

Тропосферный озон. 3. Содержание озона в тропосфере. Механизмы и факторы, его определяющие

Борис Денисович Белан^{1,2}

¹ *Институт оптики атмосферы СО РАН, лаборатория оптической погоды
634055, г. Томск, пл. акад. Зюева, 1*

² *Томский государственный университет, кафедра метеорологии и климатологии
634050, г. Томск, пр. Ленина, 36
bbd@iao.ru*

Поступила в редакцию 22.10.2007 г.

Обзор посвящен оценкам содержания озона в тропосфере и анализу механизмов, его определяющих. Обсуждаются факторы, участвующие в процессах образования и стока озона в тропосфере. Рассмотрены вопросы фотохимического образования озона в чистых условиях и при фотохимических смогах и другие фотохимические источники озона, а также образование озона при молниевых разрядах, поступление озона из стратосферы в тропосферу и ионный цикл.

Ключевые слова: атмосфера, озон, тропосфера, фотохимический смог, стратосфера, ионный, обмен, перенос, генерация.

Введение

Длительное время сохранялось устойчивое мнение, что озон поступает в тропосферу в основном из вышележащих слоев, а именно из стратосферы, где он генерируется под действием солнечного ультрафиолетового излучения [1]. И лишь в 60-х гг. XX в. пришло понимание того, что значительная часть озона может образовываться в ходе фотохимических процессов непосредственно из газов-предшественников – прекурсоров [2]. В обзоре [3] указывается также, что есть и другие механизмы образования озона в тропосфере, а именно: генерация озона молниями [4, 5], ионный цикл [6, 7], воздействие космических заряженных частиц [8] и др. В данной статье рассмотрим различные механизмы и факторы, определяющие содержание озона в тропосфере.

1. Оценки бюджета тропосферного озона

Оценки вклада отдельных факторов, участвующих в процессах образования и стока озона, представлены в табл. 1.

Видно, что в Северном и Южном полушариях по отдельным составляющим разница может достигать двух. Но если разницу в стоке на поверхность земли достаточно объяснить различием соотношения площадей морской поверхности и суши, то не совсем понятно, почему так сильно отличаются объемы переносимого озона из стратосферы в тропосферу в обоих полушариях. Сравнение каждой из составляющих в любом полушарии показывает, что фотохимическое образование и деструкция значительно больше по величине, чем любые другие.

Таблица 1
Оценки мощности источников и стоков озона в тропосфере (10^{12} г/год) и бюджета (10^{12} г)

Фактор	Северное полушарие	Южное полушарие	Земной шар	Ссылка
Приток из стратосферы	420	230	650	[9]
	430	220	650	[10]
Фотохимическое образование	770–2050	320–450	990–2500	[11]
	330–1240	180–690	310–1930	[12]
Фотохимический сток	1330	1110	2440	[12]
Сток на поверхность земли	940–1300	360–760	1300–2100	[13]
	650	430	1080	[14]
Бюджет	94	47	141	[15]
	158	83	241	[16]

Оценки баланса озона (10^{12} г/год) и бюджета (10^{12} г) по моделям

Модель	Перенос из стратосферы	Фотохимические составляющие		Осаждение на поверхность	Бюджет	Ссылка
		образование	деструкция			
UTO	846	—	—	1178	370	[17]
GEOS-CHEM	470	4900	4300	1070	315	[18]
MATCH	480	3940	3120	1300	—	[19]
UCI	473	4230	3885	812	288	[20]
NGISS	400	4100	3680	820	310	[21]
MATCH-MPIC	540	4560	4290	820	294	[22, 23]
ECHAM4	590	4375	4300	668	294	[24, 25]
MCGAT	565	3314	3174	705	216	[26]
ECHAMS/MESSy1	—	4854	4467	780	319	[27]

Обращают на себя внимание значительные расхождения в оценках для одних и тех же составляющих у разных авторов.

В последующих работах, авторы которых попытались уточнить первые оценки, применялись не просто оценки, а глобальные или региональные модели различной сложности. Некоторые оценки, выполненные на основании моделей, собраны в табл. 2.

Усложнение моделей расчета (табл. 2) не привело к уменьшению различий между составляющими баланса тропосферного озона и между различными подходами к их оценке. Причем в табл. 2 включены не все имеющиеся результаты. В обзоре [28], например, указывается, что различия между оценками фотохимической генерации изменяются от 2300 до 5300 Тг/год. Не меньшие различия наблюдаются и между другими составляющими.

Относительно других источников образования тропосферного озона можно сказать, что наиболее существенным являются молнии. При этом имеющиеся данные свидетельствуют о том, что этот источник весьма изменчив и значительно меняет свой вклад от региона к региону. Так, в [29] выполнены оценки вклада различных составляющих в общий баланс озона в свободной тропосфере в Средиземноморье. Оказалось, что если оценивать общее содержание озона в столбе воздуха тропосферы в 50 е.Д., то 30% этой величины имеет стратосферное происхождение, 13% образовалось за счет молний, 29% имеет фотохимическую природу. Еще большая величина получена в [30] для Южной Атлантики — 37%.

Проведенный краткий анализ показал, что наиболее динамичной составляющей тропосферного озона является его фотохимическая компонента.

2. Фотохимическое образование озона в тропосфере

Фотохимия изучает физические и химические изменения, происходящие с молекулой при ее взаимодействии со светом [31]. Согласно закону Гратгуса–Дрейпера химические изменения в системе может вызвать только тот свет, который поглощается молекулой. Химические изменения происходят тогда, когда молекула достигнет возбужденного состояния с энергией, достаточной для разрыва связей в молекуле. Энергия диссоциации связей

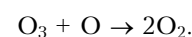
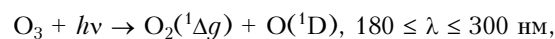
изменяется от 1 эВ в озоне до 11 эВ в углекислом газе. Соответствующие длины волн излучения составляют 1,24–0,001 мкм и менее. Излучение микроволнового (1–10 см) и инфракрасного (1–10 мкм) диапазонов при поглощении молекулой приводит к вращательному или колебательному возбуждению, но оно не столь эффективно, чтобы вызвать химическое изменение.

