

## Тропосферный озон. 6. Компоненты озоновых циклов

Б.Д. Белан\*

*Институт оптики атмосферы им. В.Е. Зуева СО РАН  
634021, г. Томск, пл. Академика Зуева, 1  
Томский государственный университет  
634050, г. Томск, пр. Ленина, 36*

Поступила в редакцию 29.10.2008 г.

Проведен анализ компонентов озоновых циклов, к которым в первую очередь относятся оксиды азота и водорода. Рассмотрены генерация этих соединений различными источниками, их трансформация в атмосфере, а также разные виды стока. Приводятся сведения о конкурирующих механизмах и соединениях в ходе озоновых циклов.

*Ключевые слова:* тропосферный озон, озоновые циклы, оксиды азота, фотолиз, подстилающая поверхность, атмосфера.

### Введение

В обзорах [1–3] были рассмотрены механизмы образования тропосферного озона, роль солнечной радиации в его генерации, проанализированы основные соединения, из которых он образуется в тропосфере.

Помимо таких соединений, в приведенных механизмах [1] участвуют и другие соединения, не менее важные для понимания природы тропосферного озона. К ним, в первую очередь, относятся оксиды азота и водорода. Во вторую очередь, возможно из-за недостаточной изученности, — оксиды металлов, выступающие в качестве катализаторов реакций, галогены, не только как стоксова компонента, но и как переключатели цепей. И наконец, в ходе химических и фотохимических реакций образуется не только озон, предмет нашего анализа, но и целый ряд соединений, часть которых переходит в аэрозольную форму. Анализ компонентов озоновых циклов и посвящена настоящая статья.

### 1. Оксиды азота

Оксиды азота могут находиться в атмосфере в следующих видах [4]:  $N_2O$  — закись азота;  $NO$  — окись азота;  $NO_2$  — двуокись азота;  $N_2O_3$  — дитриоксид азота;  $N_2O_4$  — дитетраоксид азота;  $N_2O_5$  — пентоксид азота.

Время жизни в воздухе у них различное. Тем не менее все они принимают активное участие в атмосферных процессах.

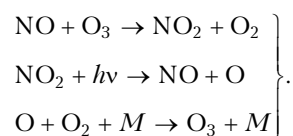
Важность оксидов азота для химии атмосферы обусловила интенсивное исследование их поведения

в воздухе в последнее столетие. Естественно, что это отразилось в обширной библиографии. Имеется ряд обзоров и монографий, обобщающих данные об оксидах азота по тому или иному направлению [5–11].

Оксиды азота играют важную роль в атмосферных процессах. Так,  $N_2O$  является одним из основных парниковых газов [12–15]. Наличие высоких концентраций оксидов азота в воздухе отрицательно влияет на здоровье людей и животных [16–18], их осаждение на растительность оказывает воздействие на ее состояние [19–23], они усиливают коррозию материалов [24–26]. Этот краткий перечень работ приведен, чтобы у читателя не сложилось впечатление, что оксиды азота важны только для понимания механизмов генерации озона.

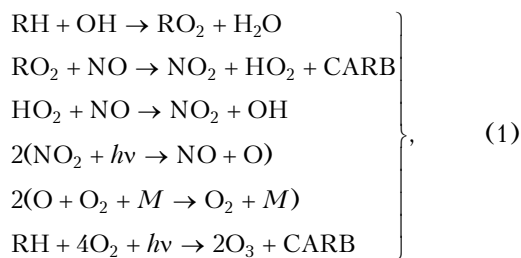
#### 1.1. Роль оксидов азота в озоновых циклах

Оксиды азота играют очень важную роль в механизмах генерации и деструкции озона. В чистой тропосфере, как правило, устанавливается фотохимическое равновесие  $NO-O_3-NO_2$  [27–31]:



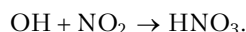
Дальнейший анализ показал, что при наличии в тропосфере углеводородов и их окислении ход реакций и выход продуктов существенно зависят от присутствия и концентрации оксидов азота [32], которые в этом случае выполняют роль переключателей цепей. В одном случае будет происходить образование озона [33]:

\* Борис Денисович Белан (bbd@iao.ru).



где CARB – карбонильные или альдегидные соединения.

В других случаях оксиды азота могут взаимодействовать с промежуточными продуктами реакций и разрывать цепь реакций (1). Например, по реакции стока диоксида азота [34, 35]:



Перечень, далеко не полный, соединений, с которыми взаимодействуют оксиды азота в атмосфере, можно найти в работах [36–51].

В ряде работ отмечается, что ход реакций, в которых участвуют оксиды азота, может быть существенно изменен за счет присутствия в атмосфере соединений катализаторов. В [52] в роли катализаторов реакций выступают Mn и Se. Согласно [53] таким соединением является  $\text{TiO}_2$ . В [54] сообщается о конверсии  $\text{NO}_x$  и  $\text{N}_2\text{O}$  на  $\text{In}/\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$  соответственно. Важным катализатором фотохимических процессов с участием оксидов азота оказывается сажа [55, 56]. Имеются работы, в которых выявлена конверсия оксидов азота на различных поверхностях [57, 58] и аэрозолях [59].

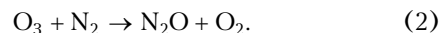
## 1.2. Источники поступления оксидов азота в атмосферный воздух

Согласно [7–11] основными источниками поступления оксидов азота в атмосферу являются подстилающая поверхность суши и океан. Значительная часть образуется в самой атмосфере при молниях [60, 61]. Часть оксидов азота поступает в тропосферу из стратосферы [62].

Есть и другие механизмы, которые пока не оценены в глобальном или региональном масштабах. Например, как факт зафиксировано образование  $\text{NO}_x$  в снеге под действием солнечного излучения, хотя авторы преподносят этот результат с вопросом [63, 64]. В [65] описан эксперимент по генерации  $\text{NO}_x$  в воздухе при атмосферном давлении с помощью источника  $\alpha$ -частиц  $^{208}\text{Po}$  и  $^{209}\text{Po}$ . Авторами показано, что из одной ионной пары образуется 1,2 молекулы  $\text{NO}_x$ . Выход оксидов азота на 1 Дж равен  $20 \cdot 10^{18}$  молекул  $\text{NO}_x$ .

В цикле публикаций С. Прасада и Э. Зипфа показано, что возможно образование оксидов азота путем фотохимического окисления молекулярного азота  $\text{N}_2$  [66–68].

К этому результату примыкают и полученные ранее в [69] данные о том, что при температуре выше  $295^\circ\text{C}$  озон может быстро окислять молекулярный азот по реакциям:



Впрочем, эта реакция важна только для антропогенных источников оксидов азота, связанных с сжиганием различных топлив.

Прежде чем перейти к анализу особенностей перечисленных источников, остановимся еще на одном моменте. Так же как и при анализе происхождения газов-предшественников озона [3], большой эффект дает использование изотопного метода исследования природы оксидов азота в атмосфере [70–72]. Так, в [73] по содержанию изотопа  $^{15}\text{N}$  в сожженном топливе, моче животных, удобрениях установлено значимое различие в величине этого изотопа. Изотопный анализ баланса масс в снежном покрове Антарктиды, проведенный в [74], позволил установить, что 25%  $\text{NO}_x$  имеют стратосферное происхождение и 75% тропосферное. Данные, полученные в [75], выявили сезонные особенности в изотопном составе  $\text{NO}_x$ .

### 1.2.1. Поступление $\text{NO}_x$ с подстилающей поверхности

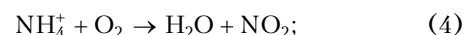
Согласно [76–78] оксиды азота поступают в атмосферу из почвы, как правило, в двух видах –  $\text{N}_2\text{O}$  и  $\text{NO}$ , и в небольших количествах в виде  $\text{NO}_2$ . Достаточно много аммиака выделяется в воздух почвой [79–81]. В ходе химических и фотохимических реакций аммиак может перейти в итоге в оксиды азота. Однако, как показано в [82], вклад  $\text{NH}_3$  в образование  $\text{NO}_x$  зависит от концентраций в воздухе  $\text{NO}_2$  и  $\text{O}_3$  и не зависит от концентрации  $\text{HN}_3$ .

Как аммиак, так и оксиды азота образуются в почве в значительных количествах, будучи участниками цикла превращений органического азота. Основные стадии этого цикла следующие [83]:

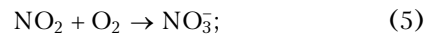
минерализация



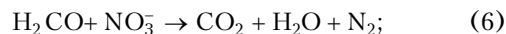
где  $\text{RNH}_2$  – азот органических соединений;  
нитрификация



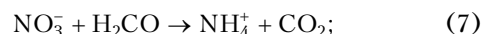
окисление нитритов



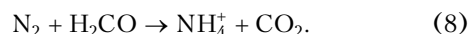
денитрификация



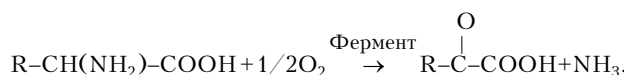
восстановление нитратов



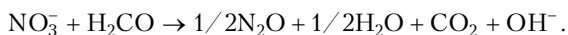
фиксация азота



В биосфере азот в основном присутствует в белках и нуклеиновых кислотах. При разложении органических материалов, катализируемых ферментами, выделяется аммиак [83]:



В результате процессов денитрификации под действием анаэробных бактерий происходит выделение азота и оксида азота. В общем виде окисление углеводородов  $N_2O$  описывается следующей реакцией [84]:



Процессы переходов оксидов азота из почвы в атмосферу рассматривались в большом количестве публикаций. В табл. 1 представлена только часть полученных данных.

Из табл. 1 следует, что скорость поступления  $N_2O$  и  $NO$  может изменяться в очень широких пределах – от 1 до 1300  $мкг/(м^2 \cdot ч)$ , т.е. более чем на 3 порядка. Это, очевидно, отражает как разнообразие свойств почв в том или ином регионе, так и их физико-химические особенности. Кроме того, на скорость эмиссии оксидов азота оказывают влияние климатические факторы, такие как температура и влажность воздуха и почвы [106–108], солнечная радиация [109]. Немаловажное значение имеют внесение удобрений [110–112], нарушение корневой системы [113] и т.п.

У эмиссии оксидов азота наблюдается хорошо выраженный суточный ход. Авторы [102] считают, что он отражает существенную зависимость скорости перехода оксидов азота в атмосферу от температуры подстилающей поверхности. На основании этого ими получены следующие эмпирические зависимости:

$$Q(NO) = 1,53e^{0,0758t} \text{ (лес),}$$

$$Q(NO) = 0,753e^{0,130t} \text{ (поле),}$$

$$Q(NO) = 1,53e^{0,189t} \text{ (пастбище),}$$

$$Q(NO) = 0,353e^{0,0798t} \text{ (независимо).}$$

Здесь  $Q(NO)$  – скорость эмиссии  $NO$ ,  $мг/(м^3 \cdot с)$ ;  $t_{II}$  – температура почвы на глубине 5 см,  $^{\circ}C$ .

В [114] показано, что если влажность почвы превышает 22%, то эмиссия  $NO$  практически прекращается. Если же влажность почвы менее 20%, то скорость поступления  $NO$  в атмосферу существенно зависит от концентрации  $NO_3^-$  в почве и от ее температуры.

В работе [115] сделана попытка найти эмпирическую зависимость, связывающую эмиссию оксидов азота с температурой и влажностью почвы, а также количеством внесенных удобрений. Она имеет следующий вид:

$$\ln(N_2O) = -2,7 + 0,61 \ln N + 0,61 \ln f + 0,035 t_n - 0,99 A,$$

где  $N_2O$  в  $кг/(га \cdot год)$ ;  $N$  – количество удобрений в пересчете на азот,  $кг/(га \cdot год)$ ;  $f$  – влажность почвы, %;  $A$  – коэффициент, отражающий характер землепользования и изменяющийся от 0,449 до – 0,787.

Помимо вышеперечисленных факторов на эмиссию оксидов азота влияют такие пока плохо учитываемые факторы, как снег или другие виды поверхности почвы [116–118].

В целом же этот источник дает более половины поступлений оксидов азота в атмосферу от всех природных. Правда, есть мнение Международной группы экспертов по изменению климата (МГЭИК), что эти оценки надо воспринимать с коэффициентом 2 [119], так как не учитываются не прямые эмиссии оксидов азота.

Таблица 1

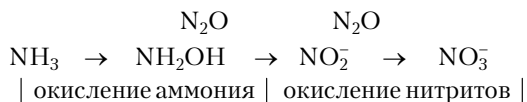
Потоки оксидов азота ( $мкг/(м^2 \cdot ч)$ ) из почвы в атмосферу								
Ссылка	[85]	[86]	[87]	[88]	[89]	[90]	[91]	[92]
Характер поверхности, регион	Хвойный лес (Германия)	Субтропический лес (Китай)	Трава (Англия)	Поле капусты (Китай)	Елово-буковый лес (Дания)	Буковый лес (Дания)	Трава (Нидерланды)	Поле люцерны (Уэльс)
$N_2O$	161 (1996)* 77 (1998)*	–	137	–	–	114	290	61
$NO$	–	54–86	7–68	171	28–58	16	–	–
Ссылка	[93]	[94]	[95]	[96]	[97]	[98]	[99]	[100]
Характер поверхности, регион	Сосновый лес (Средиземноморье)	Лес (Кения)	Болото в тундре (Антарктика)	Елово-буковый лес (Австрия)	Лес (дуб и ель) Венгрия	Болото (Япония)	Разный, самолетные измерения (Африка)	Рисовое поле (Ява)
$N_2O$	–	1,1–325	20,6–85	126	15–20	229–1362	–	17–132
$NO$	1,4–9,9	–	–	–	1,2–2,1	–	30–1230	–
Ссылка	[101]	[102]	[103]	[104]	[105]	min	max	–
Характер поверхности, регион	Дубовый лес (США)	Осушенное болото (США)	Смешанный лес (Германия)	Тропический лес (Австралия)	Еловый, буковый леса (Нидерланды)			
$N_2O$	–	–	–	13–75	640	1,1	1362	–
$NO$	30	144	4	–	227	1,2	1230	

\* Год измерений.

### 1.2.2. Поступление $\text{NO}_x$ из океана и других водных объектов

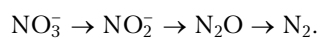
Образование оксидов азота в воде принципиально не отличается от их генерации в почве [120]. Также присутствуют нитрификация, денитрификация, но добавляется «прерванная» нитрификация.

Нитрификация, согласно [121, 122], происходит по следующей схеме:

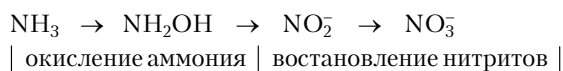


Здесь не выписываются реакции, так как они подобны тем, которые приводились для почвы (3)–(8).

Денитрификация идет по схеме [123, 124]:



И наконец, третий процесс, описанный в [125] и подтвержденный в [126], который условно можно назвать «прерванной» денитрификацией:



Анализ, выполненный в [122, 127], показывает, что основным процессом, приводящим к образованию оксидов азота, является нитрификация.

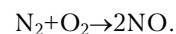
Процессы поступления оксидов в атмосферу, так же как из почвы, зависят от многих факторов: от температуры воздуха и воды, скорости ветра, биозаселенности верхнего слоя океана или озера, количества примесей и т.п. [128]. Данные прямых измерений потоков эмиссии оксидов азота с поверхности воды собраны в табл. 2, из которой видно, что изменчивость потоков с водной поверхности значительно меньше, чем из почвы (см. табл. 1). Потоки  $\text{N}_2\text{O}$  значительно больше из болот, океаны занимают промежуточное положение. Минимальные потоки наблюдаются над пресноводными озерами.

Меньшая величина потоков  $\text{N}_2\text{O}$  с водной поверхности, по сравнению с почвами, компенсирует

вклад этого источника в глобальный баланс своей площадью. По данным [134], вклад эмиссии оксидов азота с водной поверхности может достигать 6 Тг/год, что составляет 20% от всех природных источников в глобальном масштабе.

### 1.2.3. Молнии как источники оксидов азота

Одним из мощнейших источников оксидов азота в атмосфере являются молнии. В воздухе, разогретом до высоких температур ударной волной от канала пробоя, озон реагирует с кислородом с образованием оксида азота [135]:



Первоначальные оценки, приводимые в [135] для этого источника, дали величину 30 Тг/год. Это значение соизмеримо с содержанием оксидов азота в глобальной атмосфере.

Эксперименты и наблюдения, проведенные впоследствии, а также расчеты по моделям различной степени сложности позволили в дальнейшем уточнить эту цифру (табл. 3).

Если не брать в расчет крайние оценки, то из табл. 3 можно сделать вывод, что величина годового образования оксидов азота в атмосфере будет лежать в диапазоне 5–7 Тг/год. Это соизмеримо с их количеством, поступающим из океана и других водных систем.

### 1.2.4. Другие природные источники

В последние годы проблема лесных пожаров, в шлейфах которых также были обнаружены оксиды азота [147, 148], привлекла внимание многих исследователей. В некоторых случаях концентрация  $\text{NO}_x$  в них достигла 750–970 млрд<sup>-1</sup> [149, 150].

