в форме моделей глобального аэрозоля. Главным источником подобной информации могут, конечно, служить только данные спутникового дистанционного зондирования аэрозоля.

Bian и др. [2] выполнили анализ влияния аэрозоля на формирование глобальных бюджетов O_3 , OH и CH_4 посредством обусловленных аэрозолем изменений скоростей фотолиза и прямого воздействия гетерогенных химических реакций на поверхности частиц аэрозоля. Оценки влияния на фотолиз получены с использованием глобальной модели переноса МГК в тропосфере с учетом соответствующих химических реакций при задании глобальных моделей аэрозоля над океаном по данным спутниковых наблюдений, а также (над сушей и над океанами) расчетных моделей аэрозоля. При глобальном осреднении влияние аэрозоля на фотолиз проявляется в возрастании содержания O_3 в тропосфере на 0,63 е.Д. (единицы Добсона) и увеличении концентрации CH_4 на 130 млрд^{-1} , обусловленном спадом концентрации OH на 8%. Следствием подобного возрастания содержания рассматриваемых двух парниковых газов в тропосфере оказывается косвенное воздействие аэрозоля (как природного, так и антропогенного происхождения) на радиационное возмущающее воздействие, составляющее $+0,08 \text{ Вт/м}^2$.

Хотя обсуждаемая оценка вклада CH_4 является среднеглобальной, следует иметь в виду, что изменения содержания OH и CH_4 имеют региональную природу, сильнее всего проявляясь в Северо-Западной Африке (в январе) и в Индии и на юге Африки (в июле), причем это влияние более значительно в июле, чем в январе, и в северном полушарии, а не в южном. Преобладающее воздействие обусловлено аэрозолем над сушей. Глобально осредненный вклад аэрозоля над Мировым океаном составляет менее одной трети.

Lefter и др. [19] выполнили сравнение измеренных значений частот фотолиза с помощью сканирующего спектрометра SAFS для определения актиничного потока радиации с результатами численного моделирования для условий безоблачной атмосферы с применением боксовой фотохимической модели CFM. В среднем отношение измеренной частоты фотолиза jNO_2 (по данным самолетных наблюдений в период осуществления полевого наблюдательного эксперимента TRACE-P) к вычисленной оказалось равным $0,943 \pm 0,271$. Поскольку, однако, безоблачные условия имели место лишь в 40% случаев (в период TRACE-P), результаты вычислений нельзя рассматривать как достаточно репрезентативные, тем более что влияние облачности на частоты фотолиза проявляется значительно сильнее (варьируя от -90 до 200%), чем аэрозоля (не более $\pm 20\%$).

Рассчитанные и измеренные значения jNO_2 и $j(O_1D)$ различались по данным самолетного зондирования вертикальных профилей на 9% и в пределах $0-7\%$ соответственно для безоблачной атмосферы и для атмосферы при малой аэрозольной оптической толщине (AOT). Это означает, что обеспечение расхождений между измеренными и рассчитанными значениями частот фотолиза, не превосходящих 10%, невозможно без достоверной входной информации о характеристиках аэрозоля даже при малых значениях AOT. В условиях химического состава атмосферы, наблюдавшихся в периоды TRACE-P, значения содержания OH , NO и HO_2 были более чувствительны к изменениям (или погрешностям) частот фотолиза, чем уровни концентрации других соединений (например, $CH_3C(O)O_2$, CH_3OOH).

Различные соединения, включая NO_2 , PAN и $HCHO$, характеризовались неодинаковой чувствительностью к изменениям скорости фотолиза j ниже и выше пограничного слоя атмосферы. Имеет место линейное возрастание или уменьшение скоростей образования и разрушения O_3 в зависимости от изменений (или погрешностей) частот фотолиза, которое проявляется (в конечном счете) как тенденция увеличения концентрации O_3 . Согласно данным наблюдений во время TRACE-P, суммарное воздействие облаков и аэрозоля на фотохимические процессы проявлялось как сильное уменьшение фотохимически обусловленного образования O_3 в пограничном слое атмосферы.

Возрастающий уровень загрязнений атмосферы определяет актуальность совершенствования моделей качества воздуха (AQM). В этом контексте Rodriguez и Dabdub [25] выполнили анализ глобальных данных о чувствительности AQM к выбросам загрязнений в атмосферу с использованием численной имитационной модели SACM механизмов химических реакций в атмосфере, разработанной в Калифорнийском технологическом институте. При этом главное внимание уделено количественным оценкам неопределенностей, характеризующих концентрацию вторичного органического аэрозоля (SOA). Для оценок чувствительности к заданию схемы совокупности химических реакций, определяющих концентрацию SOA, использован метод Монте-Карло.