Второй закон фотохимии сформулировали Штарк и Эйнштейн [32]. Каждая молекула, участвующая в фотохимической реакции, реагирует (изменяет свое состояние) в результате поглощения одного кванта света. Это означает, что первичный акт фотолиза происходит под действием одного кванта. Далее могут идти вторичные реакции, даже цепные процессы [33], так что в результате поглощения одного кванта, в принципе, может прореагировать любое количество молекул. Оно определяется характером вторичных процессов и условиями, при которых наблюдается реакция. В частности, для озона среднее число разложенных молекул, отнесенных к одному поглощенному кванту, при изменении условий колеблется от нуля до нескольких десятков [34].

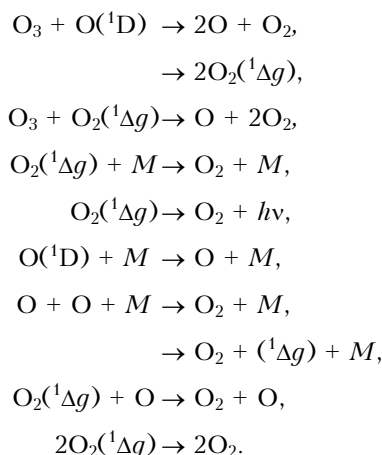
Время жизни молекул в возбужденном состоянии (после поглощения квантов света), как правило, составляет $\sim 10^{-8}$ с. Это при обычных плотностях облучения приводит к тому, что они прореагируют или деактивируются, не успев поглотить второй квант, даже если сечение такого процесса велико [34].

Естественно, что все эти законы выполняются и для озона. Сама же теория фотохимического образования озона сложилась как бы из двух параллельных встречных ветвей: исследование процессов образования стратосферного озона и анализа механизма появления «сухих» смогов.

В своем развитии фотохимическая теория образования стратосферного озона прошла несколько периодов. Вначале С. Чепмен предложил теорию образования озона в реакциях с участием частиц, содержащих только кислород [35]:



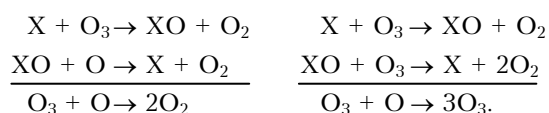
В дальнейшем к этому циклу были добавлены реакции колебательного и электронно-возбужденного состояний частиц [36]:



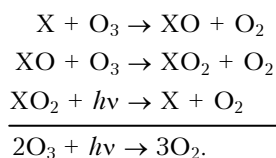
Долгое время схема реакций Чепмена была достаточной для теоретического анализа фотохимии кислорода и объяснения немногочисленных известных фактов. Появление новых экспериментальных данных выявило ее недостаточность.

Так, например, при расчете глобального образования O_3 с учетом только кислородных реакций получается огромный избыток озона [37]. Оказалось, что по реакции озона с атомарным кислородом разрушается только 20% образовавшегося O_3 , а перенос O_3 через тропопаузу составляет всего 1%. Следовательно, должны существовать дополнительные реакции, приводящие к гибели O_3 .

По мнению В.Л. Тальрозе и др. [38], важными для озоносферы циклами могут являться два типа окислительно-восстановительных превращений:

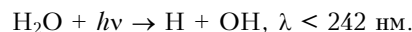


При этом исходное вещество X (катализатор) должно иметь фотохимическое происхождение, обусловленное первоисточником — солнечной радиацией. Сами же фотоны солнечного излучения могут участвовать в каталитическом цикле типа



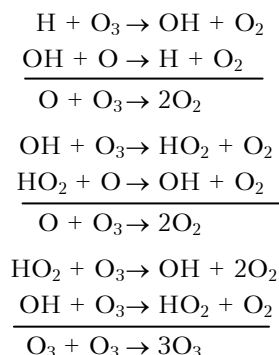
Следующий этап в развитии фотохимической теории образования озона заключался в том, что в общую схему вводился водородный (гидроксильный) цикл. История открытия этого цикла относится к 1950 г. [39], когда В.И. Красовский и Дж. Мейнел показали, что гидроксил OH является источником интенсивного инфракрасного излучения ночного неба. В том же 1950 г. Д. Бейтс и М. Николе выявили важную роль водородных составляющих H и OH как катализаторов химических реакций [40].

Источником H и OH в атмосфере, по данным [41], может являться фотолиз H_2O с основной реакцией следующего типа:



В работе Р. Кейдла [42] было отмечено, что такие частицы могут появляться вследствие реакций $\text{O}(^1\text{D})$ с метаном, водой и водородом.

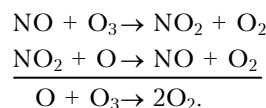
Введение в анализ Д. Хэмпсоном и В. Хантом [43–45] гидроксильных циклов, выделенных Бейтсом и Николе:



существенно приблизило теоретически полученные модели распределения озона в атмосфере к экспериментальным. Однако многочисленные расхождения все же остались.

Дальнейшее продвижение теории фотохимического образования озона было обусловлено включением в нее азотных циклов. В общепринятом варианте оно выглядит так.

Вначале В.Н. Конашенков [46], проанализировав основные несоответствия между теоретическими и экспериментальными данными об озоне, пришел к выводу о существовании дополнительной убыли озона в слое до 50 км за счет присутствия в атмосфере малых примесей, включая окислы азота NO, NO_2 и их реакции. Затем П. Крутцен высказал мнение, что баланс озона в атмосфере очень сильно зависит от окислов азота NO_x , образующихся за счет окисления закиси азота N_2O , выделяющейся с подстилающей поверхности [47]. Х. Джонстон привлек внимание к потенциальной опасности частичного разрушения озоносферы вследствие развития сверхзвуковой авиации, загрязняющей воздух окислами азота. Так был введен в рассмотрение азотный цикл типа



Помимо упомянутых работ, в 1968 г. Г.П. Гуцин рассмотрел вопрос о стационарной и нестационарной концентрации озона в атмосфере, содержащей окислы азота NO и NO_2 , добавив к классическим реакциям Чепмена вышеприведенные реакции и фотолиз NO_2 [48]. По его расчетам, в стационарных условиях на высоте 20 км уменьшение плотности озона должно составлять около 50% по сравнению с классической равновесной концентрацией [49].