Оценки этого источника (лесные пожары) весьма противоречивы. Так, в [151] только  $\text{N}_2\text{O}$  получено 18 Тг/год. Данные [152] еще выше:  $\text{N}_2\text{O}$  – 20 Тг/год,  $\text{NO} + \text{NO}_2$  – 14 Тг/год. В [153] приведена оценка всех выделяющихся при пожарах оксидов азота, которая составила 19 Тг/год.

Таблица 2

Потоки оксидов азота (мкг/(м<sup>2</sup>·ч)) из воды в атмосферу

Ссылка	[129]	[130]	[131]	[132]	[133]	[134]	Диапазон измерений
Страна, тип водоема	Венгрия, оз. Балатон	Китай, озеро	США, Тихий океан	Швеция, болото	США, болото	Финляндия, озеро	
$\text{N}_2\text{O}$	6,7–18	18	30–40	35–179	35–121	4–22	4–179

Таблица 3

Глобальное количество оксидов азота (Тг/год), образовавшихся при молниевых разрядах

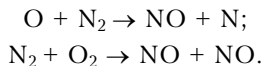
Ссылка	[136]	[137]	[138]	[139]	[140]	[141]	[142]	[143]	[144]	[145]	[146]
Количество оксидов	5–7	5 ± 3	3,1	4,8	7	1,1–6,4	5	5,7	6 ± 2	7	20

Следующим источником оксидов азота ряд ученых называют экскременты животных [154, 155]. И хотя в поле исследований оказались даже пингвины Антарктиды [156], оценки этого источника весьма противоречивы. Согласно [154] этот источник имеет мощность 1 Тг/год, в [157] получено значение 102 Тг/год, поэтому при таком разбросе трудно говорить о реальной величине.

### 1.2.5. Антропогенные источники

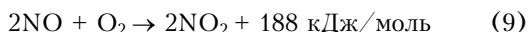
Этот тип источников оксидов азота вносит в настоящее время вклад, соизмеримый с природными [158]. При этом основными являются выбросы при сжигании топлива, различные виды транспорта, продукты жизнедеятельности домашних животных, сжигание твердых бытовых отходов.

Высокие температуры в процессе горения способствуют протеканию цепных радикальных реакций [159]:

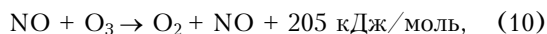


В ходе этих реакций вырабатывается оксид азота NO. Однако в выбросах топливных предприятий помимо NO обнаруживаются NO<sub>2</sub> и N<sub>2</sub>O.

Как показал И.Я. Сигал [160], NO<sub>2</sub> образуется в шлейфах выбросов по одной из двух реакций: при высоких температурах за счет окисления кислорода NO

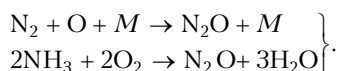


и при низких температурах, в результате окисления озоном, присутствующим в воздухе NO:

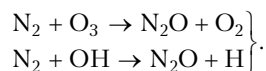


причем реакция (10) в шлейфе протекает в 10<sup>5</sup> раз быстрее реакции (9).

Механизм образования N<sub>2</sub>O в выбросах топливных предприятий пока не совсем ясен. Возможно, он протекает по схеме низкотемпературной реакции, предложенной в [161]:



Кроме этого в [162] указывается, что при высоких температурах возможно образование N<sub>2</sub>O по схемам:



Экстраполяция результатов анализа выбросов газов от трех американских электростанций на все мировое производство угля и газа [162] показала, что при их сгорании ежегодно может образовываться до 3 Тг/год NO<sub>x</sub>. Близкое значение — 2,8 Тг/год — получено и в [163].

В последние годы, в связи с проблемами в энергетике, началось более широкое использование биотоплива. Например, по оценкам [164] переход Индии на биотопливо может дать поступление оксидов азота в атмосферу (1,0 ± 0,4) Тг/год.

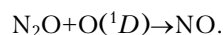
После энергетики по объему выбросов оксидов азота в атмосферу следует транспорт, в первую очередь автомобильный [165, 166]. По оценкам [167], заметно возросли выбросы NO<sub>x</sub> при эксплуатации морского флота: от 5,4 Тг/год в 1950 г. до 21,4 Тг/год в 2001 г. И совсем уж фантастические цифры получены для выбросов от авиатранспорта. Так, по данным [168], самолетные эмиссии вносят значительно больший (примерно в 33 раза) вклад в средний годовой баланс загрязнений атмосферы над Европой, чем эмиссии оксидов азота за счет гроз. Хотя более поздние оценки дают значительно меньшие величины [169].

Наконец, остановимся еще на одном факте — синтезе NO в клетках млекопитающих [170]. Оказалось, что человек или другое млекопитающее выделяет нитрата больше, чем потребляют с пищей. Насколько значим этот источник, пока оценок нет, но факт заслуживает внимания. Неслучайно, что это открытие было отмечено в 1998 г. Нобелевской премией.

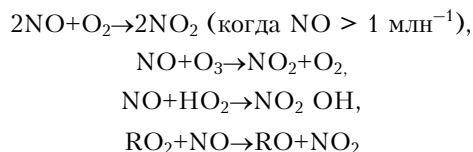
### 1.3. Трансформация оксидов азота в атмосфере

Поступившие в атмосферу соединения азота активно вступают в химические и фотохимические реакции, в том числе переходят из одного вида оксида в другой.

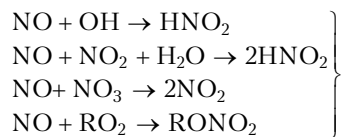
Вначале N<sub>2</sub>O превращается в NO по реакции [4]:



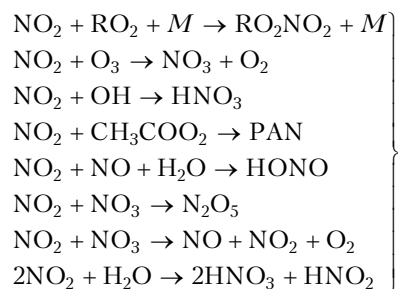
Полученный из N<sub>2</sub>O, а также попавший в атмосферу из других источников оксид азота может преобразовываться в NO<sub>2</sub> по одной из следующих реакций [171]:



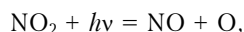
(R — органический радикал), либо взаимодействовать с гидроксидом и другими соединениями [172]:



Образовавшийся диоксид азота NO<sub>2</sub> может также вступать в ряд реакций [173, 174]:



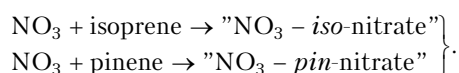
или подвергаться фотолизу [6], в результате которого образуются оксид NO и возбужденный атом кислорода:



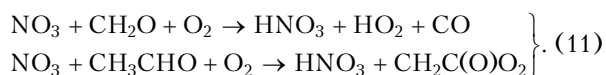
возвращающиеся на повторный цикл.

Оксиды азота более высоких порядков и продукты реакций могут взаимодействовать с другими соединениями в атмосфере, образуя новые циклы, или распадаться в результате фотолиза на первоначальные составляющие.

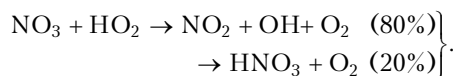
Так, NO<sub>3</sub> может реагировать с природными углеводородами с образованием промежуточных радикалов [173]:



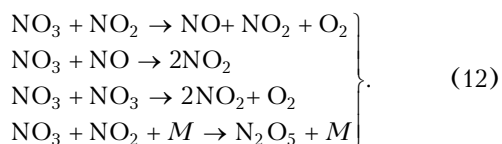
Реакции NO<sub>3</sub> с более «простыми» органическими соединениями приводят к образованию азотной кислоты [174]:



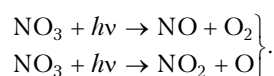
При этом возникший в ходе первой реакции (11) пероксид водорода может взаимодействовать с оставшейся NO<sub>3</sub> и вызывать ветвящуюся реакцию [175]:



Взаимодействие NO<sub>3</sub> с другими оксидами азота дает следующую цепочку реакций:



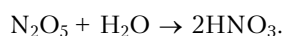
Радикал NO<sub>3</sub> имеет линии поглощения вблизи 623 и 662 нм, в результате чего эта молекула может подвергаться фотолизу в дневное время [176]:



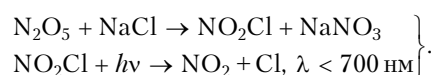
Пятиокись азота, образующаяся в цепочке (12), в дальнейшем ведет себя по-разному. В ночное время устанавливается быстрое равновесие между более низкими оксидами [177]:



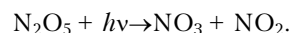
а также может произойти гетерогенное окисление [178]:



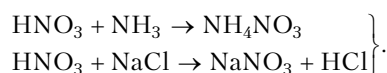
Кроме того, N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> может взаимодействовать с атмосферным аэрозолем по реакции обмена. Такой цикл, когда освобождается атом хлора [179], имеет вид:



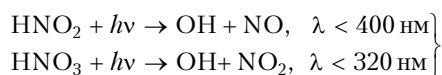
В дневное время N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> также может подвергаться фотолизу [180]:



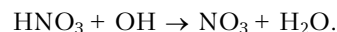
Длительное время считалось, что по завершении вышеперечисленных циклов полученные азотная и азотистая кислоты быстро переходят в аэрозольное состояние и также быстро удаляются из атмосферы либо путем сухого и влажного осаждения, либо в результате взаимодействия с другими частицами аэрозоля [173]:



Затем было обнаружено, что эти кислоты могут подвергаться фотолизу [180, 181]:



или реакция регенерации может идти с гидроксидом водорода [177]:



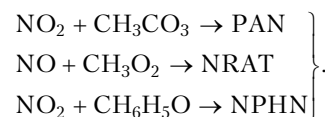
Более того, оказалось, что и полициклические ароматические углеводороды PAN также могут подвергаться фотолизу в дневное время [173]:



Таким образом, оксиды азота, играющие в атмосфере роль переключателей фотохимических циклов, сами участвуют во многих ветвящихся механизмах. Однако если концентрации оксидов азота в атмосфере более или менее стабильны, то выполняется баланс между источниками и стоками их поступления и осаждения.

#### 1.4. Сток оксидов азота из атмосферы

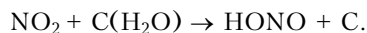
Основной сток, по мнению многих специалистов, происходит через образование азотной и азотистой кислот с последующим осаждением или образованием аэрозолей. В последнее время все больше фактов свидетельствуют о стоке соединений азота через механизмы взаимодействия с органическими веществами и образования органической фракции аэрозоля. Так, сток через образование органических канцерогенных соединений установлен достаточно давно [182, 183]:



Здесь PAN – пероксиацетилнитраты; NRAT – алкилнитраты; NPHN – нитрофенолы.

В более поздних работах (например, [184]) показано, что N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> может поглощаться органическим

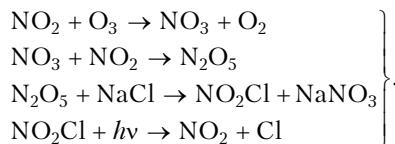
аэрозолем, а  $\text{NO}_2$  конвертироваться в азотистую кислоту с последующим удалением:



К выводу о том, что значительная часть оксидов азота удаляется через взаимодействие с аэрозолем, содержащим углерод, пришли путем численного моделирования и авторы [185, 186].

В [187] высказано предположение, что  $\text{N}_2\text{O}$  может фотодиссоциировать на кварцевых аэрозольных частицах. Соответствующие оценки, выполненные в [188], показали, что такой процесс может обеспечить выведение 55–70 млн т/год  $\text{N}_2\text{O}$ . Однако экспериментального подтверждения этому механизму найти в литературе не удалось.

Имеется ряд работ, указывающих на роль галогенов в стоке оксидов азота в атмосфере [189, 190]. Согласно [189] начало процесса идет по следующей схеме:

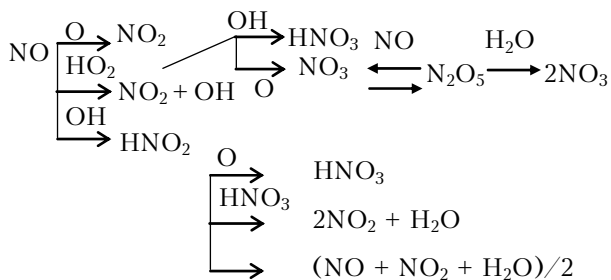


Затем возможна реакция [190]:



Процесс удаления оксидов азота может значительно ускоряться при появлении катализаторов. В роли катализаторов могут выступать  $\text{CaCO}_3$  [191],  $\text{TiO}_2$  [192] либо другие ионы, содержащиеся в аэрозоле [193, 194].

Схема выведения более низких оксидов азота из атмосферы все равно сводится к их переходу в более высокие. В шлейфах выбросов она выглядит так [195, 196]:



Самым постоянным стоком соединений азота из атмосферы, очевидно, следует считать подстилающую поверхность. Соответствующие данные представлены нами в табл. 4, из которой видно, что скорость осаждения над сушей явно больше, чем над морем, и чем выше уровень окисления оксида, тем быстрее он удаляется из атмосферы.

В [200] выявлено, что скорость удаления оксидов азота имеет четкий суточный ход с максимумом в дневное время и минимумом в ночное. Такой же результат получен в работе [201] и др.

Надежных оценок вклада этого механизма в глобальное удаление оксидов азота обнаружить не удалось. Так, например, в [202] рассчитано, что только на территории США почвами удаляется 600 Тг/год диоксида азота. Это в пересчете на земной шар даст величину, близкую к содержанию всего азота в атмосфере.

### 1.5. Пространственно-временное распределение оксидов азота

В качестве примера в табл. 5 собраны данные о концентрации оксидов азота в разных регионах земного шара.

Из табл. 5 видно, что концентрации  $\text{NO}$  и  $\text{NO}_2$  могут изменяться в воздухе на несколько порядков: от тысячных долей млрд<sup>-1</sup> до нескольких десятков млрд<sup>-1</sup>, что отражает расположение источников поступления этих веществ в атмосферу. Либо в табл. 5 находит отражение иной факт — поступление других веществ, которые участвуют в преобразованиях  $\text{NO}$  в атмосфере, поскольку, по данным [211], закись азота  $\text{N}_2\text{O}$  — первоисточник оксидов азота достаточно равномерно перемешана в тропосфере.

Оксиды азота имеют хорошо выраженный суточный и годовой ход, о чем можно судить по данным целого ряда работ [212–214].

Вертикальное распределение оксидов азота также весьма изменчиво. В [209] выявлены высокое содержание  $\text{NO}$  в пограничном слое и резкое убывание концентрации в свободной атмосфере. В [207], наоборот, концентрация  $\text{NO}$  возрастает от приземного слоя к тропопаузе. Подобный же результат о возрастании  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$  и  $\text{NO}_x$  из приземного слоя к тропопаузе и  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$  и  $\text{NO}_y$  получен в [215–219].

Таблица 4

Скорость удаления (см/с) оксидов азота из атмосферы

Соединение	[197]	[189]	[198]	[180]			[199]
	Вид поверхности						
	Почва	Море	Суша	Поле	Почва		
Лето, 1993					Весна, 1994	Лето, 1994	
$\text{NO}$	0,1	0,01	0,04	—	—	—	—
$\text{NO}_2$	0,1–0,5	0,1	0,25	0,35	—	—	—
$\text{NO}_3$	—	0,8	2,0	—	—	—	0,37
$\text{N}_2\text{O}_5$	—	0,8	2,0	—	—	—	—
$\text{HNO}_2$	—	—	—	—	1,3–6,3	1,6–3,5	0,3–2,0
$\text{HNO}_3$	—	0,8	—	—	1,1–8,1	0,4–4,9	0,6–1,8

Концентрация оксидов азота (млрд<sup>-1</sup>) в атмосфере

Территория	Период	NO	NO <sub>2</sub>	NO <sub>x</sub>	NO <sub>y</sub>	NO день/ NO ночь	HNO <sub>3</sub>	Ссылка	
Лондон	Зима, 1982–1983	56	43					[203]	
	Лето, 1982–1983	22	39						
	Зима, 1983–1984	59	40						
	Лето, 1983–1984	26	45						
Москва	Лето, 1990–1991	7±12	10±6					[204]	
	Зима, 1990–1991	8±12	12±4						
	Осень, 1993	6±12	13±4						
Санкт-Петербург	Лето, 1998	0–40	0–11					[205]	
Северная Каролина (вне города)	Лето, 1991	0,2 (день)	1,22	1,36	5,01			[206]	
		0,07 (ночь)							
Тихий океан, 0–7 км	Весна, 1983	0,01–0,05						[207]	
США, Оклахома	Лето, 1985	0,9 км	0,09	–	1,75	2,55			[208]
		3,0	0,02	–	0,07	0,41			
		5,5	0,02	–	0,09	0,19			
		7,6	<	–	0,05	0,30			
		10,8	0,06	–	0,23	0,82			
Амазонка, 0,2–0,4 км	Лето, 1985	0,007						[209]	
		–							
Россия	В среднем		0,90			1,6		[210]	
Кавказский заповедник	пос. Красная Поляна	1,60			0,7			[210]	
	Кавказский хребет	0,16			2,4				
	Альпийская зона	0,60			1,5				

В [220, 221], где исследовалось вертикальное распределение азотной, азотистой, уксусной и муравьиной кислот, вновь зафиксированы максимум концентраций в пограничном слое и уменьшение содержания этих соединений в свободной атмосфере.