На примере трех осуществляющихся летом ситуаций проанализированы неопределенности скорости изменения различных рассматриваемых величин. Обсуждаемые ситуации охватывают достаточно широкие диапазоны первоначальных значений концентрации различных химически активных органических газообразных компонентов и окислов азота, соответствующие условиям формирования повышенной концентрации озона в загрязненной городской атмосфере. В дополнение к расчетам неопределенностей за счет концентрации газообразных предшественников SOA аналогичные оценки получены с учетом O_3 , $HCHO$, H_2O_2 и PAN (пероксиацетил нитрата).

Полученные в работе [25] результаты показали, что концентрации газообразных предшественников SOA, предвычисленные с учетом определяемых моделью SACM номинальных значений скорости изменения различных параметров, близки к оценкам, полученным с использованием метода Монте-Карло. Неопределенности оценок газообразных предшественников SOA с использованием модели SACM порождают относительные погрешности от 30% при отношении концентраций VOC/NO_x, равном 8:1, до 39%, если это отношение возрастает до 32:1. Хотя обсуждаемые результаты продемонстрировали, что реакции, связанные с фотоокислением ароматических соединений и прямым преобразованием альдегидов в полунлетучие органические кислоты, не оказываются наиболее существенными для образования SOA, оценки влияния изменения параметров скоростей реакций согласуются с полученными ранее.

Важный новый вывод состоит в том, что самыми значительными факторами надежности предвычисления концентрации SOA является надежность информации о фотоллизе NO₂ и HCHO, а также о реакции между ароматическими соединениями и OH при значениях отношения VOC/NO_x меньше 17:1. Концентрации предшественников SOA наиболее чувствительно зависят от потерь OH в результате его реакции с NO₂ при низком уровне VOC/NO_x. Однако в случае больших значений этого отношения наиболее существенную роль в образовании SOA играет реакция O₃ с NO.

В рамках программы мониторинга характеристик городской атмосферы на «суперполигоне» в г. Атланта (США), осуществленной в августе 1999 г., для измерений массовой концентрации и химического состава мелкодисперсного аэрозоля PM-2,5 (частиц диаметром меньше 2,5 мкм) применялся трехканальный монитор химического состава PCM. Эта аппаратура позволяет определять осредненные за интервалы времени в пределах 10–24 ч значения концентрации газообразных NH₃, HCl, HNO₃, HONO, SO₂, а также уксусной, муравьиной и щавелевой кислот. Упомянутый период наблюдений характеризовался условиями устойчивой (застойной) атмосферы, которые сопровождалась высокими уровнями температуры, относительной влажности воздуха и ультрафиолетовой радиации, что благоприятствовало усилению активности фотохимических процессов, образованию приземного озона и мелкодисперсного аэрозоля PM-2,5. Выполненный Baumann и др. [1] анализ данных наблюдений позволил выявить фотохимические источники HNO₃, HONO, уксусной и муравьиной кислот. Показано, однако, что специфические особенности методики измерений обусловили заниженность (завышенность) измеренной концентрации [HNO₃]/[HONO]. В работе [1] обсуждены особенности обработки данных измерений содержания органического углерода в аэрозоле, связанные с введением эмпирической поправки на неучтенные органические компоненты (OOE): концентрация [OOE] = 0,6[OC]. Несмотря, однако, на введение

подобной поправки, около (13 ± 10)% измерений массовой концентрации органического аэрозоля все еще включали неучтенные компоненты. Получение дополнительных фильтровых проб позволило, тем не менее, достичь полного замыкания баланса массы аэрозоля.

Предполагается, что фотохимически «достаточно постаревшие» и хорошо перемешанные воздушные массы содержат более высоко окисленные органические и менее летучие функциональные группы соединений, тогда как для застойных воздушных масс типично наличие менее окисленной и поэтому более летучей аэрозольной органики. Сульфаты и все органические соединения (включая содержащиеся в частицах аэрозоля легкие органические кислоты, органический углерод и OOE) вносят главный вклад в формирование массы мелкодисперсного аэрозоля PM-2,5, составляя (33 ± 8) и (39 ± 12)% массы соответственно. Оценки кислотности, основанные на рассмотрении в качестве компонентов аэрозоля SO₄²⁻ / NO₃⁻ / NH₄⁺, привели к выводу о наличии слегка кислотных условий.