Вторая ветвь теории фотохимического образования озона развивалась в связи с необходимостью выяснения причин появления «сухих» смогов. Особый тип загрязнения городской атмосферы, впервые зафиксированный в 1944 г. в Лос-Анджелесе, получил название фотохимического смога. Его полное описание дал А. Хааген-Смит в [50]. В отличие от общеизвестного лондонского смога — густого тумана с примесью частиц сажи и оксидов серы — фотохимический смог возникает под действием солнечного света (чаще всего в условиях устойчивой стратификации атмосферы, при низкой относительной влажности воздуха). Исследования более поздних лет позволили подтвердить и уточнить представления А. Хаагена-Смита, а также составить общее представление о генезисе смоговых ситуаций [51].

Оказалось, что образование фотохимического смога начинается с воздействия солнечной радиации на оксиды азота в присутствии углеводов [52]. Возникший при фотохимических взаимодействиях гидроксил начинает окислять углеводороды [53]. В ходе этих реакций генерируются озон, формальдегид, пероксиацетилнитраты и т.п. Таким образом, оказалось, что в процессе образования смога участвуют те же вещества, что и в стратосфере. Исключение составляют лишь углеводороды.

Обе ветви объединились после того, как Демержан с соавт. впервые сформулировали механизмы окисления углеводов в присутствии NO_x с образованием озона в загрязненном воздухе [54], а Лэви показал, что в тропосфере при солнечном свете наблюдаются относительно большие стационарные концентрации HO и HO_2 [55].

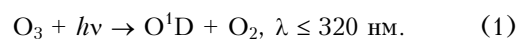
Когда выяснилось, что к тропосфере можно применить многие результаты, полученные для стратосферы, и процессы, в принципе, подобны, тропосферная фотохимия начала стремительно развиваться. К сожалению, период бурного развития тропосферной химии совпал с переходным периодом в России, когда многие зарубежные периодические издания стали недоступны широкому кругу ученых. В результате при несистематическом чтении и сложности проблемы, когда в реальной атмосфере одновременно могут наблюдаться десятки переключающихся циклов и сотни реакций, появляются упрощенные интерпретации явлений.

Очень часто при обсуждении данных, полученных в фоновых условиях, используют механизмы, которые работают в основном в смоговых условиях (см., например, [56]). В обзорной же статье [57] четко показано, что образование озона в чистых и фоновых условиях кардинально различается. Поэтому одной из целей данного раздела и является попытка описания фотохимии тропосферного озона со всеми акцентами.

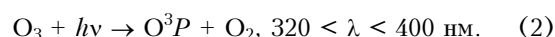
2.1. Фотохимическое образование озона в «чистых условиях»

В последние годы появилось много обзоров, в которых описывается гетерогенная тропосферная химия, включающая озон [57–59]. Однако не во

всех из них ставятся акценты на то, в каких условиях выполняются те или иные реакции и циклы и какие из них доминируют. В [60] Крутцен и Циммерман пишут, что тропосферный озон составляет 10% от общего содержания и его концентрация изменяется у поверхности земли от 15 до 30 млрд⁻¹, но он играет ключевую роль во всей фотохимии тропосферы, так как с фотолиза этого небольшого количества начинается цепочка реакций, иногда приводящая к смогам. Начинается она с реакции [55]:



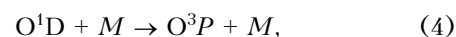
Здесь важно обратить внимание на длину волны солнечной радиации, так как при большой длине волны разложение молекулы озона дает [61]:



Возникающий атом кислорода, взаимодействуя с молекулой кислорода, приводит к восстановлению озона:



Приблизительно 90% образовавшегося по (1) O^1D при взаимодействии с молекулами воздуха переходит в более низкое состояние [62]:



а затем по реакции (3) восстанавливается озон.

Оставшиеся 10% O^1D при нормальных условиях реагирует с водяным паром с образованием гидроксила [55]:

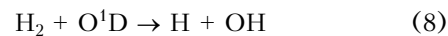
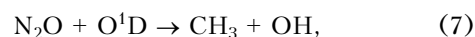


Причем следует обратить внимание, что реакция (5) проходит в 10 раз быстрее, чем цикл (4) и (3).

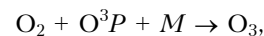
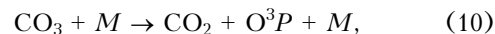
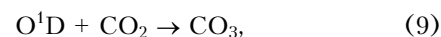
Кроме того, O^1D может взаимодействовать с закисью азота, находящейся в воздухе, переводя ее в весьма реактивный оксид азота [3]:



с метаном и водородом с образованием гидроксила

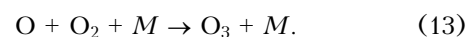
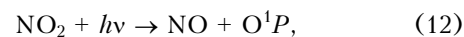
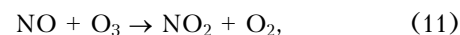


и с такими устойчивыми молекулами, как CO_2 [34]:



с последующим образованием молекулы озона.

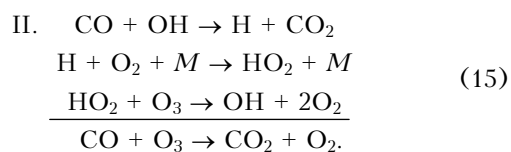
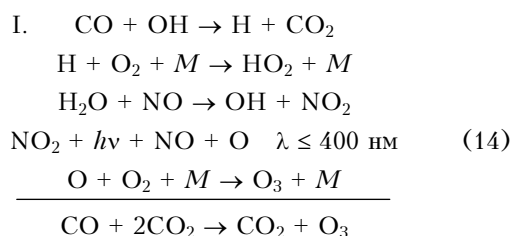
Дальнейшее поведение воздушной системы зависит от концентрации малых газовых примесей. При отсутствии CO или углеводов в нижней тропосфере устанавливается фотохимическое равновесие между оксидами азота и озоном [69]:



Если же в атмосфере присутствует СО или другие углеводороды, то это равновесие нарушается. Основным же действующим веществом становится гидроксил ОН, образовавшийся по реакции (5).