В ряде работ исследовалось вертикальное распределение закиси азота [151, 222]. Полученные результаты подтверждают выводы [223] о хорошем перемешивании этого вида оксидов. Так, например, представленные в [222] профили N<sub>2</sub>O для районов России: Москвы, Тюмени, Нижневартовска, Сургу-

та, Якутска и Тикси, демонстрируют, почти неизменную концентрацию N<sub>2</sub>O от 500 м до 7 км.

### 1.6. Баланс оксидов азота в атмосфере и тенденции изменения

Поскольку при анализе отдельных источников поступления оксидов азота в атмосферу оценки оказались весьма разными, приведем сводную табл. 6, составленную по данным литературных источников.

Таблица 6

Эмиссия оксидов азота (Тг/год) от разных источников

Источник	[6]	[7]	[224]		[225]		[226]
	N <sub>2</sub> O		NO <sub>2</sub>	NO	N <sub>2</sub> O	NO	ΣNO <sub>x</sub>
Природный:							
океаны	2	3	3,6	–	3,6	–	–
почва	6	6	7,5	5,5	7,5	18,5	–
молнии	<0,1	–	–	12,2	–	12,2	–
окисление NH <sub>3</sub>		–	0,6	1,6	–	–	–
пресные воды		–	–	–	1,9	–	–
<i>Всего:</i>	8	9	11,7	19,3	13,0	30,7	
Антропогенный:							
удобренная почва	2,3	3,5	1,0	–	–	–	82,3
сжигание растительности	2	0,5	0,7	7,7	–	–	4,5
промышленность		1,3	0,3	1,5	–	–	32,6
животные		0,4	1,0	–	–	–	24,6
сжигание топлива		–	0,2	21,3	–	–	–
авиация		–	–	0,6	–	–	–
<i>Всего:</i>	4	5,7	3,2	31,4	–	0	144,0
<b>Итого:</b>	<b>12</b>	<b>14,7</b>	<b>14,9</b>	<b>50,4</b>	<b>–</b>	<b>–</b>	



В особых комментариях эта таблица не нуждается. Видно, что некоторые оценки очень сильно различаются.

В заключение раздела остановимся на возможных тенденциях изменения концентрации азота в атмосфере. Их можно разделить на две группы: оптимистичные и пессимистичные.

Пессимистичные опираются на существующую ситуацию и, как правило, делают линейную интерполяцию вперед. Так, в [227] на основании прогноза развития мореплавания в Скандинавии и России прогнозируется рост концентрации нитратов в регионе на 30–50% к 2015 г. Всего мореходство должно изменить в глобальном масштабе эмиссию  $\text{NO}_2$  с 8,8 Тг в настоящее время до 25 Тг в 2020 и до 38,8 Тг в 2050 г. [228]. Региональный прогноз для Азии, составленный в [229], показывает, что эмиссия  $\text{NO}_2$  может возрасти в регионе с 18 Тг/год до 86 Тг, т.е. на 350%.

Оптимисты исходят из возможности модификации хозяйственной деятельности и уменьшения выбросов. Так, в [230] предлагается только за счет улучшения обработки почвы снизить выбросы  $\text{NO}_2$  на 20%. Подобное предложение содержится и в [231]. Авторы [232] полагают, что можно уменьшить выбросы на 53 Тг/год за счет улучшения сжигания топлива, улучшения ухода за животными и т.п.

Ответ лежит, скорее всего, посередине. По крайней мере, положительные примеры в пользу оптимистических прогнозов имеются. Так, в Швеции выбросы снизились в 2000 г. почти на 10% по сравнению с 1990 г. [4].

## 2. Динамика гидроксильных радикалов

Гидроксильные радикалы присутствуют в атмосфере в трех видах:  $\text{OH}$  — гидроксил;  $\text{HO}_2$  — гидропероксид;  $\text{H}_2\text{O}_2$  — пероксид водорода.

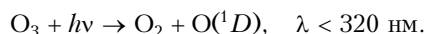
Их роль в озоновых циклах, как это видно из предыдущих обзоров [1, 3], заключается в окислении  $\text{CO}$ ,  $\text{CH}_4$  и других неметановых углеводородов. В ходе этих циклов может образоваться озон и регенерироваться один из радикалов.

Гидроксильные радикалы, так же как и озон, не имеют прямых природных или антропогенных источников, а образуются непосредственно в воздухе из примесей — прекурсоров.

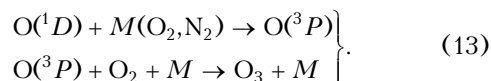
Надо отметить, что, обладая исключительно высокой окислительной способностью, гидроксильные радикалы окисляют и другие имеющиеся в атмосфере соединения и поверхность биологических и небиологических объектов [233–237]. За это гидроксил  $\text{OH}$  называют чистильщиком тропосферы [238].

### 2.1. Образование и трансформация гидроксильных радикалов в атмосфере

По сложившимся к настоящему времени представлениям, в условиях чистой тропосферы основным механизмом образования  $\text{OH}$  в тропосфере является фотолиз имеющегося в ней озона по реакции [238–240]:

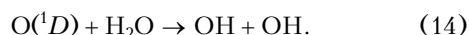


Затем около 90%  $\text{O}({}^1D)$  при взаимодействии с молекулами воздуха переходит в более низкое состояние  $\text{O}({}^3P)$  и вновь регенерируется озон:



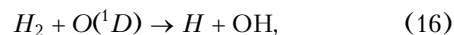
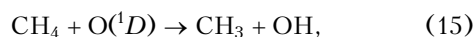
Здесь  $M$  — молекула воздуха (чаще всего кислород или азот).

Оставшиеся 10%  $\text{O}({}^1D)$  при нормальных условиях реагируют с водяным паром с образованием гидроксила  $\text{OH}$ :



Важно отметить, что скорость реакции (14) в 10 раз выше, чем скорость прохождения цикла (13). Поэтому оба процесса можно считать равнозначными. В цикле получается, что при расходе 10% имеющегося озона появляются две молекулы гидроксила, которые при окислении метана могут дать 10 молекул  $\text{O}_3$  [3].

Некоторое количество гидроксила  $\text{OH}$  может образоваться за счет взаимодействия  $\text{O}({}^1D)$  с другими малыми примесями воздуха [241]:



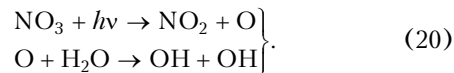
либо при фотолизе перексода водорода [242]:



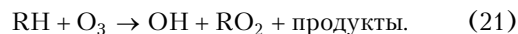
Фотолиз имеющихся примесей играет особую важную роль в образовании  $\text{OH}$  в загрязненной атмосфере [6]. Гидроксил может образоваться в тропосфере по следующим реакциям:



Благодаря фотолизу источником гидроксила становится и подстилающая поверхность, покрытая снегом [243, 244]. Генерация  $\text{OH}$  происходит по циклу [245]:



Озон, помимо прямой генерации гидроксила, вносит и косвенную: через озонлиз углеводородов [246–249]. Сама схема окисления углеводородов, в упрощенном виде, следующая [250]:

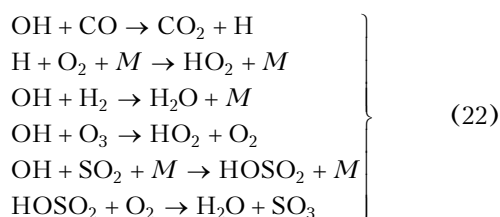


Взаимодействие озона с облачными каплями может приводить к образованию гидроксила в облачной среде [251]. Но это, скорее, локальный процесс и большого вклада в общий баланс  $\text{OH}$  вряд ли внесет.

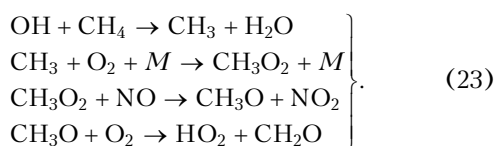
Возникший в ходе реакций (14)–(21)  $\text{OH}$  затем может конвертироваться в другие гидроксиль-

ные радикалы или взаимодействовать с другими атмосферными соединениями.

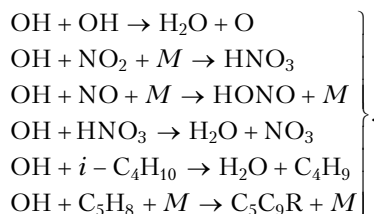
Конвертация OH может происходить по реакциям [240]:



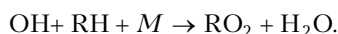
или по схеме окисления метана:



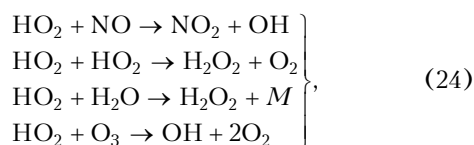
Кроме CO, CH, O<sub>3</sub> и SO<sub>4</sub> гидроксил может взаимодействовать и с другими соединениями [252–254]:



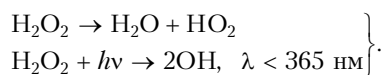
Последние две реакции можно записать в более общем виде:



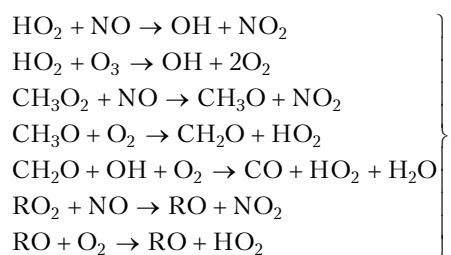
Возникший в ходе циклов (22) и (23) радикал HO<sub>2</sub> также активно участвует в фотохимических процессах [255]:



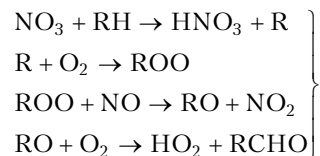
как и образовавшийся в цикле (24) H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> [256]:



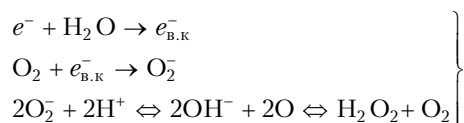
Образовавшиеся более высокие гидроксильные радикалы в атмосфере могут конвертироваться в более низкие [257]:



В заключение этого подраздела нужно отметить еще один факт. Если гидроксил OH без присутствия солнечного света не образуется, то высшие радикалы могут генерироваться и ночью [258]. Это может происходить при озонолизе углеводородов или при взаимодействии с оксидами азота по схеме [259]:



В [260] описан еще один возможный механизм образования пероксида водорода. Он запускается отрицательно заряженными каплями воды:



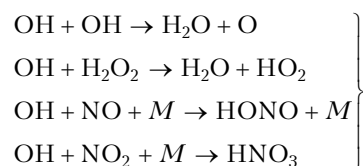
где  $e_{\text{в.к}}^-$  – заряд водяной капли.

Насколько этот цикл значим для атмосферы, пока оценок нет.

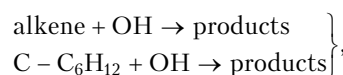
## 2.2. Стоки гидроксильных радикалов из атмосферы

Поскольку в атмосфере наблюдаются достаточно устойчивые концентрации гидроксильных, то это значит, что у них есть постоянный сток. Деструкцию гидроксильных групп по сложившимся представлениям можно разбить на три группы. Первая – это взаимодействие газов между собой с образованием воды или кислот, вторая – реакции с образованием аэрозольных частиц, третья – взаимодействие радикалов водорода с имеющимся аэрозолем или элементами подстилающей поверхности.

Примером реакций первой группы могут служить:



Ко второй группе можно отнести реакции типа [261]:



когда на их выходе образуются кластеры, переходящие затем в аэрозоль.

Третью группу составляют реакции гидроксила с аэрозолем. По данным [239], коэффициент гибели OH на частицах зависит от их природы и может изменяться от 0,1 до 1. Для HO<sub>2</sub> эта величина варьирует от 10<sup>-2</sup> до 10<sup>-3</sup>. Однако, как отмечают сами авторы, этот механизм требует тщательного изучения.

По данным [262], коэффициент аккомодации для частиц  $H_2SO_4$  составлял  $0,8 \pm 0,3$  и для  $(NH_4)_2SO_4$  —  $0,5 \pm 0,1$  в присутствии  $Cu(II)$ . В отсутствие  $Cu$   $OH$  падал до значения меньше 0,01 для  $H_2SO_4$  и почти не изменялся для  $(NH_4)_2SO_4$ .

В [263] сделана попытка оценки скорости сухого осаждения  $H_2O_2$  на подстилающую поверхность. Она оказалась равной 0,5–2,5 см/с. По более поздним данным [264], скорость сухого осаждения может изменяться от 0,2 до 13 см/с. При этом наиболее вероятный диапазон изменений лежит в пределах 2–8 см/с.

### 2.3. Пространственно-временная изменчивость распределения гидроксильных радикалов

Результаты измерений концентрации радикалов в тропосфере приведены в табл. 7, из которой видно, что концентрация гидроксильных радикалов не столь изменчива, как концентрация других компонентов озонового цикла в тропосфере, хотя данные представлены и для городских, и для фоновых условий. Вероятно, причина в том, что у гидроксильных радикалов нет постоянных источников, как у других компонентов, например как у озона, изменчивость которого в атмосфере ограничивается, как правило, двумя порядками. Многие авторы указанных в табл. 7 работ выделяют четкий суточный ход

концентрации гидроксильных радикалов с максимумом в дневное время и минимумом в ночное. Учитывая фотохимическую природу этих соединений, можно сделать достаточно тривиальный вывод. У радикалов имеется хорошо выраженный годовой ход с максимумом летом [282], что тоже вполне объяснимо.

Вертикальное распределение гидроксильных радикалов исследовалось в ряде работ [283–286]. Полученные данные свидетельствуют о том, что повышенные концентрации гидроксильных радикалов наблюдаются в пограничном слое атмосферы, куда поступают озонобразующие газы и где, очевидно, наиболее интенсивно происходит генерация гидроксильных радикалов и, соответственно, озона. Затем концентрация гидроксильных радикалов в свободной атмосфере уменьшается, вплоть до тропосферы. В стратосфере концентрация водородных радикалов вновь возрастает до значений, на порядок превышающих значения в пограничном слое атмосферы.

В силу большой реакционной способности основного гидроксильного радикала  $OH$ , намного превышающей озон [287], его роль в атмосфере сводится не только к генерации озона, но и к очистке атмосферы. Об этом можно судить по данным табл. 8, составленной по ряду публикаций.

Относительно дальнейшего поведения гидроксильных радикалов в атмосфере мнения разделились ввиду сложности прогнозирования поведения примесей-предшественников [293, 294].

Таблица 7

Концентрации $OH$ , $OH_2$ и $H_2O_2$ , измеренные в тропосфере									
Радикал	[265]	[266]	[267]	[268]	[269]	[278]	[279]	[280]	[281]
$OH$ ( $\cdot 10^6$ ), мол/см <sup>3</sup>	3,5	1,5–8	0,5–6,8	0,2–6,4	2,7–4,4	4–12	5–20	0,4–0,8	1,16
	[251]	[256]	[267]	[270]	[271]	[278]	[279]	[280]	
$OH_2$ ( $\cdot 10^8$ ), мол/см <sup>3</sup>	0,1–2	0,3–1,3	2	0,01–3,0	0,2–6,8	0,4–9,0	0,4–6,0	0,150,2–0,8	0,07–
	[255]	[271]	[272]	[273]	[274]	[275]	[276]	[277]	
$H_2O_2$ , млрд <sup>-1</sup>	0,2–0,8	0,1–1,5	0,03–0,8	0,4–1,7	0,1–3,4	0,1–2,0	0,15–5,3	0,1–2,8	

Таблица 8

### Глобальное содержание газов и их удаление окислением с $OH$

Газ	Годовой выброс, млн т/год	% удаления	Ссылка
$CO$	2800	90	[288]
$CH_4$	500	90	[289]
Этан	20	90	[240]
Изопрен	350	90	[290]
Терпены	480	50	[291]
$NO_2$	160	50	[292]
$SO_2$	300	30	[240]
$(CH_3)_2S$	50	90	[240]
$CFCl_3$	0,2	0	[240]

### 3. Конкурирующие механизмы при генерации озона

Высокая корреляция поведения в воздухе различных компонентов озонового цикла (см., например, [295]) маскирует наличие в атмосфере конкурирующих процессов между его участниками. Так, согласно [296], из 100%  $OH$ , образовавшегося в тропосфере, 70% реагирует с  $CO$  и только 30% с  $CH_4$ , хотя метана в воздухе в десятки раз больше, чем оксида углерода. Поэтому ученые начали оценивать выход озона при окислении того или иного соединения, сравнивать скорости реакций между собой и выявлять значимость того или иного механизма при генерации  $O_3$ .

В табл. 9, построенной по данным [297], приводятся значения  $\Phi$ , равные числу молекул озона, образующихся при окислении единицы массы различных углеводородов, имеющих в воздухе урбанизированных районов.