С давних пор (особенно в контексте проблемы кислотных дождей) большое внимание привлекают исследования pH для водной фазы в атмосфере. К настоящему времени механизмы формирования кислотных осадков изучены сравнительно адекватно. Было показано, в частности, что значение pH для капель является одним из наиболее существенных параметров, характеризующих динамику химических реакций в водной фазе в атмосфере. В облачных каплях скорость процессов окисления в сильной степени зависит от pH, что обусловлено главным образом спадом растворимости малых газовых компонентов с уменьшением pH. Изменения pH влияют также на растворимость трассерных металлов и, следовательно, изменяют каталитические циклы в каплях, в которых участвуют металлы. Уровень pH капель определяется балансом между присутствующими кислотными и нейтрализующими компонентами.

Главными кислотными компонентами, имеющими преимущественно антропогенное происхождение, являются H₂SO₄ и HNO₃, предшественниками которых служат соответственно SO₂ и NO_x, тогда как нейтрализующими компонентами служат аммоний NH₄⁺, существующий, в основном, в газовой фазе, и частицы минерального аэрозоля. Если процесс растворения газа достаточно удовлетворительно описывается с учетом закона Генри и процессов диффузионной аккомодации, то процесс растворения аэрозоля остается во многом неясным.

Desboeufs и др. [5] обсудили результаты лабораторных исследований pH, позволившие воспроизвести процесс растворения частиц аэрозоля в облачных каплях и проанализировать, каким образом эти частицы могут влиять на pH капель. Изучено при этом влияние двух типов аэрозоля почвенного и антропогенного происхождения. Опыты, осуществленные с использованием проточной кюветы, показали, что изменения pH, обусловленные рас-

творением аэрозоля, продолжаются до 30 мин, что соответствует типичному диапазону времени жизни облачных капель. Изменения параметра рН зависят от его первоначального значения. В диапазоне рН от 3 до 5 его максимальная изменчивость имеет место при высоких значениях рН.

В работе [5] получено соотношение между нейтрализующей способностью аэрозоля (NCA), т.е. количеством нескомпенсированных восстанавливающих компонентов, и рН после нейтрализации. Величина NCA зависит от состава аэрозоля: наличие силикатов определяет достаточно заметный уровень NCA, тогда как графит С обуславливает отрицательное значение NCA, т.е. порождает закисление. Химический состав аэрозоля может изменяться в процессах эвакоконденсации облаков, особенно при поступлении на поверхность частиц аэрозоля сульфата или серной кислоты. Существенное изменение ПСА происходит в таких условиях, когда количество растворенной кислоты превосходит нейтрализующую способность аэрозоля.

Результаты предпринятых Kalberer и др. [13] лабораторных экспериментов продемонстрировали, что следствием фотоокисления органических соединений является образование существенной фракции аэрозоля, состоящего из полимеров, причем полимеризация происходит за счет реакций между карбонилами и их гидратами. Выполнив анализ природных органических соединений, выбрасываемых в атмосферу влажными тропическими лесами Амазонии, Claeys и др. [4] обнаружили значительное количество ранее не наблюдавшихся полярных органических соединений (полиолов). Низкая упругость паров подобных полиолов благоприятствует их конденсации на частицах аэрозоля. Оценки показали, что за счет фотоокисления изопрена возможно образование в глобальных масштабах около 2 Тг полиолов, что составляет значительную долю суммарной биогенной продукции вторичного аэрозоля (8–40 Тг). Проблему образования вторичного аэрозоля за счет газофазного окисления органических соединений детально обсудили Griffin и др. [7, 8]. Laskin и др. [17] изучили в лабораторных условиях реакции на поверхности частиц аэрозоля, которые служат источником образования сульфатов в частицах морского солевого аэрозоля.

Заключение

Очевидный вывод из сделанного выше краткого обзора состоит в том, что исследования взаимодействия аэрозоля и малых газовых компонентов атмосферы находятся пока что на первоначальной стадии развития.