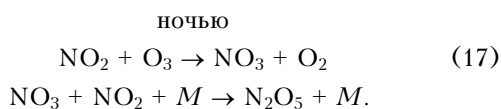
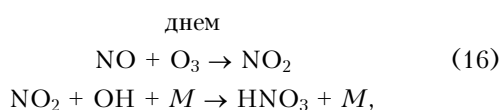
В работе [64] показано, что в среднем концентрация гидроксила составляет $7,7 \cdot 10^5$ молек/см³. В ходе фотохимических процессов она возрастает до $2-8 \cdot 10^6$ молек/см³. Это приводит к их самоподдержанию или даже усилению [60]. По-видимому, ОН является одним из сильнейших окислителей в атмосфере. Недаром его называют «чистильщиком» тропосферы [65]. Гидроксил начинает взаимодействовать с СО, СН₄ и углеводородами различного происхождения.

В зависимости от концентрации в атмосфере оксида азота дальнейшее преобразование веществ, в частности СО, в соответствии с теорией цепных реакций Н.Н. Семенова [33] может пойти по двум путям [63]:

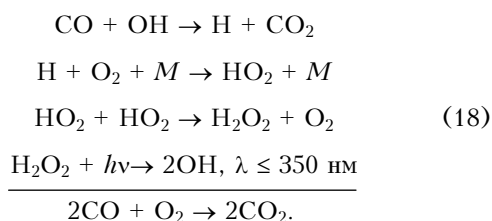


По первому циклу при $\text{NO} \geq 4 \cdot 10^{-12}$ (4 трлн⁻¹) концентрация озона возрастает от 20 до 100 млрд⁻¹. Переключение на второй цикл происходит при $\text{NO} < 2 \cdot 10^{-14}$.

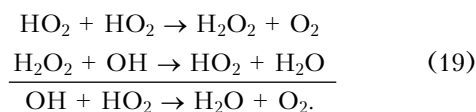
Появление дополнительного озона по первому циклу конверсирует NO в другие окислы азота [63]:



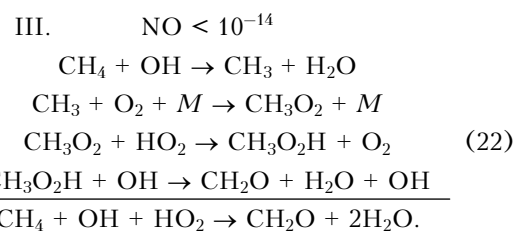
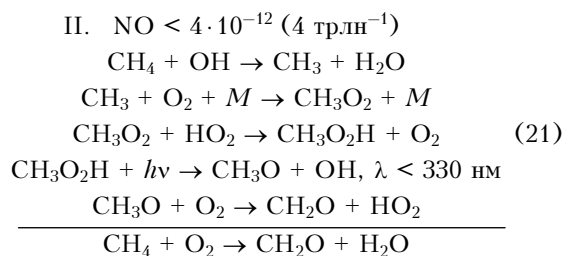
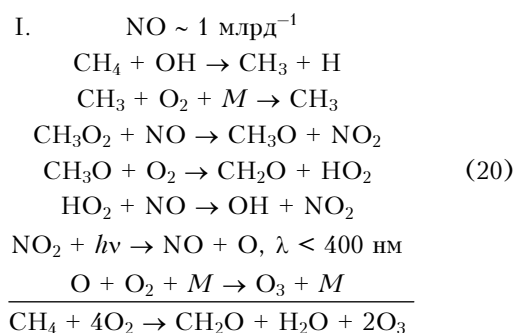
При этом часть реакций должна идти только при наличии HO₂, ведущего к образованию H₂O₂, который может формироваться по следующему циклу [63]:



В дальнейшем H₂O₂ участвует в каталитической реакции



Как уже отмечалось, если бы в атмосфере присутствовали только неорганические газы, то в фотохимических циклах должен был выполняться приблизительный баланс $\text{NO} \approx \text{O}_3$. Однако выполнению этого баланса препятствует наличие в ней углеводородов естественного и антропогенного происхождения. Одним из таких наиболее контролируемых механизмов является окисление метана. Этот механизм также может ветвиться [33]:



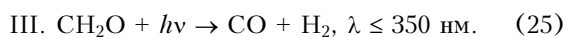
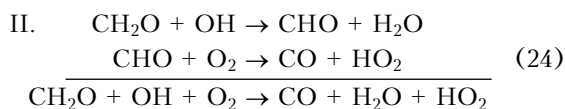
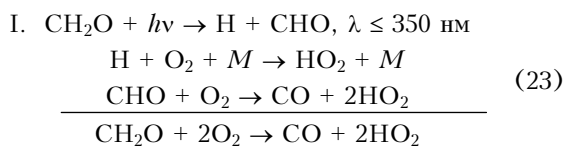
В первом механизме очень важным моментом является то, что с образованием двух молекул O₃ одновременно образуются ОН, HO₂, NO и NO₂ как катализаторы для дальнейших циклов. По данным Аткинсона [57], на одну молекулу радикала ОН образуется 5 атомов O¹D.

Если содержание NO в атмосфере невелико, то реакция метана идет по II типу с образованием такого токсичного вещества, как формальдегид.

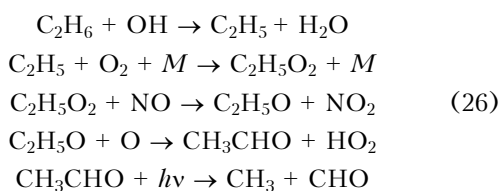
И наконец, когда концентрация NO очень мала, реализуется альтернативный механизм, в ходе которого расходуется ОН и HO₂, что обуславливает прекращение фотохимических реакций вообще.