Таблица 9

Компонент	$\Phi$	Компонент	$\Phi$
Этилен	0,95	Оксид углерода	0,45
Пропен	0,85	Пропан	0,34
Изопрен	0,70	Этил-бензин	0,19
Этан	0,61	Толуол	0,17
Изобутан	0,50	Бензин	0,11
<i>i</i> -Бутан	0,48		
<i>o</i> -Ксилол	0,46		

Из табл. 9 видно, что выход озона при окислении углеводородов весьма существенно зависит от их природы и может изменяться почти на порядок.

Таблица 10

**Константы скорости реакции OH с углеводородами [298, 299]**

Компонент	$K, \text{см}^3 \cdot \text{мол}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$	$K_i/K_{\text{пропан}}$
Изопрен	$9,7 \cdot 10^{-11}$	3,9
Циклогексан	$6,6 \cdot 10^{-11}$	2,6
Пропан	$2,5 \cdot 10^{-11}$	1,0
<i>i</i> -Ксилолы	$2,4 \cdot 10^{-11}$	0,96
Толуол	$6,0 \cdot 10^{-12}$	0,24
Бутан	$2,5 \cdot 10^{-12}$	0,10
Этан	$2,7 \cdot 10^{-13}$	0,011
Оксид углерода	$2,4 \cdot 10^{-13}$	0,010
Метан	$8,0 \cdot 10^{-15}$	0,00032

Также весьма значительно отличаются и скорости реакций между углеводородами и гидроксильной группой OH, в зависимости от вида RH. Об этом можно судить по данным табл. 10.

В [300] исследовалось взаимодействие OH и O<sub>3</sub> с серией монотерпенов, в [301] — озонлиз, обусловленный легколетучими органическими углеводородами. Список таких публикаций очень большой и свидетельствует о важности этого стокового механизма и о многообразии форм озонлиза в атмосфере при взаимодействии озона с углеводородами. Поскольку углеводороды взаимодействуют не только с O<sub>3</sub>, но и с OH и NO<sub>x</sub>, то в [301] проведено сравнение активности различных механизмов (табл. 11).

В заключение приведем табл. 12, которая показывает вклад того или иного соединения в образование озона по отношению к метану.

Из табл. 12 следует, что основной вклад в образование озона в тропосфере вносят прекурсоры CO, алканы и алкены. При этом их потенциал отличается на 3 порядка. Это говорит о том, что либо более активные вещества быстро расходуются в фотохимических реакциях, а затем наступает очередь менее активных, либо их стартовая концентрация значительно меньше, чем у CO.

Работа выполнена при поддержке программы № 16 Президиума РАН, программ № 9 и 11 Отделения наук о Земле РАН, грантов РФФИ № 07-05-00645, 08-05-10033, 08-05-92499, проектов МНТЦ № 3032 и 3275.

Таблица 11

**Относительная скорость реакций ( $\text{см}^3 \cdot \text{мол}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ ) разных компонентов [301]**

Компонент	$K_{\text{O}_3}$	$K_{\text{OH}}$	$K_{\text{NO}_3}$	$[\text{O}_3]K_{\text{O}_3}/[\text{OH}]K_{\text{OH}}$	$[\text{OH}]K_{\text{OH}}/[\text{NO}_3]K_{\text{NO}_3}$
Этан	$1,8 \cdot 10^{-18}$	$8,58 \cdot 10^{-12}$	$1,8 \cdot 10^{-18}$	0,18	0,0–47
Пропан	$1,1 \cdot 10^{-17}$	$2,5 \cdot 10^{-11}$	$1,8 \cdot 10^{-18}$	0,37	0,083
<i>Транс</i> -2-бутан	$2,0 \cdot 10^{-16}$	$7,0 \cdot 10^{-11}$	$1,8 \cdot 10^{-18}$	2,38	1,10
2-Метил-2-бутан	$4,2 \cdot 10^{-16}$	$8,7 \cdot 10^{-11}$	$1,8 \cdot 10^{-18}$	4,04	24,0
2,3-Деметилбутан	$1,2 \cdot 10^{-15}$	$1,1 \cdot 10^{-11}$	$1,8 \cdot 10^{-18}$	9,09	8,56
1,3-Бутадиен	$8,4 \cdot 10^{-18}$	$6,6 \cdot 10^{-11}$	$1,8 \cdot 10^{-18}$	0,11	0,47
Изопрен	$1,2 \cdot 10^{-17}$	$9,6 \cdot 10^{-11}$	$1,8 \cdot 10^{-18}$	0,10	2,17
$\alpha$ -Пинен	$8,4 \cdot 10^{-17}$	$6,0 \cdot 10^{-11}$	$1,8 \cdot 10^{-18}$	1,17	20,08
Акролеин	$2,8 \cdot 10^{-19}$	$2,0 \cdot 10^{-11}$	$1,8 \cdot 10^{-18}$	0,012	0,011
Метилвинилкетон	$4,8 \cdot 10^{-18}$	$1,9 \cdot 10^{-11}$	$1,8 \cdot 10^{-18}$	0,21	0,055

Таблица 12

**Потенциал формирования озона из разных углеводородов и CO [302]**

Компонент	Отношение скорости образования O <sub>3</sub> из разных соединений (CH <sub>4</sub> , P = 1)	Вклад, %
CO	29	18
CH <sub>4</sub>	1	7
C <sub>2</sub> –C <sub>5</sub> -алканы	361	9
C <sub>2</sub> –C <sub>5</sub> -алкены	50830	22
Толуол и бензол	43460	26
H <sub>2</sub> CO	531	5
Другие	–	13

1. Белан Б.Д. Тропосферный озон. 3. Содержание озона в тропосфере. Механизмы и факторы, его определяющие // Оптика атмосф. и океана. 2008. Т. 21. № 7. С. 600–618.
2. Белан Б.Д., Складнева Т.К. Тропосферный озон. 4. Фотохимическое образование тропосферного озона: роль солнечной радиации // Оптика атмосф. и океана. 2008. Т. 21. № 10. С. 858–868.
3. Белан Б.Д. Тропосферный озон. 5. Газы – предшественники озона // Оптика атмосф. и океана. 2009. Т. 22. № 3. С. 230–268.
4. Bostron C.-E. Nitrogen oxides in ambient air-properties, sources and concentrations // Scand. J. Work Environ. Health. 1993. V. 19. N 2. P. 9–13.

5. Ровинский Ф.Я., Егоров В.И. Озон, окислы азота и серы в нижней атмосфере. Л.: Гидрометиздат, 1986. 184 с.
6. Исидоров В.А. Органическая химия атмосферы. СПб.: Химиздат, 2001. 352 с.
7. Seinfeld J.H., Pandis S.N. Atmospheric chemistry and physics: from air pollution to climate change. N. Y.: Wiley and sons, 1998. 1327 p.
8. Смут У.Х. Лес и атмосфера. М.: Прогресс, 1985. 430 с.
9. Бойе Х.-Дж., Зейлер У., Болин Б. Прочие газы, влияющие на парниковый эффект и аэрозоли // Парниковый эффект, изменение климата и экосистемы. Л.: Гидрометиздат, 1989. С. 196–241.
10. Кондратьев К.Я., Исидоров В.А. Окислы азота как химически и оптически активные малые газовые компоненты тропосферы // Оптика атмосф. и океана. 2001. Т. 14. № 8. С. 643–652.
11. Sutton M.A., Nemitz E., Erisman J.W., Beier C., Butterbach-Bahl K., Cellier P., de Vries W., Cotrufo F., Skiba U., Di Marco C., Jones S., Laville P., Soussana J.F., Loubet B., Twigg M., Famulari D., Whitehead J., Gallagher M.W., Neftel A., Flechard C.R., Herrmann B., Calanca P.L., Schjoerring J.K., Daemmgen U., Horvath L., Tang Y.S., Emmett B.A., Tietema A., Penuelas J., Kesik M., Bruiggemann N., Pilegaard K., Vesala T., Campbell C.L., Olesen J.E., Dragosits U., Theobald M.R., Levy P., Mobbs D.S., Milne R., Viovy N., Vieillard N., Smith J.U., Smith P., Bergamaschi P., Fowler D., Reis S. Challenges in quantifying biosphere-atmosphere exchange of nitrogen species // Environ. Pollut. 2007. V. 150. N 1. P. 125–139.
12. Семенов С.М. Парниковые газы и современный климат Земли. М.: ИЦ «Метеорология и гидрология», 2004. 176 с.
13. Shindell D.T., Faluvegi G., Bell N. Preindustrial-to-present-day radiative forcing by tropospheric ozone from improved simulations with the GISS chemistry-climate GCM // Atmos. Chem. Phys. 2003. V. 3. N 5. P. 1675–1702.
14. Bauer S.E., Mishchenko M.I., Lacis A.A., Perlwitz J., Metzger S.M. Do sulfate and nitrate coatings on mineral dust have important effects on radiative properties and climate modeling? // J. Geophys. Res. 2007. V. 112. D06307, doi: 10.1029/2005JD006977.
15. Derwent R.G., Stevenson D.S., Doherty R.M., Collins W.J., Sanderson M.G., Johnson C.E. Radiative forcing from surface NO<sub>x</sub> emissions: spatial and seasonal variations // Clim. Change. 2008. V. 88. N 3–4. P. 385–401.
16. Pandey J.S., Kumar R., Devotta S. Health risks of NO<sub>2</sub>, SPM and SO<sub>2</sub> in Delhi (India) // Atmos. Environ. 2005. V. 39. N 36. P. 6888–6874.
17. Chaloukou A., Mavroidis I., Gavriil I. Compliance with the annual NO<sub>2</sub> air quality standard in Athens. Required NO<sub>x</sub> levels and expected health implications // Atmos. Environ. 2008. V. 42. N 3. P. 454–465.
18. Erisman J.W., Bleeker A., Galloway J., Sutton M.S. Reduced nitrogen in ecology and the environment // Environ. Pollut. 2007. V. 150. N 1. P. 140–149.
19. Schimang R., Folkers A., Kleffmann J., Kleist E., Miebach M., Wildt J. Uptake of gaseous nitrous acid (HONO) by several plant species // Atmos. Environ. 2006. V. 40. N 7. P. 1324–1335.
20. Crutzen P.J., Mosier A.R., Smith K.A., Winiwarter W. N<sub>2</sub>O release from agrobiofuel production negates global warming reduction by replacing fossil fuels // Atmos. Chem. Phys. 2008. V. 8. N 2. P. 389–395.
21. Shan Y., Izuta T., Totsuka T. Phenological disorder induced by atmospheric nitrogen deposition: original causes of pine forest decline over Japan // Water, Air, and Soil Pollut. 2000. V. 117. N 1–4. P. 191–203.
22. Brunet J., Diekmann M., Falkengren-Grerup U. Effects of nitrogen deposition on field layer vegetation in south Swedish oak forests // Environ. Pollut. 1998. V. 102. Suppl. 1. P. 35–40.
23. Hanegraaf M. Environmental performance indicator for nitrogen // Environ. Pollut. 1998. V. 102. Suppl. 1. P. 711–715.
24. Samie F., Tidblad J., Kucera V., Leygraf Ch. Atmospheric corrosion effects of HNO<sub>3</sub>-method development and results on laboratory-exposed copper // Atmos. Environ. 2005. V. 39. N 38. P. 7362–7373.
25. Samie F., Tidblad J., Kucera V., Leygraf Ch. Atmospheric corrosion effects of HNO<sub>3</sub>-Influence of temperature and relative humidity on laboratory-exposed copper // Atmos. Environ. 2007. V. 41. N 7. P. 1374–1382.
26. Castano J.G., de la Fuente D., Morcillo M. A laboratory study of the effect of NO<sub>2</sub> on the atmospheric corrosion of zinc // Atmos. Environ. 2007. V. 41. N 38. P. 8681–8696.
27. Chameidas W.L., Davis D.D., Bradshaw J., Sandholm J., Rodgers M., Baum B., Ridley B., Madronich S., Carrol M.A., Gregory G., Schiff H.I., Hastle D.R., Torres A., Condon E. Observed and model-calculated NO<sub>2</sub>/NO ratios in tropospheric air sampled during the NASA GTE/CITE-2 field study // J. Geophys. Res. 1990. V. 95. N 7. P. 10235–10247.
28. Olszyna K.J., Bailey E.M., Simonaitis R., Meagher J.F. O<sub>3</sub> and NO<sub>y</sub> relationships at a rural site // J. Geophys. Res. D. 1994. V. 99. N 7. P. 14557–14563.
29. De Arellano J.V.-G., Duynkerke P.G. Influence of chemistry on the flux-gradient relationships for the NO–O<sub>3</sub>–NO<sub>2</sub> system // Boundary-Layer Meteorol. 1992. V. 61. N 4. P. 375–387.
30. Duyzer J.H., Deinum G., Baak J. The interpretation of measurements of surface exchange of nitrogen oxides: correction for chemical reactions // Phil. Trans Roy. Soc. London. A. 1995. V. 351. N 1696. P. 231–248.
31. Syri S., Amann M., Schöpp W., Heyers C. Estimating long-term population exposure to ozone in urban areas of Europe // Environ. Pollut. 2001. V. 113. N 1. P. 59–69.
32. Mourier G. Chemic atmospheric formation des photooxydants (ozone, aldehydes, peroxides...) // Pollut. Atmos. 1990. V. 32. N 128. P. 414–416.
33. Atkinson R. Kinetics and mechanisms of the gas-phase reactions of the hydroxyl radical with organic compounds under atmospheric conditions // Chem. Rev. 1986. V. 86. N 1. P. 69–201.
34. Sillman S., Logan J.A., Wofsy S.C. The sensitivity of ozone to nitrogen oxides and hydrocarbons in regional ozone episodes // J. Geophys. Res. D. 1990. V. 95. N 2. P. 1837–1851.
35. Sillman S. The use of NO<sub>y</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and HNO<sub>3</sub> as indicator for ozone-NO<sub>x</sub>-hydrocarbon sensitivity in urban location // J. Geophys. Res. D. 1995. V. 100. N 7. P. 14175–14188.
36. Barkot D.J., Jr., Grossenbacher J.W., Hurst J.M., Shepson P.B., Olszyna K., Thornberry T., Carroll M.A., Roberts J., Stround C., Bottenheim J., Biesenthal T. A study of NO<sub>x</sub> dependence of isoprene oxidation // J. Geophys. Res. 2004. V. 109. D11310, doi:10.1029/2003JD003965.