1. *Baumann K., Ilt F., Zhao J.Z., Chameides W.L.* Discrete measurements of reactive gases and fine particle mass and composition during the 1999 Atlanta Supersite Experiment // *J. Geophys. Res. D.* 2003. V. 108. N 7. P. SOS 4/1–SOS 4/20.
2. *Bian H., Prather M.J., Takemura T.* Tropospheric aerosol impacts on trace gas budgets through photolysis

- // *J. Geophys. Res. D.* 2003. V. 108. N 8. P. ACH 4/1–ACH 4/10.
3. *Bian H., Zender C.S.* Mineral dust and global tropospheric chemistry: Relative roles of photolysis and heterogeneous uptake // *J. Geophys. Res. D.* 2003. V. 108. N 21. P. ACH 8/1–ACH 8/14.
 4. *Claeys M., Graham B., Vas G., Wang W., Vermeylen R., Pashynska V., Cafmeyer J., Guyon P., Andreae M.O., Artaxo P., Maenhaut W.* Formation of secondary organic aerosols through photooxidation of isoprene // *Science.* 2004. V. 303. N 5661. P. 1173–1176.
 5. *Desboeufs K. V., Losno R., Colin J. L.* Relationship between droplet pH and aerosol dissolution kinetics: Effect of incorporated aerosol particles on droplet pH during cloud processing // *J. Atmos. Chem.* 2003. V. 46. N 2. P. 159–172.
 6. *Gelenczér A., Hoffer A., Krivácsy Z., Kiss G., Molnár A., Mészáros E.* On the possible origin of humic matter in fine continental aerosol // *J. Geophys. Res. D.* 2002. V. 107. N 21. P. ICC 2/1–ICC 2/6.
 7. *Griffin R.J., Dabdub D., Seinfeld J.H.* Secondary organic aerosol. 1. Atmospheric chemical mechanism for production of molecular constituents // *J. Geophys. Res. D.* 2002. V. 107. N 17. P. AAC 3/1–AAC 3/26.
 8. *Griffin R.J., Nguyen K., Dabdub D., Seinfeld J.H.* A coupled hydrophobic-hydrophilic model for predicting secondary aerosol formation // *J. Chem.* 2003. V. 44. P. 171–190.
 9. *Hynes R.G., Fernandez M.Z., Cox R.A.* Uptake of HNO₃ on water-ice and coadsorption of HNO₃ and HCl in the temperature range 210–235K // *J. Geophys. Res. D.* 2003. V. 108. N 24. P. AAC 18/1–AAC 18/11.
 10. *Jacobson M.Z.* Analysis of aerosol interactions with numerical techniques for solving coagulation, nucleation, condensation, dissolution, and reversible chemistry among multiple size distributions // *J. Geophys. Res. D.* 2002. V. 107. N 19. P. AAC 2/1–AAC 2/23.
 11. *Jordan C.E., Dibb J.E., Anderson B.E., Fuelberg H.E.* Uptake of nitrate and sulfate on dust aerosols during TRACE-P // *J. Geophys. Res. D.* 2003. V. 108. N 21. P. GTE 38/1–GTE 38/10.
 12. *Jourdain B., Legrand M.* Year-round records of bulk and size-segregated aerosol composition and HCl and HNO₃ levels in the Dumont d'Urville (coastal Antarctica) atmosphere: Implications for sea-salt aerosol fractionation in the winter and summer // *J. Geophys. Res. D.* 2002. V. 107. N 22. P. ACH 20/1–ACH 20/13.
 13. *Kalberer M., Paulsen D., Sax M., Steinbacher M., Dommen J., Prevot A.S.H., Fisseha R., Weingartner E., Frankevich V., Zenobi R., Baltenspreger U.* Identification of polymers as major components of atmospheric organic aerosols // *Science.* 2004. V. 303. N 5664. P. 1659–1662.
 14. *Kawamura K., Umemoto N., Mochida M.* Water-soluble dicarboxylic acids in the tropospheric aerosols collected over east Asia and western North Pacific by ACE-Asia C-130 aircraft // *J. Geophys. Res. D.* 2003. V. 108. N 23. P. ACE 7/1–ACE 7/7.
 15. *Korontzi S., Ward D.E., Susott R.A., Yokelson R.J., Justice C.O., Hobbs P.V., Smithwick E.A.H., Hao W.M.* Seasonal variation and ecosystem dependence of emission factors for selected trace gases and PM-2.5 for southern African Savanna fires // *J. Geophys. Res. D.* 2003. V. 108. N 24. P. ACH 7/1–ACH 7/14.
 16. *Krueger B.J., Grassian V.H., Laskin A., Cowin J.P.* The transformation of soil atmospheric particles into liquid droplets through heterogeneous chemistry: Laboratory insights into the processing of calcium containing