Правда, при наличии ультрафиолетового излучения сток по третьему механизму может быть нарушен за счет окисления формальдегида с образо-

ванием 0,8 NO₂ на 1 CH₂O. Этот процесс также может ветвиться:



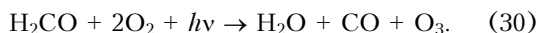
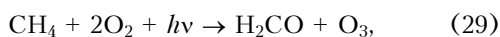
Гидроксил, как уже упоминалось, реагирует и с более сложными углеводородами, что будет рассмотрено в следующих разделах. Здесь же в качестве примера приведем схему окисления этана [65]:



и далее по одной из схем окисления метана.

Обычно принято приводить константы реакций, но мы показали лишь общие схемы возможных циклов, так как эти константы даны в [66–70].

В качестве примера сложности понимания проблемы тропосферного озона не только в России, но и за рубежом приведем результаты работы [71], где приводятся реакции его образования из классических прекурсоров, которые не могут реализоваться в тропосфере [72–74]. При этом автор утверждает, что образование озона в реальной атмосфере происходит по следующим реакциям:



Из всего перечня можно серьезно рассматривать лишь реакцию (30), поскольку здесь фотолизу формальдегида способствует солнечное излучение с необходимой длиной волны. Реакции (27)–(29) могут реализовываться только в верхней атмосфере.

В заключение обратим внимание на то, что процессы генерации озона весьма нелинейны, хотя некоторые компоненты ведут себя по времени синфазно или находятся в противофазе [72–74].

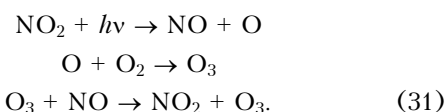
2.2. Образование озона при фотохимических смогах

Поскольку воздействие повышенных концентраций озона на объекты окружающей среды, как живые, так и неживые, имеет весьма существенные и отрицательные последствия, то изучению образования озона уделяется значительное внимание [75–86]. Ученые не останавливаются только на

фиксировании фактов повышения концентрации, а пытаются разобраться в причинах образования смоговых ситуаций (см., например, [87–95]). Эти и другие исследования позволили составить общую схему генерации смоговых ситуаций, в которых резко возрастает концентрация озона.

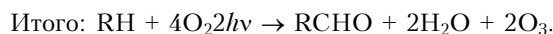
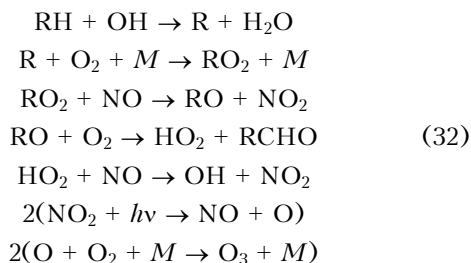
Образование фотохимического смога начинается с воздействия солнечной радиации на окислы азота в присутствии углеводородов [96]. Эти первичные компоненты загрязнения воздуха превращаются в процессе ряда химических циклов в различные вторичные примеси (особенно в такие оксиданты, как озон, кислород, двуокись азота и пероксиацетилнитраты).

Как было показано выше, озон в атмосфере генерируется по следующему основному циклу:

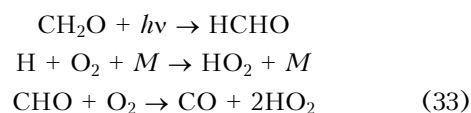


Однако одних только превращений NO₂ недостаточно, чтобы обеспечить высокие концентрации озона, наблюдаемые при фотохимическом смоге, поскольку O₃ и NO₂ непрерывно разрушаются и восстанавливаются без заметного изменения их средних концентраций. Следовательно, необходим процесс, при котором этот цикл нарушался бы: оксид азота превращался бы в диоксид и при этом количество озона не уменьшалось.

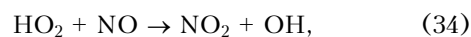
Такой процесс обеспечивается наличием углеводородных соединений, содержащихся в автомобильных и промышленных выбросах. Взаимодействие органических соединений с гидроксильными радикалами приводит к последовательным реакциям [97]:



Так как концентрация гидроксила в атмосфере мала (см. предыдущий раздел), то для продолжения цепи необходимо постоянно возвращать активный центр OH в начало цикла (32). Это может происходить путем фотолиза образовавшихся альдегидов (наиболее часто формальдегида) либо по схеме [98–101]:



после чего образовавшийся HO₂ быстро реагирует с оксидом азота



либо по схеме окисления CO, которая рассматривалась выше.

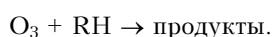
В.А. Исидоров, рассматривая процесс образования фотохимического смога, указывает несколько путей его возможного развития [102]. Если в воздухе будет наблюдаться относительно высокое содержание ароматических углеводородов, то это должно приводить к некоторому снижению концентрации и скорости накопления озона вследствие малого выхода пероксидных радикалов и удалению части оксидов азота в виде нитрофенов. К аналогичному эффекту ведет образование алкилнитратов и нитритов, пероксиацетилнитратов и неорганических соединений азота, таких как водорастворимые N₂O₅ и HNO₃. Следовательно, накопление озона зависит от соотношения начальных концентраций органических соединений — предшественников пероксидных радикалов и оксидов азота:

$$D[O_3]/dt = k[NO_x + RO_2]/[NO][RO_2]. \quad (35)$$

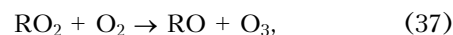
При малой величине этого отношения скорость конверсии NO в NO₂ мала и оксид азота включается в процесс разрушения озона [последняя реакция (31)]. При очень высоком отношении озон также не будет накапливаться из-за связывания диоксида азота органическими радикалами:



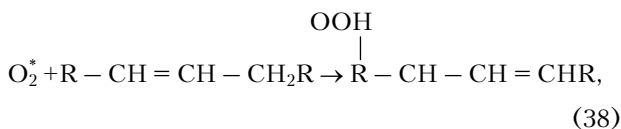
или из-за реакции образовавшегося O₃ с углеводородами:



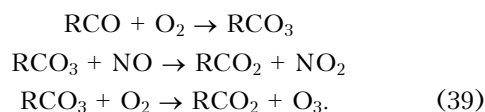
Помимо этого основного механизма Р. Кейдлом и Х. Джонетоном был рассмотрен еще один [103]. Они высказали предложение, что свободные радикалы, образующиеся при реакции атомарного кислорода с углеводородами, могут объединяться с молекулярным кислородом с образованием органических перекисных радикалов RO₂. Такие перекисные радикалы могут затем вступать в реакцию с образованием озона



что могло бы объяснить эффект увеличения равновесных концентраций озона в присутствии углеводородов. Имеется также возможность реакции молекулярного кислорода в синглетном состоянии с олефинами с образованием гидроперекисей



за которой следует распад гидроперекиси с образованием радикалов типа RCO. После этого могут протекать следующие реакции [103]:



К настоящему времени выполнено достаточно много исследований смоговых ситуаций как в естественных условиях, так и в модельных экспериментах, в смоговых камерах. Остановимся на некоторых из них.

В работе [104] описаны измерения O₃, NO, NO₂, PAN, HNO₃ и NO_y в одном из городов шт. Теннесси в период смогообразования. Оказалось, что из каждой эмитированной молекулы NO_x образовалось 10 молекул озона.

При рассмотрении трансформации углеводородов в атмосфере в предыдущем разделе мы отмечали, что в ходе фотохимических реакций происходит понижение уровня углеводородов и в воздухе образуются новые соединения, не содержащиеся в первичных выбросах. В этом аспекте представляют интерес результаты работы [105], в которой авторы сравнили состав органических соединений в выбросах промышленных предприятий и в воздухе этого же города (табл. 3).

Таблица 3

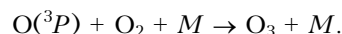
Содержание органических соединений в выбросах промышленных предприятий и атмосферном воздухе города по [105]

Соединение	Выбросы в атмосферный воздух		Идентифицировано в атмосферном воздухе в городе		
	Масса, т	Число веществ	Всего	Совпадают с выбросами	Не совпадают
Углеводороды	298,7	32	55	28	27
В том числе:					
предельные	—	—	29	—	—
непредельные	—	—	16	—	—
циклические	—	—	10	—	—
ароматические	535,7	13	31	9	22
хлорированные	2,3	1	3	—	3
спирты	21,1	2	4	1	3
простые эфиры	6,9	3	—	—	—
органические оксиды	0,4	1	—	—	—
альдегиды	—	—	11	—	—
кетоны	66,5	2	4	2	2
сложные эфиры	29,1	3	4	3	1
нитросоединения	53,3	1	2	—	2
эфирные масла, терпены	—	—	3	—	3
<i>Всего</i>	1014	58	117	43	74

Из табл. 3 видно, что в атмосферном воздухе одновременно присутствуют исходные вещества, промежуточные и конечные продукты трансформации, при этом авторы [105] отмечают, что контроль в городе осуществлялся за 7 органическими соединениями, 6 из которых были в выбросах и только один в продуктах трансформации. В этом случае вполне уместен вывод [106], что без контроля реакционноспособных органических газов и уменьшения выбросов NO улучшить ситуацию с фотохимическим смогом невозможно.

Ниже собраны данные о концентрации компонент озонового цикла в смоговых и обычных ситуациях (табл. 4).

с дальнейшим образованием озона



По-видимому, механизмы окисления диоксида серы не являются эффективными для тропосферы, так как каких-нибудь оценок по их значимости в литературе обнаружить не удалось. Также не проявились существенно эти механизмы в целом ряде экспериментов.

Большое число работ посвящено исследованию возможной роли галогенов в разрушении озона в стратосфере в связи с образованием озоновых дыр. В ряде работ при этом получено, что в условиях,

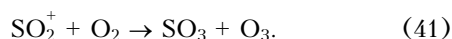
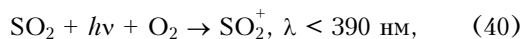
Таблица 4
Концентрация алкенов (млрд⁻¹) в «чистых» (*) и загрязненных городах

Соединение	Аянтепау*	Буджа*	Амстердам*	Париагун	Кантаура	США (39 городов)
Этан	1,06	1,31	0,40	37,7	57,4	21,4
Этилен	0,60	1,52	0,54	1,08	3,53	—
Ацетилен	0,13	—	—	—	—	—
Пропан	0,10	0,32	0,15	19,30	27,30	7,7
Пропилен	0,38	0,63	0,31	0,43	0,85	—
Изобутан	0,03	0,09	0,02	4,27	6,21	2,95
n-Бутан	0,04	0,02	0,05	5,59	8,61	2,95
Изопентан	0,11	0,10	—	2,05	3,10	1,70
n-Пентан	0,06	0,11	0,07	1,53	2,16	3,60
Гексан	0,04	—	—	0,43	0,30	0,50
Изопрен	1,60	—	—	0,59	3,20	—
Ссылка	[107]	[107]	[108]	[107]	[107]	[109]

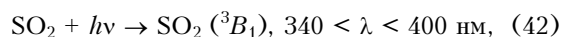
Мы еще вернемся к проблеме смогообразования, когда будем рассматривать пространственно-временную изменчивость тропосферного озона. Здесь же отметим, что подобные процессы могут происходить не только в атмосфере, но и в загрязненном воздухе помещений [110].

2.3. Другие фотохимические источники озона

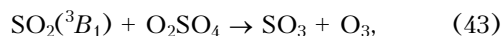
Как известно, в тропосфере, даже фоновой, имеется определенное количество диоксида серы. Дж. Брикард указывает на следующий возможный механизм генерации озона в ходе фотохимического окисления этого газа [111]:



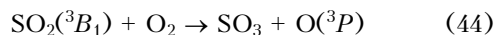
Подобный же механизм описан и в [112]. Начинается он с перевода молекул SO₂ в активное состояние по реакции



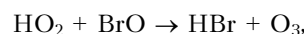
который затем взаимодействует с O₂SO₄



или



близких к тропосферным, в ходе реакций с соединениями брома может образовываться озон. Так, в [113] приводится реакция



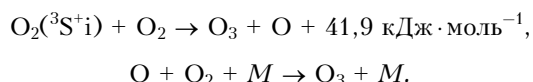
которая проходит при комнатной температуре.