37. *El Dib G., Chakir A.* Temperature-dependence study of the gas-phase reactions of atmospheric NO<sub>3</sub> radicals with a series of amides // *Atmos. Environ.* 2007. V. 41. N 28. P. 5887–5896.
38. *Jimenez P., Baldasano J.M.* Ozone response to precursor controls in very complex terrains: Use of photochemical indicators in assess O<sub>3</sub>–NO<sub>x</sub>–VOC sensitivity in the northeastern Iberian Peninsula // *J. Geophys. Res.* 2004. V. 109. D20309, doi:10.1029/2004JD004985.
39. *Martinez E., Cabanas B., Aranda A., Martin P., Salgado S.* Reactivity of NO<sub>3</sub> radical with different biogenic and anthropogenic species // *EUROTRAC-2. CMD Annual Report 1998.* Munchen; ISS, 1999. P. 59–63.
40. *Ng N.L., Chhabra P.S., Chan A.W.H., Surratt J.D., Kroll J.H., Kwan A.J., Mc Cabe D.C., Wennberg P.O., Sorooshian A., Murphy S.M., Dalleska N.F., Flagan R.C., Seinfeld J.H.* Effect of NO<sub>x</sub> level on secondary organic aerosol (SOA) formation from the photooxidation of terpenes // *Atmos. Chem. Phys.* 2007. V. 7. N 19. P. 5159–5174.
41. *Hu Di, Tolocka M., Li Q., Kamens R.M.* A kinetic mechanism for predicting secondary organic aerosol formation from toluene oxidation in the presence of NO<sub>x</sub> and natural sunlight // *Atmos. Environ.* 2007. V. 41. N 31. P. 6478–6496.
42. *Stark H., Brown S.S., Coldan P.D., Aldener M., Kuster W.C., Jakoubek R., Fehsenfeld F.C., Meagher J., Bates T.S., Ravishankara A.R.* Influence of nitrate radical on the oxidation of dimethyl sulfide in a polluted marine environment // *J. Geophys. Res.* 2007. V. 112. D10S10, doi:10.1029/2006JD007669.
43. *Horowitz L.W., Fiore G.P., Milly G.P., Cohen R.C., Perring A., Wooldridge P.J., Hess P.G., Emmons L.K., Lamarque J.-F.* Observational constraints on the chemistry of isoprene nitrates over the eastern United States // *J. Geophys. Res.* 2007. V. 112. D12S08, doi:10.1029/2006JD007747.
44. *Cabanas B., Baeza M.T., Martin P., Salgado S., Villanueva F., Monedero E., Wirtz K.* Products and mechanism of the NO<sub>3</sub> reaction with thiophene // *J. Atmos. Chem.* 2005. V. 51. N 3. P. 317–335.
45. *Esteve W., Budzinski H., Villenave E.* Relative rate constants for the heterogeneous reactions on NO<sub>2</sub> and OH radicals with polycyclic aromatic hydrocarbons adsorbed on carbonaceous particles. Part 2: PAHs adsorbed on diesel particulate exhaust SRM 1650a // *Atmos. Environ.* 2006. V. 40. N 2. P. 201–211.
46. *Stein A.F., Mantilla E., Millan M.M.* Using measured and modeled indicators to assess ozone–NO<sub>x</sub>–VOC sensitivity in a western Mediterranean coastal environment // *Atmos. Environ.* 2005. V. 39. N 37. P. 7167–7180.
47. *Spittler M., Barnes I., Bejan I., Brockmann K.J., Benter Th., Wirtz K.* Reactions of NO<sub>3</sub> radicals with limonene and α-pinene: Product and SOA formation // *Atmos. Environ.* 2006. V. 40. Suppl. 1. P. 116–127.
48. *Perraudin E., Budzinski H., Villenave E.* Kinetic study of the reactions of NO<sub>2</sub> with polycyclic aromatic hydrocarbons adsorbed on silica particles // *Atmos. Environ.* 2005. V. 39. N 35. P. 6557–6567.
49. *Lahoutifard N., Ammann M., Gutzwiller L., Ervens B., George Ch.* The impact of multiphase reactions of NO<sub>2</sub> with aromatics: a modeling approach // *Atmos. Chem. Phys.* 2002. V. 2. N 3. P. 215–226.
50. *Moschonas N., Danalatos D., Glavas S.* The effect of O<sub>2</sub> and NO<sub>2</sub> on the ring retaining products of the reactions of toluene with hydroxyl radicals // *Atmos. Environ.* 1999. V. 33. N 1. P. 111–116.
51. *King M.D., Thompson K.C.* Rate constants for the reaction of NO and HO<sub>2</sub> with peroxy radicals formed from the reaction of OH, Cl or NO<sub>3</sub> with alkenes, dienes and α, β-unsaturated carbonyls // *Atmos. Environ.* 2003. V. 37. N 32. P. 4517–4527.
52. *Deiber G., Foussard J.N., Debellefontane H.* Removal of nitrogenous compounds by catalytic wet air oxidation. Kinetic study // *Environ. Pollut.* 1997. V. 96. N 3. P. 311–319.
53. *Dalton J.S., Janes P.A., Jones N.G., Nicholson J.A., Hallam K.R., Allen G.C.* Photocatalytic oxidation of NO<sub>x</sub> gases using TiO<sub>2</sub>: a surface spectroscopic approach // *Environ. Pollut.* 2002. V. 120. N 2. P. 415–422.
54. *Marnellos G.E., Antoniou M.P., Efthimiadis E.A., Vasalos I.A.* Kinetic and mechanistic studies of NO<sub>x</sub> selective catalytic reduction over In/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and N<sub>2</sub>O decomposition over Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> // *Water, Air, and Soil Pollut.: Focus.* 2004. V. 4. N 1. P. 31–43.
55. *Aumont B., Madronich S., Ammann M., Kalberer M., Baltensperger U., Hauglustaine D., Brocheton F.* On the NO<sub>2</sub>+soot reaction in the atmosphere // *J. Geophys. Res.* D. 1999. V. 104. N 1. P. 1729–1736.
56. *Kleffmann J., Wiesen P.* Heterogeneous conversion of NO<sub>2</sub> and NO on HNO<sub>3</sub> treated soot surfaces: atmospheric implications // *Atmos. Chem. Phys.* 2005. V. 5. N 1. P. 77–83.
57. *Saliba N., Mochida M., Finlayson-Pitts B.J.* Laboratory studies of sources of HONO in polluted urban atmospheres // *Geophys. Res. Lett.* 2000. V. 27. N 19. P. 3229–3232.
58. *Bröske R., Kleffmann J., Wiesen P.* Heterogeneous conversion of NO<sub>2</sub> on secondary organic aerosol surfaces: A possible source of nitrous acid (HONO) in the atmosphere? // *Atmos. Chem. Phys.* 2003. V. 3. N 3. P. 469–474.
59. *Harrison R.M., Collins G.* Measurements of reaction coefficients of NO<sub>2</sub> and HONO on aerosol particles // *J. Atmos. Chem.* 1998. V. 30. N 3. P. 397–406.
60. *Hudman R.C., Jacob D.J., Turquety S., Leibensperger E.M., Murray L.T., Wu S., Gilliland A.B., Avery M., Bertram T.H., Brune W., Cohen R.C., Dilb J.E., Flocke F.M., Fried A., Holloway J., Neuman J.A., Orville R., Perring A., Ren X., Sachse G.W., Singh H.B., Swanson A., Wooldridge P.J.* Surface and lightning sources of nitrogen oxides over the United States: Magnitudes, chemical evolution, and outflow // *J. Geophys. Res.* 2007. V. 112. D12S05, doi:10.1029/2006JD007912.
61. *Monks P.S., Cohen R., Evans M., Johnson D., Borrell P.* Understanding and Quantifying the Atmospheric Nitrogen Cycle // *IGACTiv. Newslett.* 2006. N 34. P. 3–11.
62. *Hegglin M.I., Shepherd T.G.* O<sub>3</sub>–N<sub>2</sub>O correlations from Atmospheric Chemistry Experiment: Revising a diagnostic of transport and chemistry in the stratosphere // *J. Geophys. Res.* 2007. V. 112. D19301, doi:10.1029/2006JD008281.
63. *Cotter E.S.N., Jones A.E., Wolff E.W., Bauguitte S.J.-B.* What controls photochemical NO and NO<sub>2</sub> production from Antarctic snow? Laboratory investigation assessing the wavelength and temperature dependence // *J. Geophys. Res.* 2003. V. 108. D4.4147, doi:10.1029/2002JD002602.
64. *Ridley B., Walega J., Montzka D., Granek F., Atlas E., Flocke F., Stround V., Deary J., Gallant A., Boudries H., Bottenheim J., Anlauf K., Worthy D., Sumner A.L., Splanen B., Shepson P.* In the Arctic Surface Lauer a Source and Sink of NO<sub>x</sub> in Winter/

- Spring? // *J. Atmos. Chem.* 2000. V. 36. N 1. P. 1–22.
65. *Rahman M., Cooray V., Possnert G., Nyberg J.* An experiment quantification of the NO<sub>x</sub> production efficiency of energetic alpha particles in air // *J. Atmos. Sol.-Terr. Phys.* 2006. V. 68. N 11. P. 1215–1218.
  66. *Zipf E.C., Prasad S.S.* Evidence for New Sources of NO<sub>x</sub> in the Lower Atmosphere // *Science.* 1998. V. 279. N 5348. P. 211–213.
  67. *Zipf E.C., Prasad S.S.* Experimental evidence that excited ozone is a source of nitrous oxide // *J. Geophys. Res. Lett.* 1998. V. 25. N 23. P. 4333–4336.
  68. *Prasad S.S., Zipf E.C.* Photochemical production of odd nitrogen directly from O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> principals: Atmospheric implications and related open issues // *J. Geophys. Res.* 2004. V. 109. D08310, doi:10.1029/2003JD004061.
  69. *De More W.B., Davidson N.* Photochemical experiments in rigid media at low temperatures. 1. Nitrogen oxides and ozone // *J. Amer. Chem. Soc.* 1959. V. 81. N 22. P. 5869–5874.
  70. *Freyer H.D., Kley D., Volz-Thomas A., Kobel K.* On the interaction of isotopic exchange processes with photochemical reactions in atmospheric oxides of nitrogen // *J. Geophys. Res. D.* 1993. V. 98. N 8. P. 14791–14796.
  71. *Röckmann T., Kaiser J., Brenninkmeijer C.A.M.* The isotopic fingerprint of the pre-industrial and the anthropogenic N<sub>2</sub>O source // *Atmos. Chem. Phys.* 2003. V. 3. N 2. P. 315–323.
  72. *Liang M.-Ch., Yung Y.L.* Sources of the oxygen isotopic anomaly in atmospheric N<sub>2</sub>O // *J. Geophys. Res.* 2007. V. 112. D13307, doi:10.1029/2006JD007876.
  73. *Freyer H.D.* Preliminary <sup>15</sup>N Studies on Atmospheric Nitrogenous Trace Gases // *Pageoph.* 1978. V. 116. N 2–3. P. 393–404.
  74. *Mc Cabe J.R., Thiemens M.H., Savarino J.* A record of ozone variability in South Pole Antarctic snow: Role of nitrate oxygen isotopes // *J. Geophys. Res.* 2007. V. 112. D12303, doi:10.1029/2006JD007822.
  75. *Savarino J., Kaiser J., Morin S., Sigman D.M., Thiemens M.H.* Nitrogen and oxygen isotopic constrains on the origin of atmospheric nitrate in coastal Antarctica // *Atmos. Chem. Phys.* 2007. V. 7. N 8. P. 1925–1945.
  76. *Crutzen P.J., Whelpdale D.M., Kley D., Barrie L.A.* The cycling of sulfur and nitrogen in the remote atmosphere // *Biogeochem. Cycling Sulfur and Nitrogen Remote Atmos.* Dordrecht, 1985. P. 201–212.
  77. *Meyer R.L., Allen D.E., Schmidt S.* Nitrification and denitrification as sources of sediment nitrous oxide production: A microsensor approach // *Mar. Chem.* 2008. V. 110. N 1. P. 68–76.
  78. *Schmid M., Fuhrer J., Neftel A.* Nitrous oxide concentrations in the soil of a mown grassland: comparison of model results with soil profile measurements // *Water, Air, and Soil Pollut.: Focus.* 2001. V. 1. N 5–6. P. 437–446.
  79. *Skiba U., Dick J., Storeton-West R., Lopez-Fernandez S., Woods C., Tang S., Van Dijk N.* The relationship between NH<sub>3</sub> emissions from a poultry farm and soil NO and N<sub>2</sub>O fluxes from a downwind forest // *Biogeoscience.* 2006. V. 3. N 3. P. 375–382.
  80. *Beusen A.H.W., Bouwman A.F., Heuberger P.S.C., Van Drecht G., Van Der Hoek K.W.* Bottom-up uncertainty estimates of global ammonia emissions from global agricultural production systems // *Atmos. Environ.* 2008. V. 42. N 24. P. 6067–6077.
  81. *Battye W., Aneja V.P., Roelle P.A.* Evaluation and improvement of ammonia emission inventories // *Atmos. Environ.* 2003. V. 37. N 27. P. 3873–3883.
  82. *Kohlmann J.-P., Poppe D.* The tropospheric gas-phase degradation of NH<sub>3</sub> and its impact on the formation of N<sub>2</sub>O and NO<sub>x</sub> // *J. Atmos. Chem.* 1999. V. 32. N 3. P. 397–415.
  83. *Мушустун Е.Н.* Круговорот азота и его соединений в природе. Роль микроорганизмов в круговороте газов в природе. М.: Наука, 1979. С. 68–91.
  84. *Mandernack K.W., Rahn T., Kinney C., Wahlen M.* The biogeochemical controls of the δ<sup>15</sup>N and δ<sup>18</sup>O of N<sub>2</sub>O produced in landfill cover soils // *J. Geophys. Res. D.* 2000. V. 105. N 14. P. 17709–17720.
  85. *Schmidt M., Glatzel-Mattheier H., Satorius H., Worthy D.E., Levin I.* Western European N<sub>2</sub>O emissions: A top-down approach based on atmospheric observations // *J. Geophys. Res. D.* 2001. V. 106. N 6. P. 5507–5516.
  86. *Li D., Wang X., Mo J., Sheng G., Fu J.* Soil nitric oxide emissions from two subtropical humid forest in south China // *J. Geophys. Res.* 2007. V. 112. D23302, doi:10.1029/2007JD008680.
  87. *Skiba U., Sozanska M., Metcalfe S., Fowler D.* Spatially disaggregated inventories of soil NO and N<sub>2</sub>O emissions for Great Britain // *Water, Air, and Soil Pollut.: Focus.* 2001. V. 1. N 5–6. P. 109–118.
  88. *Li D., Wang X.* Nitric oxide emission from a typical vegetable field in the Pearl rivers delta, China // *Atmos. Environ.* 2007. V. 41. N 40. P. 9498–9505.
  89. *Pilegaard K.* Air-soil exchange of NO, NO<sub>2</sub> and O<sub>3</sub> in forest // *Water, Air, and Soil Pollut.: Focus.* 2001. V. 1. N 5–6. P. 79–88.
  90. *Beier C., Rasmussen L., Pilegaard K., Ambus P., Mikkelsen T., Jensen N.O., Kjoller A., Prieme A., Ladekarl U.L.* Fluxes NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, NO, NO<sub>2</sub> and N<sub>2</sub>O in an old Danish beech forest // *Water, Air, and Soil Pollut.: Focus.* 2001. V. 1. N 1–2. P. 187–195.
  91. *Kroon P.S., Hensen A., Jonker H.J.J., Zahmiser M.S., van't Veen W.H., Vermeulen A.T.* Suitable of quantum cascade laser spectroscopy for CH<sub>4</sub> and N<sub>2</sub>O eddy covariance flux measurements // *Biogeoscience.* 2007. V. 4. N 5. P. 715–728.
  92. *Griffith D. W.T., Leuning R., Denmead O.T., Jamie I.M.* Air-land exchanges of CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> and N<sub>2</sub>O measured by FTIR spectrometry and micrometeorological techniques // *Atmos. Environ.* 2002. V. 36. N 11. P. 1833–1842.
  93. *Rosenkranz P., Brüggemann N., Papen H., Xu Z., Seufert G., Butterbach-Bahl K.* N<sub>2</sub>O, NO and CH<sub>4</sub> exchange, and microbial N turnover over a Mediterranean pine forest soil // *Biogeoscience.* 2006. V. 3. N 2. P. 121–133.
  94. *Werner Ch., Kiese R., Butterbach-Bahl K.* Soil-atmosphere exchange of N<sub>2</sub>O, CH<sub>4</sub> and CO<sub>2</sub> and controlling environment factors for tropical rain forest sites in western Kenya // *J. Geophys. Res.* 2007. V. 112. D03308, doi:10.1029/2006JD007388.
  95. *Zhu R., Lin Y., Ma J., Xu H., Sun L.* Nitrous oxide flux to the atmosphere from two coastal tundra wetlands in eastern Antarctica // *Atmos. Environ.* 2008. V. 42. N 10. P. 2437–2447.
  96. *Kitzler B., Zechmeister-Boltenstern S., Holtermann C., Skiba U., Butterbach-Bahl K.* Controls over N<sub>2</sub>O, NO<sub>x</sub> and CO<sub>2</sub> fluxes in a calcareous mountain forest soil // *Biogeoscience.* 2006. V. 3. N 4. P. 383–395.
  97. *Horvath L., Führer E., Lajtha K.* Nitric oxide and nitrous oxide emission from Hungarian forest soil; linked with atmospheric N-deposition // *Atmos. Environ.* 2006. V. 40. N 40. P. 7786–7795.
  98. *Wang Y., Inamori R., Kong H., Xu K., Inamori Y., Kondo T., Zhang J.* Nitrous oxide emission from poly-