- mineral dust aerosol in the troposphere // *Geophys. Res. Lett.* 2003. V. 30. N 8. P. 48/1–48/4.
17. *Laskin A., Gasper D.J., Wang W., Hunt S.W., Co-win J.P., Colson S.D., Finloyson-Pitts B.J.* Reactions at interfaces as a source of sulfate formation in sea salt particles // *Science*. 2003. V. 301. P. 340–344.
 18. *Lee Y.-N., Weber R., Ma Y., Orsini D., Maxwell-Meier K., Blake D., Meinardi S., Sachse G., Harward C., Chen T.-Y., Thornton D., Tu F.-H., Bandy A.* Airborne measurements of inorganic ionic components of fire aerosol particles using the particle-into-liquid sampler coupled to ion chromatography technique during ACE-Asia and TRACE-P // *J. Geophys. Res. D.* 2003. V. 108. N 23. P. ACE 14/1–ACE 14/14.
 19. *Lefer B.L., Shetter R.E., Hall S.R., Crawford J.H., Olson J.R.* Impact of clouds and aerosols on photolysis frequencies and photochemistry during TRACE-P. 1. Analysis using radiative transfer and photochemical box models // *J. Geophys. Res. D.* 2003. V. 108. N 21. P. GTE 42/1–GTE 42/12.
 - 19a. *Liao H., Adams P.J., Chung S.H., Seinfeld J.H., Mickley L.J., Jacob D.J.* Interactions between tropospheric chemistry and aerosols in a united general circulation model // *J. Geophys. Res. D.* 2003. V. 108. N 1. P. 1/1–1/23.
 20. *Liu W., Hopke P. K., Van Curen R. A.* Origins of fine aerosols mass in the western Unites States using positive matrix factorization // *J. Geophys. Res. D.* 2003. V. 108. N 23. P. AAC 1/1 – AAC 1/18.
 21. *Ma J., Tang J., Li S.-M., Jacobson M.Z.* Size distributions of ionic aerosols measured at Waliguan Observatory. 1. Implication for nitrate gas-to-particle transfer processes in the free troposphere // *J. Geophys. Res. D.* 2003. V. 108. N 17. P. ACH 8/1–ACH 8/12.
 22. *Ma Y., Weber R.J., Lee Y.-N., Orsini D.A., Maxwell-Meier K., Thornton D.C., Bandy A.R., Clarke D.R., Sachse G.W., Fuelberg H.E., Kiley C.M., Woo J.-H., Streets D.G., Carmichel G.R.* Characteristics and influence of biosmoke on the fine-particle ionic composition measured in Asian outflow during the Transport and Chemical Evolution over the Pacific (TRACE-P) experiment // *J. Geophys. Res. D.* 2003. V. 108. N 21. P. GTE 37/1–GTE 37/16.
 23. *Martin R.V., Jacob D.J., Yantosca R.M., Chin M., Ginoux P.* Global and regional decreases in tropospheric oxidants from photochemical effects of aerosols // *J. Geophys. Res. D.* 2003. V. 108. N 3. P. ACH 6/1–ACH 6/14.
 24. *Meier A., Hendricks J.* Model studies on the sensitivity of upper tropospheric chemistry to heterogeneous uptake of HNO₃ on cirrus ice particles // *J. Geophys. Res. D.* 2003. V. 108. N 23. P. ACH 9/1–ACH 9/16.
 25. *Rodriguez M.A., Dabdub D.* Monte Carlo uncertainty and sensitivity analysis of the CACM chemical mechanism // *J. Geophys. Res. D.* 2003. V. 108. N 15. P. 2/1–2/9.
 26. *Tegen I., Harrison S.P., Kohfeld K., Prentice I.C., Coe M., Heimann M.* Impact of vegetation and preferential source areas on global dust aerosol: Results from a model study // *J. Geophys. Res. D.* 2003. V. 108. N 21. P. AAC 14/1–AAC 14/27.
 27. *Trockine D., Iwasaka Y., Matsuki A., Yamada M., Kim Y.-S., Nagatani T., Zhang D., Shi G.-Y., Shen Z.* Mineral aerosol particles collected in Dunhuang, China, and their comparison with chemically modified particles collected over Japan // *J. Geophys. Res. D.* 2003. V. 108. N 23. P. ACE 10/1–ACE 10/11.
 28. *Wang S., Ackermann R., Spicer C.W., Fast J.D., Schmeling M., Stitz J.* Atmospheric observations of enhanced NO₂–HONO conversion on mineral dust particles // *Geophys. Res. Lett.* 2003. V. 30. N 11. P. 49/1–49/4.

K.Ya. Kondratyev. From nano- to global scales: properties, processes of formation, and aftereffects of the atmospheric aerosol impacts. 5. Aerosol and chemical processes in the atmosphere.

The aerosol impacts on the chemical and photochemical processes in the atmosphere are reviewed.