Авторы [114] исследовали окисление этилена и ацетилена в присутствии оксидов брома. Оказалось, что после ряда цепных реакций наряду с органическими продуктами образуются OH и O₃. Проведенные в Алерте измерения показали, что C₂H₂, C₂H₄ и O₃ имеют синхронный ход. Это может указывать на значимость такого механизма для загрязненной тропосферы.

3. Образование озона при молниевых разрядах

На связь озона с грозowymi явлениями ученые обратили внимание еще в прошлом веке. По сложившимся представлениям [39] образование озона в тропосфере может происходить под действием электрических разрядов двух типов: тихих (коронных) и грозowych (молний). Разряд молний создает широкий спектр электромагнитных излучений, в том числе ультрафиолетовых. Последнее при λ ≤ 250 нм

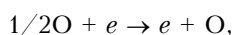
может создать возбужденные молекулы кислорода в состоянии $O_2(^3\Sigma^+u)$, которые далее вступают в реакцию



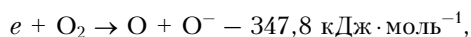
Первоначальные оценки количества озона, образующегося по этой схеме, выполненные в [115, 116], дали очень высокие значения, соизмеримые с его содержанием в атмосфере.

Однако в последующем было показано, что основным источником все-таки является тихий разряд, так как концентрация озона увеличивается задолго до грозы [117]. Увеличение напряженности электромагнитного поля в грозовых ситуациях приводит к тому, что, начиная с напряженности 8–9 В/см, создается тихий разряд у верхушек деревьев, кустов и даже былинки травы. В течение 3 ч перед грозой в приземном слое образуется в среднем 3–10⁵ мкг озона в 1 с в объеме 1 л или 0,03 мкг/м³. Учитывая большую вероятность гибели озона в приземном слое, можно считать такой процесс локально значимым и не учитывать его в общем балансе тропосферного озона. Сама же схема его образования может быть следующей.

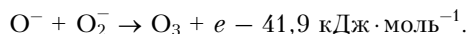
В разряде, тихом или молниевом, электроны с энергией выше 5,09 эВ могут диссоциировать молекулы кислорода



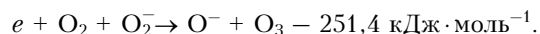
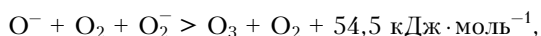
на что расходуется 109,5 кДж·моль⁻¹ энергии. После этого следует классическая реакция образования озона. При меньшей энергии электрона (3 ... 5 эВ) может происходить диссоциативное прилипание



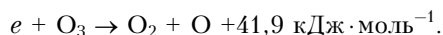
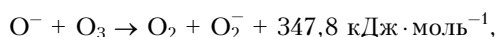
затем должна следовать либо классическая реакция, либо реакция



Параллельно с ней могут происходить следующие процессы:



При этом и ионы атомарного кислорода, и электроны могут разрушать озон с помощью реакций



В целом эти процессы остаются лишь локально значимыми, о чем свидетельствуют и более поздние исследования [118]. Поэтому при подсчете общего баланса озона в атмосфере они не учитываются (табл. 5, заимствована из [119]).

Из табл. 5 видно, что поступление озона из стратосферы оценивается авторами в [119] в 15–25%.

Таблица 5

Баланс генерации и стока озона в тропосфере
(10 моль·см⁻²·с⁻¹)

Процесс	Северное полушарие		Южное полушарие	
	генерация	сток	генерация	сток
Перенос из стратосферы	6,5	—	4,5	—
Фотолиз	—	—10	—	7
Фотохимическое образование	29	—	15,5	—
СО	15,5	6,2	—	—
СН ₄	5,5	5,3	—	—
Углеводороды	8	4	—	—
Фотохимический сток	—	—12	—	8
Сток на поверхность	—	—13,5	—	5
<i>Итого</i>	35,5	—35,5	20	10

Таким образом, данные табл. 5 подтверждают, что основная масса тропосферного озона образуется в ходе фотохимических процессов, причем указанные для Северного полушария первоначальные примеси оказываются не только источником, но одновременно и стоком озона. На втором месте по значимости — перенос озона из стратосферы.

4. Поступление озона из стратосферы в тропосферу

Стратосфера — один из основных источников тропосферного озона, причем постоянно действующий. Знание его характеристик важно не только из чисто фундаментальных требований оценки баланса содержания O_3 в тропосфере, но и из практических соображений. Например, развитие высотной авиации, как военной, так и гражданской, которая будет летать в нижней стратосфере — верхней тропосфере, требует знания не только объемов поступления стратосферного озона, но и механизмов переноса и химического взаимодействия O_3 с выбросами самолетов [120].

Подтверждением того, что озон переносится из стратосферы в тропосферу, где затем стекает на подстилающую поверхность, является поступление естественных радионуклидов, которые образуются в стратосфере: ²¹⁰Pb, ⁷Be [121–126]. В последние годы начали применяться более точные методы, основанные на изотопном анализе компонент, непосредственно участвующих в озоновых циклах [127–131].

Как показано Х. Дютшем [132], большее количество озона образуется в верхней тропической стратосфере. При этом основная область образования озона расположена летом между 10° ю.ш. и 35° с.ш., а зимой между 38° ю.ш. и 12° с.ш. Дальнейшее распространение возникшего озона в атмосфере можно рассматривать по трем механизмам: молекулярная диффузия, поскольку имеется большой градиент концентрации, перенос его меридиональными и нисходящими вертикальными упорядо-

ченными движениями воздуха в системе циркуляции Брюера–Добсона и прорыв тропопаузы с образованием ее складок в зоне струйных течений [133].