- culture constructed wetlands: Effect of plant species // *Environ. Pollut.* 2008. V. 152. N 2. P. 351–360.
99. *Stewart D.J., Taylor C.M., Reeves C.E., McQuaid J.B.* Biogenic nitrogen oxide emissions from soils: impact on NO<sub>x</sub> and ozone over west Africa during AMMA (African Monsoon Multidisciplinary Analysis) observational study // *Atmos. Chem. Phys.* 2008. V. 8. N 8. P. 2285–2297.
  100. *Suratno W., Murdiyarso D., Suratmo F.G., Anas I., Saeni M.S., Rambe A.* Nitrous oxide flux from irrigated rice fields in West Jawa // *Environ. Pollut.* 1998. V. 102. Suppl. 1. P. 159–166.
  101. *Valente R.J., Thornton F.C.* Emissions of NO from soil at a rural site in Central Tennessee // *J. Geophys. Res. D.* 1993. V. 98. N 9. P. 16745–16753.
  102. *Hargreaves K.J., Fowler D., Storeton-West R.L., Duyzer J.H.* The exchange of nitric oxide, nitrogen dioxide and ozone between pasture and the atmosphere // *Environ. Pollut.* 1992. V. 75. N 1. P. 53–59.
  103. *Shulte-Bisping H., Brumme R., Priesack E.* Nitrous oxide emission inventory of German forest soil // *J. Geophys. Res.* 2003. V. 108. D4.4132, doi:10.1029/2002JD002292.
  104. *Breuer L., Papen H., Butterbach-Bahl K.* N<sub>2</sub>O emission from tropical forest soils of Australia // *J. Geophys. Res. D.* 2000. V. 105. N 21. P. 26353–26367.
  105. *Van Dijk S.M., Duyzer J.H.* Nitric oxide emissions from forest soil // *J. Geophys. Res. D.* 1999. V. 104. N 13. P. 15955–15961.
  106. *Schindlbacher A., Zechmeister-Boltenstern S., Butterbach-Bahl K.* Effects of soil moisture and temperature on NO, NO<sub>2</sub> and N<sub>2</sub>O emissions from European forest soil // *J. Geophys. Res.* 2004. V. 109. D17302, doi:10.1029/2004JD004590.
  107. *Pilegaard K., Skiba U., Ambus P., Beier C., Brüggemann N., Butterbach-Bahl K., Dick J., Dorsey J., Duyzer J., Gallagher M., Gasche R., Horvath L., Kitzler B., Leip A., Pihlatie M.K., Rozenkranz P., Seufert G., Vesala T., Westrate H., Zechmeister-Boltenstern N.* Factors controlling regional differences in forest soil emission of nitrogen oxides (NO and NO<sub>2</sub>) // *Biogeosciences.* 2006. V. 3. N 4. P. 651–661.
  108. *Machefert S.E., Dise N.B., Goulding K.W.T., Whitehead P.G.* Nitrous oxide emissions from two riparian ecosystems: key controlling variables // *Water, Air, and Soil Pollut: Focus.* 2004. V. 4. N 2–3. P. 427–436.
  109. *Rozema J., Aerts R., Cornellissen H.* / Eds. *Plants and Climate Change.* Dordrecht: Springer, 2006. 264 p.
  110. *Butterbach-Bahl K., Gasche R., Huber Ch., Kreutzer K., Papen H.* Impact of N-input by wet deposition on N-trace gas fluxes and CH<sub>4</sub>-oxidation in spruce forest ecosystems of the temperate zone in Europe // *Atmos. Environ.* 1998. V. 32. N 3. P. 559–564.
  111. *Prasad V.K., Stinner B., Stinner D., Cardina J., Moore R., Gupta P.K., Tsuruta H., Tanabe K., Badorinath K.V.S., Hoy C.* Trends in food production and nitrous oxide emissions from the agriculture sector in India: environmental implications // *Reg. Environ. Change.* 2003. V. 3. N 1–3. P. 154–161.
  112. *Akiyama H., Mc Taggart I.P., Ball B.C., Scott A.* N<sub>2</sub>O, NO, and NH<sub>3</sub> emissions from soil after the application of organic fertilizers, Urea and Water // *Water, Air, and Soil Pollut.* 2004. V. 156. N 1–4. P. 113–129.
  113. *Keller M., Weitz A.M., Bryan B., Rivera M.M., Silver W.L.* Soil-atmosphere nitrogen oxide fluxes: Effects of root disturbance // *J. Geophys. Res. D.* 2000. V. 105. N 14. P. 17693–17698.
  114. *Cardens L., Rondon A., Johansson Ch., Sanhueza E.* Effects of soil moisture, temperature, and inorganic nitrogen on nitric oxide emissions from acidic tropical savanna soils // *J. Geophys. Res. D.* 1993. V. 98. N 8. P. 14783–14790.
  115. *Sozanska M., Skiba U., Metcalfe S.* Developing an inventory of N<sub>2</sub>O emissions from British soil // *Atmos. Environ.* 2002. V. 36. N 6. P. 987–998.
  116. *Jones H.G., van Bochove E., Bertrand N.* The transmission of soil gases through seasonal snow cover: an experiment to determine the diffusivity of N<sub>2</sub>O in snow in situ // *TAHS Publ.* 1999. N 256. P. 237–244.
  117. *Maljanen M., Kohonen A.-R., Virkajarvi P., Martikainen P.J.* Fluxes and production of N<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> in boreal agricultural soil during winter as affected by snow cover // *Tellus B.* 2007. V. 59. N 5. P. 853–859.
  118. *Hansen M.N., Henriksen K., Sommer S.G.* Observations of productions and emission of greenhouse gases and ammonia during storage of solids separated from pig slurry: Effects of covering // *Atmos. Environ.* 2006. V. 40. N 22. P. 4172–4181.
  119. *Van der Gon H.D., Bleeker A.* Indirect N<sub>2</sub>O emission due to atmospheric N deposition for the Netherlands // *Atmos. Environ.* 2005. V. 39. N 32. P. 5827–5838.
  120. *Charpentier J., Farias L., Yoshida N., Boontanon N., Raimbault P.* Nitrous oxide distribution and its origin in the central and eastern South Pacific Subtropical Gyre // *Biogeosciences.* 2007. V. 4. N 5. P. 729–741.
  121. *Konneke M., Bernhard A.E., de la Torre J.R., Walker C.B., Waterbury J.B., Stahl D.A.* Isolation of an autotrophic ammonia-oxidizing marine archaeon // *Nature.* 2005. V. 437, doi: 10.1038/nature 03911. P. 543–546.
  122. *Ostrom N.E., Russ M.E., Popp B., Ruts T.M., Karl D.M.* Mechanisms of nitrous oxide production in the subtropical North Pacific based on determinations of the isotopic abundances of nitrous oxide and dioxygen // *Chemosphere: Global Change Sci.* 2000. V. 2. N 3–4. P. 281–290.
  123. *Allredge A.L., Cohen Y.* Can microscale chemical patches persist in the Sea? // *Science.* 1987. V. 235. N 4789. P. 689–691.
  124. *Gruber N., Sarmiento J.L.* Global patterns of marine fixation and denitrification // *Glob. Biochem. Cycles.* 1997. V. 11. N 2. P. 235–266.
  125. *Poth M., Focht D.* <sup>15</sup>N Kinetic analysis of N<sub>2</sub>O production by *Nitrosomonas europaea* an examination of nitrifier denitrification // *Appl. Environ. Microbiol.* 1985. V. 49. N 5. P. 1134–1141.
  126. *Shaw L.J., Nicol G.W., Smith Z., Fear J., Prosser J.I., Baggs E.M.* *Nitrosospora* spp. can produce nitrous oxide via a nitrifier denitrification pathway // *Environ. Microbiol.* 2006. V. 8. N 2. P. 214–222.
  127. *Naqvi S.W.A., Yoshinari T., Jayakumar D.A., Altabet M.A., Narvekar P.V., Devol A.H., Brandes J.A., Codispoti L.A.* Budgetary and biogeochemical indicators of N<sub>2</sub>O isotope signatures in the Arabian Sea // *Nature.* 1998. V. 394. N 6692. P. 462–464.
  128. *Bange H.W., Andreae M.O., Lai S., Law C.S., Naqvi S.W.A., Patra P.K., Rixen T.* Upstill-Goddard R.C. Nitrous oxide emissions from the Arabian Sea: A synthesis // *Atmos. Chem. Phys.* 2001. V. 1. N 1. P. 61–71.
  129. *Kugler Sz., Horvath L., Mackon A.* Estimation of nitrogen balance between the atmosphere and Lake



- Balaton and semi natural grassland in Hungary // Environ. Pollut. 2008. V. 154. N 3. P. 498–503.
130. Zhang G., Zhang J., Ren J., Li J., Liu S. Distributions and sea-to-air fluxes of methane and nitrous oxide in the North East China Sea in summer // Mar. Chem. 2008. V. 110. N 1. P. 42–55.
  131. Lueker T.J. Coastal upwelling fluxes of O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O and CO<sub>2</sub> assessed from continuous atmospheric observations an Trinidad, California // Biogeoscience. 2004. V. 1. N 1. P. 101–111.
  132. Johansson A.E., Klemedtsson A.K., Klemedtsson L., Svensson B.H. Nitrous oxide exchanges with the atmosphere of a constructed wetland treatig wastewater // Tellus B. 2003. V. 55. N 3. P. 737–750.
  133. Schiller C.L., Hastie D.R. Exchange of nitrous oxide within the Hudson Bay lowland // J. Geophys. Res. D. 1994. V. 99. N 1. P. 1573–1588.
  134. Nevison C., Butler J.H., Elkins J.W. Global distribution of N<sub>2</sub>O and the Δ N<sub>2</sub>O–AOU yield in the sub-surface ocean // Glob. Biochem. Cycles. 2003. V. 17. N 4. P. 1119–1129.
  135. Бримблжумб П. Состав и химия атмосферы. М.: Мир, 1988. 352 с.
  136. Levy H., Moxim W. A global three-dimensional time-dependent lightning source of tropospheric NO<sub>x</sub> // J. Geophys. Res. D. 1996. V. 101. 17. P. 22911–22922.
  137. Schumann U., Huntrieser H. The global lightning-induced nitrogen oxides source // Atmos. Chem. Phys. 2007. V. 7 N 14. P. 3823–3907.
  138. Huntrieser H., Schumann U., Schlager H., Höller H., Giez A., Betz H.-D., Brunner D., Forster C., Pinto O., Calheiros R. Lightning activity in Brazilian thunderstorms during TROCCINOX: implications for NO<sub>x</sub> production // Atmos. Chem. Phys. 2008. V. 8. N 4. P. 921–953.
  139. Fraser A., Goutail F., Mc Linden C.A., Melo S.M.L., Strong K. Lightning-produced NO<sub>2</sub> observed by two ground-based UV-visible spectrometers at vanscoy, Saskatchewan in August 2004 // Atmos. Chem. Phys. 2007. V. 7. N 6. P. 1683–1692.
  140. Tie X., Zhang R., Brasseur G., Lie W. Global NO<sub>x</sub> production by lightning // J. Atmos. Chem. 2002. V. 43 N 1. P. 61–74.
  141. Boersma K.F., Eskes H.J., Meijer E.W., Keder H.M. Estimating of lightning NO<sub>x</sub> production from GOME satellite observations // Atmos. Chem. Phys. 2005. V. 5. N 9. P. 2311–2331.
  142. Ridley B.A., Pickering K.E., Dye J.E. Comments on the parameterization of lightning-produced NO in global chemistry-transport models // Atmos. Environ. 2005. V. 39. N 33. P. 6184–6187.
  143. Mari C., Chaboureau J.P., Pinty J.P., Duron J., Mascart P., Cammas J.P., Cheusi F., Fehr T., Schlager H., Roiger A., Lichtenstein M., Stock P. Regional lightning NO<sub>x</sub> sources during the TROCCINOX experiment // Atmos. Chem. Phys. 2006. V. 6. N 12. P. 5559–5572.
  144. Martin R.V., Sauvage B., Folkins I., Sioris Ch.E., Boone Ch., Bernath P., Ziemke J. Space-based constraints on the production of nitric oxide by lightning // J. Geophys. Res. 2007. V. 112. D09309, doi:10.1029/2006JD007831
  145. Ott L.E., Pickering K.E., Stenchikov G.L., Huntrieser H., Schumann U. Effects of lightning NO<sub>x</sub> production during the 21 July European Lightning Nitrogen Project storm studied with a three-dimensional cloud-scale chemical transport model // J. Geophys. Res. 2007. V. 112. D05307, doi:10.1029/2006JD007365.
  146. Егорова Т.А., Розанов Е.В., Зубов В.А., Яговкина С.В. Влияние глобального молниевго источника NO<sub>x</sub> на содержание озона и нечетного азота в атмосфере // Изв. РАН. Физ. атмосфер. и океана. 2000. Т. 36. № 6. С. 809–822.
  147. Wang Y., Mc Elroy M.B., Martin R.V., Streets D.G., Zhang Q., Fu T.-M. Seasonal variability of NO<sub>x</sub> emissions over east China constrained by satellite observations: Implications for combustion and microbial sources // J. Geophys. Res. 2007. V. 112. D06301, doi:10.1029/2006JD007538.
  148. Lapina K., Honrath R.E., Owen R.C., Val Martin M., Hyer E.J., Fialho P. Late summer changes in burning conditions in the boreal regions and their implications for NO<sub>x</sub> and CO emissions from boreal fires // J. Geophys. Res. 2008. V. 113. D11304, doi:10.1029/2007JD009421.
  149. Nance D.J., Hobbs P.V., Radke L.F. Airborne measurements of gases and particles from an Alaskan Wildfire // J. Geophys. Res. D. 1993. V. 98. N 8. P. 14873–14882.
  150. Blake D.R., Smith T.W., Chen T.Y., Whipple W.J., Rowland F.S. Effects of biomass burning on summertime nonmethane hydrocarbon concentrations in the Canadian wetlands // J. Geophys. Res. D. 1994. V. 99. N 1. P. 1699–1719.
  151. Miller J.F. Geographical distribution and seasonal atmospheric trace gases // J. Geophys. Res. D. 1992. V. 97. N 4. P. 3787–3804.
  152. Базухов Г., Гарганов В. Пожары и экология // Защита природы (болг.). 1990. Т. 16. N 5. С. 29–30.
  153. Hegg D.A., Radke L.F., Hobbs P.V. Emissions of some trace gases from biomass fires // J. Geophys. Res. D. 1990. V. 95. N 5. P. 5669–5675.
  154. Bridges E.M., Batjes N.H. Soil gaseous emissions and global climatic change // Geography. 1996. V. 81. N 2. P. 155–169.
  155. Stehferst E., Miller Ch.M. Simulation of N<sub>2</sub>O emissions from a urine-affected pasture in New Zealand with the ecosystem model Day Cent // J. Geophys. Res. 2004. V. 109. D03109, doi:10.1029/2003JD004261.
  156. Sun L., Zhu R., Xie Z., Xing G. Emissions of nitrous oxide and methane from Antarctic Tundra: role of penguin dropping deposition // Atmos. Environ. 2002. V. 36. N 31. P. 4977–4982.
  157. Van der Hoek K.W. Nitrogen efficiency in global animal production // Environ. Pollut. 1998. V. 102. Suppl. 1. P. 127–132.
  158. Granier C., Artaxo P., Reeves C. (Ed.). Emissions of atmospheric trace compounds. Netherlands, Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 2004. 547 p.
  159. Ходаков Ю.С. Оксиды азота и теплоэнергетика. Проблемы и решения. М.: ООО «ЭСТ-М», 2001. 432 с.
  160. Сигал И.Я. Защита воздушного бассейна при сжигании топлива. Л.: Недра, 1988. 312 с.
  161. Pierotti D., Rasmussen R.F. A combustion as a source of nitrous oxide in the atmosphere // Geophys. Res. Lett. 1976. V. 3. N 5. P. 265–267.
  162. Prasad S.S. Natural atmospheric sources and sink of nitrous oxide. 1. An evaluation based on 10 laboratory experiments // J. Geophys. Res. D. 1994. V. 99. N 3. P. 5285–5294.
  163. Weiss R.F., Craig H. Production of atmospheric nitrous oxide by combustion // Geophys. Res. Lett. 1976. V. 3. N 12. P. 751–753.
  164. Gadi R., Kulshrestha U.C., Sarkar A.K., Garg S.C., Parashar D.C. Emissions of SO<sub>2</sub> and NO<sub>x</sub> from biofuels in India // Tellus B. 2003. V. 55. N 3. P. 787–795.

165. *Carslaw D.C., Beevers S.D.* Estimations of road vehicle primary NO<sub>2</sub> exhaust emission fractions using monitoring data in London // *Atmos. Environ.* 2005. V. 39. N 1. P. 167–177.
166. *Pandey S.K., Kim K.-H., Chung S.-Y., Cho S.-J., Kim M.-Y., Shon Z.-H.* Long-term study of NO<sub>x</sub> behavior at urban roadside and background locations in Seoul, Korea // *Atmos. Environ.* 2008. V. 42. N 4. P. 607–622.
167. *Eyring V., Köhler H.W., van Aardenne J., Lauer A.* Emission from international shipping: 1. The last 50 years // *J. Geophys. Res.* 2005. V. 110. D17305, doi:10.1029/2004JD005619.
168. *Huntrieser H., Feigl C., Schlager H., Schröder F., Gerbig C., Velthoven P., van Flatoy F., Thery C., Petzold A., Höller H., Schuman U.* Airborne measurements of NO<sub>x</sub>, tracer species, and small particles during European Lightning Nitrogen Oxides Experiment // *J. Geophys. Res. D.* 2002. V. 107. N 11. P. ACH5/1–ACH5/27.
169. *Gauss M., Isaksen I.S.A., Lee D.S., Sovde O.A.* Impact of aircraft NO<sub>x</sub> emission on the atmosphere-tradeoffs to reduce the impact // *Atmos. Chem. Phys.* 2006. V. 6. N 6. P. 1529–1548.
170. *Недоспасов А.А., Беда Н.В.* Биогенные оксиды азота // *Природа.* 2005. N 7. С. 35–42.
171. *Floske F., Volz-Thomas A., Buers H.-J., Werner P., Hans-Jürgen G., Dieter K.* Long-term measurements of alkyl nitrates in southern Germany. 1. General behavior and diurnal variation // *J. Geophys. Res. D.* 1998. V. 103. N 5. P. 5729–5746.
172. *Hov O., Hjøllø B.A.* Transport distance of ammonia and ammonium in Northern Europe. 1. Model description // *J. Geophys. Res. D.* 1994. V. 99. N 9. P. 18735–18748.
173. *Jenkin M.E.* Peroxy Radicals as Intermediates in the Tropospheric Oxidation of Volatile Organic Compounds // *Proc. of EUROTRAC-2 Simposium-98.* Southampton, WITPRESS, 1999. V. 1. P. 33–42.
174. *Atherton C.S., Penner J.* Effects of Biogenic Hydrocarbons on the Transformation of Nitrogen Oxides in the Troposphere // *J. Geophys. Res. D.* 1990. V. 95. N 9. P. 14027–14038.
175. *Platt U., Le Brass G., Poulet G., Burrows J.P., Moortgat G.* Peroxy radicals from night-time reaction of NO<sub>3</sub> with organic compounds // *Nature.* 1990. V. 348. N 6297. P. 147–149.
176. *Davidson J.A., Cantrell C.A., Shetter R.E., McDaniel R.E., Calvert J.G.* The NO<sub>3</sub> Radical Decomposition and NO<sub>3</sub> Scavenging in the Troposphere // *J. Geophys. Res. D.* 1990. V. 95. N 9. P. 13963–13969.
177. *Le Bras G., Poulet G.* Cinétiques et mécanismes d'oxydation nocturne des composés organiques volatils par le radical NO<sub>3</sub> // *Pollut. Atmos.* 1991. V. 33. Num. Spec. P. 79–88.
178. *Parrish D.D., Norton B.B., Bollinger M.J., Liu S.C., Murphy P.C., Albritton D., Fehsenfeld F.C., Huebert B.J.* Measurements of HNO<sub>3</sub> and NO<sub>3</sub><sup>-</sup> Particulates at a Rural Site in Colorado Mountains // *J. Geophys. Res. D.* 1986. V. 91. N 5. P. 5379–5393.
179. *Dentener F.J., Crutzen P.* Reaction of N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> on Tropospheric Aerosols: Impact on the Global Distributions of NO<sub>x</sub>, O<sub>3</sub> and OH // *J. Geophys. Res. D.* 1993. V. 98. N 4. P. 7149–7163.
180. *Zetzsch C.* Experimental Simulation of the Influence of Aerosols on Atmospheric Chemistry // *Pollut. Atmos.* 1991. V. 33. Num. Spec. P. 89–105.
181. *Harrison R.M., Peak J., Collins G.M.* Tropospheric cycle of nitrous acid // *J. Geophys. Res. D.* 1996. V. 101. N 9. P. 14429–14439.
182. *Fehsenfeld F.C., Huey G., Sueper D.T., Norton R.B., Williams E.J., Eisele F.L., Lee M.R.III., Tanner D.J.* Grand-based intercomparison of nitric acid measurement techniques // *J. Geophys. Res. D.* 1998. V. 103. N 3. P. 3343–3353.
183. *Kelly N.A.* The photochemical formation and rate of nitric acid in the metropolitan Detroit area: ambient, captive-air irradiation and modeling results // *Atmos. Environ.* 1987. V. 21. N 10. P. 2163–2177.
184. *Toupance G.* Mesure et comportement du PAN dans l'atmosphère // *Pollut. Atmos.* 1991. V. 33. Num. Spec. P. 142–150.
185. *Kamm S., Mohler O., Naumann K.-H.* Heterogeneous Interaction of Ozone, NO<sub>2</sub> and N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> with Soot Aerosol // *Proc. EUROTRAC Simposium-98.* Southampton, WITPRESS, 1999. V. 1. P. 649–655.
186. *Kleffmann J., Becker K.-H., Wiesen P.* Heterogeneous Conversion of NO<sub>2</sub> on Carbonaceous Surfaces // *Proc. of EUROTRAC Simposium-98.* Southampton, WITPRESS, 1999. V. 1. P. 656–660.
187. *Hauglustaine D.A., Ridley B.A., Solomon S., Hess P.G., Madronich S.* HNO<sub>3</sub>/NO<sub>x</sub> ratio in the remote troposphere during MLOPEX 2: Evidence for nitric acid reduction on carbonaceous aerosols? // *Geophys. Res. Lett.* 1996. V. 23. N 19. P. 2609–2612.
188. *Reblert R.E., Ausloos P.* Decomposition of N<sub>2</sub>O over particulate matter // *J. Geophys. Res. Lett.* 1978. V. 5. N 9. P. 761–764.
189. *Alyea F.N., Cunnold D.M., Prinn R.G.* Meteorological constraints on tropospheric halocarbon and nitrous oxide destructions by siliceous land surfaces // *Atmos. Environ.* 1978. V. 12. N 5. P. 1009–1011.
190. *Roberts J.M., Osthoff H.D., Brown S.S., Ravishankara A.R.* N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> oxidizes chloride to Cl<sub>2</sub> in acidic atmospheric aerosol // *Science.* 2008. V. 321. N 5892. P. 1059.
191. *Zelenov V.V., Aparina E.V.* Comparison of NO<sub>3</sub> heterogeneous uptake on dry and humidified NaX (X=Cl, Br) salts // *Global Atmospheric Change and its Impact on Regional Air Quality.* NATO Science Series. 2001. V. 16. P. 173–179.
192. *Karagulian F., Santschi C., Rossi M.J.* The heterogeneous chemical kinetics of N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and CaCO<sub>3</sub> and other atmospheric mineral dust surrogates // *Atmos. Chem. Phys.* 2006. V. 6. N 5. P. 1373–1388.
193. *Maggos Th., Plassais A., Bartzis J.G., Vasilakos Ch., Moussiopoulos N., Bonafous L.* Photocatalytic degradation of NO<sub>x</sub> in a pilot street canyon configuration using TiO<sub>2</sub> mortar panels // *Environ. Monit. and Assess.* 2008. V. 136. N 1–3. P. 35–44.
194. *Metzger S., Mihalopoulos N., Lelieveld J.* Importance of mineral cations and organics in gas-aerosol partitioning of reactive nitrogen compounds: case study based on MINOS results // *Atmos. Chem. Phys.* 2006. V. 6. N 9. P. 2549–2567.
195. *Wagner C., Hanisch F., Holmes N., de Coninck H., Schuster G., Crowley J.N.* The interaction of N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> with mineral dust: aerosol flow tube and Knudsen reactor studies // *Atmos. Chem. Phys.* 2008. V. 8. N 1. P. 91–109.
196. *Самуйлов Е.В., Герасимов Г.Я., Фалинская М.В.* Физико-химические методы очистки дымовых газов ГЭС от оксидов азота // *Термокаталитическая очистка и снижение токсичных выбросов в атмосферу.* Киев: Наук. думка, 1989. С. 127–132.
197. *Рябошанко А.Г.* Модель химических превращений и выведения из атмосферы соединений серы и азота при дальнем атмосферном переносе // *Тр. ИПГ.* 1988. Вып. 71. С. 25–32.

198. *Hov F.* The Turnover of sulfur dioxide and nitrogen oxides in the atmospheric boundary layer // Proc. the Second European Symposium: Physico-Chemical behaviour of atmospheric pollutants. Dordrecht, 1981. P. 625–626.
199. *Pilegaard K., Hummelshej 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.
200. *Ro C.U., Tang A.J.S., Chan W.H.* Wet and dry deposition of sulfur and nitrogen compounds in Ontario // Atmos. Environ. 1988. V. 22. N 12. P. 2763–2772.
201. *Bakwin P.S., Wofsy S.C., Fan S.-M.* Measurements of reactive nitrogen oxides (NO<sub>y</sub>) within and above a tropical forest canopy in the wet season // J. Geophys. Res. D. 1990. V. 5. N 10. P. 16765–16772.
202. *Duyzer J., Weststrate H., Walton S.* Exchange of ozone and nitrogen oxides between the atmosphere and coniferous forest // Water, Air, and Soil Pollut. 1995. V. 85. N 4. P. 2065–2070.
203. *Abeleg F.B., Craker L.E., Forrence L.E., Leather G.R.* Fate of air pollutants: Removal of ethylene dioxide, and nitrogen dioxide, by soil // Science. 1971. V. 173. N 4000. P. 914–916.
204. *Williams M.L., Broughton G.F., Bower J.S.* Ambient NO<sub>x</sub> concentration in the U.K. 1976–1984—a summary // Atmos. Environ. 1988. V. 22. N 12. P. 2819–2840.
205. *Еланский Н.Ф., Смирнова О.И.* Вариации приземной концентрации озона и окислов азота в г. Москве за осенний период наблюдений. Препр. / ИФА РАН (М.). 1995. N 2. Ч. 3. С. 20–41.
206. *Власенко С.С., Ивлев Л.С.* Результаты измерений концентрации некоторых аэрозолеобразующих газов в приземном слое атмосферы // Экологические вестн. СПб.: НИИХ СПбГУ, 1999. N 1. С. 60–65.
207. *Poulida O., Civerarolo K.L., Dickerson R.R.* Observations and tropospheric photochemistry in central North Carolina // J. Geophys. Res. D. 1994. V. 99. N 5. P. 10553–10563.
208. *Ridley B.A., Carrol M.A., Gregory G.L.* Measurements of nitric oxide in the boundary layer and free troposphere over the Pacific Ocean // J. Geophys. Res. D. 1987. V. 92. N 2. P. 2025–2047.
209. *Pickering K.E., Dickerson R., Luke W.T., Nunnemacker L.J.* Clear-Sky Vertical Profiles of Trace Gases as Influenced by Upstream Convective Activity // J. Geophys. Res. D. 1989. V. 94. N 12. P. 14879–14892.
210. *Torrest A., Buchan H.* Tropospheric Nitric Oxide Measurements over the Amazon Basin // J. Geophys. Res. D. 1988. V. 93. N 2. P. 1396–1406.
211. *Егоров В.И., Пастухов Б.В., Воланева Г.А.* Изучение процессов формирования уровня фонового загрязнения воздуха озонем, диоксидами азота, сульфатами и диоксидом серы в районе Кавказского биосферного заповедника // Мониторинг фонового загрязнения природной среды. 1990. N 6. С. 72–81.
212. *Bottenheim J.W., Barrie L.A., Atlas E.* The Partitioning of Nitrogen Oxides in the Lower Arctic Troposphere During Spring 1988 // J. Atmos. Chem. 1993. V. 17. N 1. P. 15–27.
213. *Nevison C.D., Keeling R.F., Weiss R.F., Popp B.N., Jin X., Fraser P.J., Porter L.W., Hess P.G.* Southern Ocean ventilation inferred from seasonal cycles of atmospheric N<sub>2</sub>O and O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> at Cape Grim, Tasmania // Tellus B. 2005. V. 57. N 3. P. 218–229.
214. *Shon Z.-H., Lee G., Song S.-K., Lee M., Han J., Lee D.* Characteristics of reactive nitrogen compounds and other relevant trace gases in the atmosphere at urban and rural areas of Korea during May–June, 2004 // J. Atmos. Chem. 2007. V. 58. N 3. P. 203–218.
215. *Белан Б.Д., Ковалевский В.К., Плотников А.П., Складнева Т.К.* Временная динамика озона и окислов азота в приземном слое в районе г. Томска // Оптика атмосф. и океана. 1998. Т. 11. N 12. С. 1325–1327.
216. *Ziereis H., Schlager H., Schulte K., Köhler I., Marquardt R., Feigl C.* In situ measurements of the NO<sub>x</sub> distribution and variability over the eastern North Atlantic // J. Geophys. Res. D. 1999. V. 104. N 13. P. 16021–16032.
217. *Thakur A.N., Singh H.B., Mariani P., Chen Y., Wang Y., Jacob D.J., Brasseur G., Müller J.-F., Lawrence M.* Distribution of reactive nitrogen species in the remote free troposphere: data and model comparisons // Atmos. Environ. 1999. V. 33. N 9. P. 1403–1422.
218. *Staud A.C., Jacob D.J., Ravetta F., Logan J.A., Bachiochi D., Krishnamurti T.N., Sandholm S., Ridley B., Singh H.B., Talbot B.* Sources and chemistry of nitrogen oxides over the tropical Pacific // J. Geophys. Res. 2003. V. 108. D2.8239, doi:10.1029/2002JD002139.
219. *Carroll M.A., Hastie D.R., Ridley B.A., Rodgers M.O., Torres A.L., Davis D.D., Bradshaw J.D., Sandholm S.T., Schiff H.I., Karecki D.R., Harris G.W., Mackay G.I., Gregory G.L., Condon E.P., Trainer M., Hubler G., Montzka D.D., Madronich S., Albritton D.L., Singh H.B., Beck S.M., Shipham M.C., Bachmeier A.S.* Aircraft Measurements of NO<sub>x</sub> over the Eastern Pacific and Continental United States and Implications for Ozone Production // J. Geophys. Res. D. 1990. V. 95. N 7. P. 10205–10233.
220. *Signh H.B., Herth D., Kolyer R., Salas L., Bradshaw J.D., Sandholm S.T., Davis D.D., Crawford J., Kondo Y., Koike M., Talbot R., Gregory G.L., Sachse G.W., Browell E., Blake D.R., Rowland F.S., Newell R., Merrill J., Heikes B., Liu S.C., Crutzen P.J., Kanakidou M.* Reactive nitrogen and ozone over the western Pacific: Distribution, partitioning, and source // J. Geophys. Res. D. 1996. V. 101. N 1. P. 1793–1808.
221. *Klemm O., Talbot R.W., Fitzgerald K.Y., Klemm K.I., Lefer B.L.* Low to middle tropospheric profiles and biosphere/troposphere fluxes of acidic gases in the summertime Canadian taiga // J. Geophys. Res. D. 1994. V. 99. N 1. P. 1687–1698.
222. *Dickerson R.R.* Reactive Nitrogen Compounds in the Arctic // J. Geophys. Res. D. 1990. V. 90. N 6. P. 10739–10743.
223. *Nakazawa T., Sugawara S., Inoue G., Machida T., Makshytov Sh., Mukai H.* Aircraft measurements of the concentrations of CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>O and CO and the carbon and oxygen isotopic ratios of CO in the troposphere over Russia // J. Geophys. Res. D. 1997. V. 102. N 3. P. 3843–3859.
224. *Pierotti D., Rasmussen R.A.* The Atmospheric distribution of nitrous oxide // J. Geophys. Res. 1977. V. 82. N 37. P. 5823–5832.
225. *Olivier J.G.J., Bouwman A.F., Van der Hoek K.W., Berdowski J.J.M.* Global air emissions inventories for anthropogenic sources of NO<sub>x</sub>, NH<sub>3</sub> and N<sub>2</sub>O in 1990 // Environ. Pollut. 1998. V. 102. Suppl. 1. P. 135–148.
226. *Olivier J.* Emission inventories of natural sources // IGACTiv. Newslet. 2000. N 22. P. 5–9.
227. *Mc Elroy M.B., Wang Y.X.* Human and animal wastes: Implications for atmospheric N<sub>2</sub>O and NO<sub>x</sub> //

- Glob. Biogeochem. Cycles. 2005. V. 19. GB2008, doi: 10.1029/2004GB002429.
228. *Dalsoren S.B., Endresen O., Isarsen I.S.A., Gravir G., Sorgard E.* Environmental impacts of the expected increase in sea transportation, with a particular focus on oil and gas scenarios for Norway and northwest Russia // *J. Geophys. Res.* 2007. V. 112. D02310, doi: 10.1029/2005JD006927.
  229. *Eyring V., Köhler H.W., Lauer A., Lemper B.* Emissions from international shipping: 2. Impact of future technologies on scenarios until 2050 // *J. Geophys. Res.* 2005. V. 110. D17306, doi: 10.1029/2004JD005620.
  230. *Van Aardenne J.A., Carmichael G.R., Levy II. H., Streets D., Hordijk L.* Anthropogenic NO<sub>x</sub> emissions in Asia in the period 1990–2020 // *Atmos. Environ.* 1999. V. 33. N 4. P. 633–646.
  231. *Mosier A.R., Duxbury J.M., Freney J.R., Heinemeyer O., Minami K.* Assessing and mitigating N<sub>2</sub>O emissions from agricultural soils // *Clim. Change.* 1998. V. 40. N 1. P. 7–38.
  232. *Scott M.J., Sands R.D., Rosenberg N.J., Izauralde R.C.* Future N<sub>2</sub>O from US agriculture: projecting effects of changing land use, agricultural technology, and climate on N<sub>2</sub>O emissions // *Glob. Environ. Change.* 2002. V. 12. N 2. P. 105–115.
  233. *Galloway J.N., Townsend A.R., Erisman J.W., Bekunda M., Cai Z., Freney J.R., Martinelli L.A., Seitzinger S.P., Sutton M.A.* Transformation of the nitrogen cycle: recent trends, questions, and potential solutions // *Science.* 2008. V. 320. N 5878. P. 889–890.
  234. *Lelieveld J., Dentener F.J., Peters W., Krol M.* On the role of hydroxyl radicals in the self-cleaning capacity of the troposphere // *Atmos. Chem. Phys.* 2004. V. 4. N 9–10. P. 2337–2344.
  235. *Terry G.M., Stokes N.J., Lucas P.W., Hewitt C.N.* Effects of reactive hydrocarbons and hydrogen peroxide on antioxidant activity in cherry leaves // *Environ. Pollut.* 1995. V. 88. N 1. P. 19–26.
  236. *Librando V., Tringali G., Hjorth J., Coluccia S.* OH-initiated oxidation of DMS/DMSO: reaction products at high NO<sub>x</sub> levels // *Environ. Pollut.* 2004. V. 127. N 3. P. 403–410.
  237. *Kobayashi T., Natanani N., Hirakawa T., Suzuki M., Miyake T., Chiwa M., Yuhara T., Hashimoto N., Inoue K., Yamamura K., Agus N., Sinogawa J.R., Nakane K., Kume A., Arakaki T., Sakugawa H.* Variation in CO<sub>2</sub> assimilation rate induced by simulated dew waters with different sources of hydroxyl radical (OH) on the needle surfaces of Japanese red pine (*Pinus densiflora* Sieb. et. zucc.) // *Environ. Pollut.* 2002. V. 118. N 3. P. 383–391.
  238. *Ortega J., Helmig D., Guenter A., Harley P., Pressley S., Vogel Ch.* Flux estimates and OH reaction potential of reactive biogenic volatile organic compounds (BVOC<sub>s</sub>) from mixed northern hardwood forest // *Atmos. Environ.* 2007. V. 41. N 26. P. 5479–5495.
  239. *Гершензон Ю.М., Звенигородский С.Г., Розенштейн В.Б.* Химия радикалов OH и HO<sub>2</sub> в земной атмосфере // *Успехи химии.* 1990. Т. 59. № 10. С. 1601–1626.
  240. *Enhalt D.M.* On the photochemical oxidation of natural trace gases and man-made pollutants in the troposphere // *Sci. Total Environ.* 1994. V. 143. N 1. P. 1–15.
  241. *Derwent R.G.* Air chemistry and terrestrial gas emissions: a global perspective // *Phil. Trans. Roy. Soc. London. A.* 1995. V. 351. N 1696. P. 205–217.
  242. *Crutzen P.J.* A review of upper atmospheric photochemistry // *Canad. J. Chem.* 1974. V. 52. N 8. Pt. 2. P. 1569–1581.
  243. *Kraus A., Hofzumahaus A.* Field measurements of atmospheric photolysis frequencies for O<sub>3</sub>, NO<sub>2</sub>, HCHO, CH<sub>3</sub>CHO, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, and HONO by UV spectroradiometry // *J. Atmos. Chem.* 1998. V. 31. N 1–2. P. 161–180.
  244. *France J.L., King M.D., Lee-Taylor J.* Hydroxyl (OH) radical production rates in snowpacks from photolysis of hydrogen peroxide (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) and nitrate (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) // *Atmos. Environ.* 2007. V. 41. N 26. P. 5502–5509.
  245. *Anastasio C., Calbavy E.S., Hutterli M.A., Burkhardt J.F., Friel D.K.* Photoformation of hydroxyl radical on snow grains at Summit, Greenland // *Atmos. Environ.* 2007. V. 41. N 24. P. 5110–5121.
  246. *Anastasio C., Jordan A.L.* Photoformation of hydroxyl radical and hydrogen peroxide in aerosol particles from Alert, Nunavut: implications for aerosol and snowpack chemistry in the Arctic // *Atmos. Environ.* 2004. V. 38. N 8. P. 1153–1166.
  247. *Donahue N.M., Kroll J.H., Anderson J.G., Demerjian K.L.* Direct observation of OH production from the ozonolysis of olefins // *Geophys. Res. Lett.* 1998. V. 25. N 1. P. 59–62.
  248. *Sauer F., Schafer C., Neeb P., Horie O., Moortgat G.K.* Formation of hydrogen peroxide in the ozonolysis of isoprene and simple alkenes under humid conditions // *Atmos. Environ.* 1999. V. 33. N 2. P. 229–241.
  249. *Aschmann S.M., Arey J., Atkinson R.* OH radical formation from the gas-phase reactions of O<sub>3</sub> with a series of terpenes // *Atmos. Environ.* 2002. V. 36. N 27. P. 4347–4355.
  250. *Rathman C.D., Claxton T.A., Rickard A.R., Marston G.* A theoretical investigation of OH formation in the gas-phase ozonolysis of E-but-2-ene and Z-but-2-ene // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 1999. V. 1. N 17. P. 3981–3985.
  251. *Orzechowcka G.E., Paulson S.E.* Production of OH radicals from the reactions of C<sub>4</sub>–C<sub>6</sub> internal alkenes and styrenes with ozone in the gas phase // *Atmos. Environ.* 2002. V. 36. N 3. P. 571–581.
  252. *Jans U., Hoigne J.* Atmospheric water transformation of ozone into OH-radicals by sensitized photoreactions or black carbon // *Atmos. Environ.* 2000. V. 34. N 7. P. 1069–1085.
  253. *Hard T.M., Chan C.Y., Mehrabzaden A.A., O'Brien R.J.* Diurnal HO<sub>2</sub> Cycles at Clean Air and Urban Sites in the Troposphere // *J. Geophys. Res. D.* 1992. V. 97. N 9. P. 9785–9794.
  254. *Miyoshi A., Hatakeyama S., Washida N.* OH radical-initiated photooxidation of isoprene: An estimate of global CO production // *J. Geophys. Res. D.* 1994. V. 99. N 9. P. 18779–18787.
  255. *Arey J., Atkinson R., Aschmann S.M.* Product Study of the Gas-Phase Reactions of Monoterpenes With the OH Radical in the Presence of NO<sub>x</sub> // *J. Geophys. Res. D.* 1990. V. 95. N 11. P. 18539–18546.
  256. *Zimmermann J., Poppe D.* Nonlinear Chemical Couplings in the Tropospheric NO<sub>x</sub>–HO<sub>x</sub> Gas Phase Chemistry // *Atmos. Chem.* 1993. V. 17. N 2. P. 141–155.
  257. *Martin D., Tzivou M., Bonsang B., Abonne Ch., Carsey T., Springer-Young M., Pszenny A., Suhre K.* Hydrogen peroxide in the marine atmospheric boundary layer during the Atlantic Stratocumulus Transition Experiment / Marine Aerosol and Gas Exchange experiment in the eastern subtropical North Atlantic // *J. Geophys. Res. D.* 1997. V. 102. N 5. P. 6003–6015.
  258. *Stevens P.S., Mather J.H., Brune W.H., Eisele F., Tanner D., Jefferson A., Cantrell C., Shetter R., Sowell S., Fried A., Henry B., Williams E., Bau-*

- mann K., Goldan P., Kuster W. HO<sub>2</sub>/OH and RO<sub>2</sub>/HO<sub>2</sub> ratios during the Tropospheric OH Photochemistry Experiment: Measurement and theory // J. Geophys. Res. D. 1997. V. 102. N 5. P. 6379–6391.
259. Lee M., Heikes B.G., O'Sullivan D.W. Hydrogen peroxide and organic hydroperoxide in the troposphere: a review // Atmos. Environ. 2000. V. 34. N 21. P. 3475–3494.
260. Geyer A., Bachmann K., Hofzumahaus A., Holland F., Konrad S., Klupfel T., Patz H.-W., Perner D., Mihelcic D., Shafer H.-J., Volz-Thomas A., Platt U. Nighttime formation of peroxy and hydroxyl radicals during the BERLIOZ campaign: Observations and modeling studies // J. Geophys. Res. 2003. V. 108. D4.8249, doi: 10.1029/2001JD000656.
261. Richardson G., Eick S.A., Harwood D.J., Rosen K.G., Dobbs F. Negative air ionization and the production of hydrogen peroxide // Atmos. Environ. 2003. V. 37. N 26. P. 3701–3706.
262. Neev P., Moortgat G.K. Formation of OH Radicals in the Gas Phase Reaction of Propane, Isobutene and Isoprene with O<sub>3</sub>: Yields and Mechanistic Implications // EUROTRAC-2: CMD Annual Report 1998. Munchen, 1999. P. 71–74.
263. Thornton J., Abbatt J.P.D. Measurement of HO<sub>2</sub> uptake to aqueous aerosol: Mass accommodation coefficients and net reactive loss // J. Geophys. Res. 2005. V. 110. D08309, doi: 10.1029/2004JD005402.
264. Walcek C.J. A preliminary estimate of O<sub>3</sub> and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dry deposition over the NE United States // Proc. 16th NATO/CCMS Int. Techn. Met.: Air Pollut. Model and Its Appl. New York; London, 1988. V. IV. P. 75–84.
265. Hall B., Claiborn C., Baldocchi D. Measurement and modeling of the dry deposition of peroxides // Atmos. Environ. 1999. V. 33. N 4. P. 577–589.
266. Creasey D.J. Measurements of OH and HO<sub>2</sub> concentrations in the Southern Ocean marine boundary layer // J. Geophys. Res. 2003. V. 108. D15.4475, doi: 10.1029/2002JD003206.
267. Crosley D.R. The Measurement of OH and HO<sub>2</sub> in the Atmosphere // J. Atmos. Sci. 1995. V. 52. N 19. P. 3299–3314.
268. Thompson A.M. Measuring and Modeling the Tropospheric Hydroxyl Radical (OH) // Ibid. P. 3315–3327.
269. Eisele F.L., Mount G.H., Fehsenfeld F.C., Harder J., Marovich E., Parrish D.D., Roberts J., Trainer M., Tanner D. Intercomparison of tropospheric OH and ancillary trace gas measurements at Fritz Peak Observatory, Colorado // J. Geophys. Res. D. 1994. V. 99. N 9. P. 18605–18626.
270. Cantrell C.A., Shetter R.E., Calvert R.G.J.G., Parrish D.D., Fehsenfeld F.C., Goldan P.D., Kuster W., Williams E.J., Westberg H.H., Allwine G., Martin R. Peroxy Radicals As Measured in Rose and Estimated from Photostationary state Deviations // J. Geophys. Res. D. 1993. V. 98. N 10. P. 18355–18366.
271. Carslaw N., Carpenter L.J., Plane J.M.C., Allan B.J., Burgess R.A., Clemittshaw K.C., Coe H., Penkett S.A. Simultaneous observations of nitrate and peroxy radicals in the marine boundary layer // J. Geophys. Res. D. 1997. V. 102. N 15. P. 18917–18933.
272. Carpenter L.J., Monks P.S., Bandy B.J., Penkett S.A., Galbally I.E., Meyer C.P. A study of peroxy radicals and ozone photochemistry at coastal sites in the northern and southern hemispheres // J. Geophys. Res. D. 1997. V. 102. N 21. P. 25417–25427.
273. Sukugawa H., Kaplan I.R., Tsai W., Cohen Y. Atmospheric hydrogen peroxide // Environ. Sci. and Technol. 1990. V. 24. N 10. P. 1452–1462.
274. Balasubramanian B., Husain L. Observations of gas-phase hydrogen peroxide at an elevated rural site in New York // J. Geophys. Res. D. 1997. V. 102. N 17. P. 21209–21220.
275. Dollard G.J., Davies T.J. Observations of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and PAN in rural atmosphere // Environ. Pollut. 1992. V. 75. N 1. P. 45–52.
276. Anega V., Das M. Correlation of ozone and meteorology with hydrogen peroxide in urban and rural regions of North Carolina // J. Appl. Meteorol. 1995. V. 34. N 8. P. 1890–1898.
277. Thomas G., Wolfgang R., Gerald S. Diurnal Variations of atmospheric hydrogen peroxide concentrations in Saxony (Germany) // J. Atmos. Chem. 1997. V. 27. N 1. P. 79–103.
278. Kok G., Walega J.G., Heikes B.G. Measurements of Hydrogen Peroxide and Formaldehyde in Glendora, California // Aerosol. Sci. and Technol. 1990. V. 19. N 12. P. 49–55.
279. Creasey D.J., Heard D.E., Lee J.D. OH and HO<sub>2</sub> measurements in a forested region of north-western Greece // Atmos. Environ. 2001. V. 35. N 27. P. 4713–4724.
280. Ren X., Harder H., Martinez M., Leshner A.L., Olliger A., Shirley T., Adams J., Simpkins J.B., Brune W.H. HO<sub>x</sub> concentrations and OH reactivity observations in New York City during PMTACS-NY2001 // Atmos. Environ. 2003. V. 37. N 26. P. 3627–3637.
281. Bloss W.J., Lee J.D., Heard D.E., Salmon R.A., Bauguitte S.J.-B., Roscoe H.K., Jones A.E. Observations of OH and HO<sub>2</sub> radicals in coastal Antarctica // Atmos. Chem. Phys. 2007. V. 7. N 16. P. 4171–4185.
282. Spivakovskiy C.M., Logan J.A., Montzka S.A., Balkanski Y.J., Foreman-Fowler M., Jones D.B., Horowitz L.W., Fusco A.C., Brenninkmeijer C.A.M., Prather M.J., Wofsy S.C., Mc Elroy M.B. Three-dimensional climatological distribution of tropospheric OH // J. Geophys. Res. D. 2000. V. 105. N 7. P. 8931–8980.
283. Wang K.-Y., Pyle J.A., Shallcross D.E., Hall S.M. Formulation and evaluation of IMS an interactive three-dimensional tropospheric chemical transport model. 3. Comparison of modeled C<sub>2</sub>–C<sub>5</sub> hydrocarbons with surface measurements // J. Atmos. Chem. 2001. V. 40. N 2. P. 123–170.
284. Ray J.D., Van Valin C.C., Boatman J.F. The vertical distribution of atmospheric H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: a case study // J. Geophys. Res. D. 1992. V. 97. N 2. P. 2507–2517.
285. Thomas R., Markus H., Frank A. Aircraft-borne measurements of peroxy radicals in the middle troposphere // J. Geophys. Res. 1998. V. 25. N 1. P. 47–50.
286. Tremmel H.C., Junkermann W., Slemr F., Platt U. One the Distribution of Hydrogen Peroxide in the Lower Troposphere Over the Northeastern United States During Late Summer 1988 // J. Geophys. Res. D. 1993. V. 98. N 1. P. 1083–1099.
287. Wennberg P.O., Hanco T.F., Cohen R.C., Stimpfle R.M., Lapson L.B., Anderson J.G. Situ Measurements of OH and HO<sub>2</sub> in the Upper Troposphere and Stratosphere // J. Atmos. Sci. 1995. V. 52. N 19. P. 3413–3420.
288. Killus J.P., Moore G.E. Factor Analysis of Hydrocarbons Species in the South-Central Coast Air Basin // J. Appl. Meteorol. 1991. V. 30. N 5. P. 733–743.
289. Volz A., Enhalt D.H., Derwent R.G. Seasonal and latitudinal variations of <sup>14</sup>CO and the tropospheric concentration of OH radicals // J. Geophys. Res. 1981. V. 86. N 5. P. 5163–5171.

290. *Enhalt D.H.* The atmospheric cycle of methane // *Tellus*. 1974. V. 26. N 1. P. 58–70.
291. *Atkinson S., Aschmann S.M., Winker A.M., Pitt J.N.* Kinetics of gas phase reactions of NO<sub>3</sub> radicals with a series of dialkenes, cycloalkenes, and monoterpenes at (295 ± 5) K // *Environ. Sci. Technol.* 1984. V. 18. N 3. P. 370–375.
292. *Zimmermann P.R., Chatfield R.B., Fishman J., Crutzen P.J., Hanst P.L.* Estimates of the production of CO and H<sub>2</sub> from Oxidation of Hydrocarbon emissions from vegetation // *Geophys. Res. Lett.* 1978. V. 5. N 6. P. 679–682.
293. *Logan J.A.* Nitrogen oxides in the troposphere: global and regional budgets // *J. Geophys. Res.* 1983. V. 88. N 10. P. 10785–10807.
294. *Lawrence M.G., Jöckel P., von Kuhlmann R.* What does the global mean OH concentration tell us? // *Atmos. Chem. Phys.* 2001. V. 1. N 1. P. 37–49.
295. *Jöckel P., Brenninkmeijer C.A.M., Crutzen P.J.* A discussion on the determination of atmospheric OH and its trends // *Atmos. Chem. Phys.* 2003. V. 3. N 1. P. 107–118.
296. *Pfrang Ch., King M., Canosa-Mas C.E., Wayne R.* Correlations for gas-phase reactions of NO<sub>3</sub>, OH and O<sub>3</sub> with alkenes: An uptake // *Atmos. Environ.* 2006. V. 40. N 6. P. 1170–1179.
297. *Wayne R.P.* Atmospheric chemistry // *Sci. Progr.* 1990. V. 74. N 4. P. 379–409.
298. *Carter W.P.I.* Development of ozone reactivity scales for volatile organic compounds // EPA Report. 1991. 84 p.
299. *De More W.B., Sander S.P., Golden D.M.* Chemical kinetics and photochemical data for use in stratospheric modeling. NASA, JPL Publ. 1990. N 9. 217 p.
300. *Middleton P., Stockwell W.R., Carter W.P.L.* Aggregation and regional modeling // *Atmos. Environ.* 1990. V. 24(A). P. 1107–1134.
301. *Hacola H., Arey J., Aschmann S.M., Atkinson R.* Product formation from the gas-phase reactions of OH radicals and O<sub>3</sub> with a series monoterpenes // *J. Atmos. Chem.* 1994. V. 18. N 1. P. 75–102.
302. *Moortgat G.K., Horic O., Zahn Ch.B.* Ozonolysis of VOC: recent studies by matrix isolation FTIR-spectroscopy // *Pollut. Atmos.* 1991. V. 33. Num. Spec. P. 29–44.

**B.D. Belan. Ozone in troposphere. 6. Compounds of ozone cycles.**

The analysis of components of ozone cycles is carried out, to which first of all concern oxides nitrogen and oxides hydrogen. Generation of these compounds by various sources, their transformation in the atmosphere, and also different kinds of the sink are considered. Data on competing mechanisms and connections during ozone cycles are presented.