В. Регенер достаточно давно высказал идею о турбулентном переносе озона из стратосферы в тропосферу [134]. Однако дальнейшие исследования показали, что этот механизм вряд ли будет значимым в устойчивых условиях верхней тропосферы – нижней стратосферы. Свободная атмосфера в этом слое является ламинарной, а турбулентные зоны имеют небольшие размеры по горизонтали (сотни километров) и вертикали (сотни метров) и возникают в областях больших сдвигов ветра [135, 136]. Правда, в некоторых случаях при численном интегрировании получены значительные коэффициенты турбулентности и переноса [137, 138]. Но экспериментального подтверждения этим данным пока нет. Поэтому при наличии вертикальной разницы озона должна наблюдаться молекулярная диффузия в направлении градиента этой разницы.

По мнению А.Х. Хргиана [133], озон, просочившийся через тропопаузу, затем должен уноситься вниз особенно сильной турбулентностью в пограничном слое атмосферы. Тогда распределение озона в тропосфере при отсутствии адвекции можно описать уравнением

$$\frac{\partial O_3}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left(K \frac{\partial O_3}{\partial z} \right) - Q,$$

где O_3 – концентрация озона; K – коэффициент молекулярной диффузии; Q – мощность стока, г/(г·с).

Становление теории циркуляции Брюера–Добсона происходило в несколько этапов [26]. Вначале Брюер и Добсон указали на поток озона от экватора к полюсу [139]. Затем в [140] было показано, что первопричиной появления циркуляции являются возмущающие волны, которые возникают в тропосфере. Их источником являются: взаимодействие потока с горами, синоптические погодные условия, конвекция, проникающая в стратосферу. Волны, попадая в стратосферу, диссипируют. При балансе термического ветра волны инициируют движения, направленные к полюсу, и нисходящие движения в высокоширотной тропосфере [141]. Баланс массы в стратосфере при этом сохраняется

за счет восходящих движений в тропической тропопаузе. Одним из первых оценки параметров циркуляции Брюера–Добсона сделал П. Фабиан с сотр. [142]. Оказалось, что меридиональная скорость переноса составляет 0,4 см/с, а скорость нисходящего движения – около 0,1 см/с. Понятно, что такие величины с надлежащей точностью измерить невозможно.

Поэтому ученые начали искать способы, каким образом оценить поток озона из стратосферы в тропосферу, переносимый циркуляцией Брюера–Добсона. Начали использоваться как сложные [143–148], так и более простые модели, направленные на изучение части процесса или какого-то одного явления [149–153]. Согласно [154] все имеющиеся подходы можно разделить на 4 направления:

1) методы, базирующиеся на формулировках Эйлера для потока через тропопаузу и оценках отдельных членов уравнения. Примеры реализованы в [155–157];

2) метод, использующий оценки неадвективной части движения через тропопаузу, реализовывался, например, в [158];

3) методы траекторий, основанные на подходе Лагранжа [159, 160];

4) методы, применяющие схемы переноса с физической параметризацией и оценками переноса через тропопаузу трассеров [153, 161, 162].

Результаты расчетов по этим и некоторым другим моделям приведены в табл. 6.

Как видно из табл. 6, поток в целом по земному шару за год оценивается разными авторами с различием, превышающим 4 раза: минимальная величина составляет 343 Тг/год, максимальная – 1492 Тг/год. Очевидно, что на такой разброс влияют как исходные метеорологические величины, которые берутся для разных периодов, так и различия в оценках прекурсов озона, закладываемых в моделях.

Детальные исследования потоков озона из стратосферы в тропосферу для разных сезонов Северного полушария и для разных сезонов [180, 181] показали, что наиболее благоприятным для переноса стратосферного озона является широтный пояс 25–40° с.ш. в окрестности зоны разрыва тропопаузы и субтропического струйного течения.

Таблица 6

Годовой поток озона (Тг/год) из стратосферы в тропосферу					
Модель	Поток, Тг/год	Ссылка	Модель	Поток, Тг/год	Ссылка
UIO	846	[17]	HGISS-GHM	390	[169]
GEOS-CHEM	470	[18]	STOCHEM	432	[170]
MATCH	1440	[19]	GISS-GCM	750	[171]
UCI	473	[20]	CHASER	593	[172]
HGISS	400	[21]	MAZART2	343	[173]
MATCH-MPIC	630–540	[22, 23]	LMDz-INCA	523	[174]
ECHAM-4	459	[24, 25]	UMD-CTM	479	[175]
ECHAM-3.2	575	[163]	IMPACT	663	[176]
IMAGES	550	[164]	STOCHEM	395	[177]
ECHAM/TM3	740–768	[165]	FRSGC/UCT	519	[178]
CTMK	1092–1429	[166]	SUNYA-GCCM	606	[179]
MOZART	391	[167]	MIN	343	
MATCH-MPIC	1103	[168]	MAX	1492	

Вклады фотохимического и стратосферного источников тропосферного озона в поясе 30–60° с.ш. примерно равны. В сезонном ходе перенос максимален зимой и весной. Подобные оценки сезонного хода получены и в [182–184].

Перенос озона в складках тропопаузы был обнаружен еще в 60-х гг. прошлого столетия по данным о радиоактивности и обратным траекториям [121]. Затем результаты такого процесса были зафиксированы с помощью самолетных экспериментов [185–188]. Отмечаются такие явления при самолетном зондировании и в настоящее время [189–193]. Еще больше информации дали лидары, которые позволяют фиксировать явление с лучшим пространственным и временным разрешением [194, 195].

Суть этого явления заключается в том, что вокруг струйного течения имеется спиральная циркуляция, которая в своей нисходящей ветви переносит озон из стратосферы в тропосферу, а с другой стороны оси, в восходящей ветви переносит из тропосферы в стратосферу водяной пар, аэрозоль и другие малые составляющие воздуха [196, 197]. При этом направление циркуляции изменяется вдоль потока, что обеспечивает баланс количества движения, а также и сохранение термобарических градиентов, определяющих существование самого струйного течения [198, 199].

Длительное время во многих работах фиксировалась нисходящая ветвь спиральной циркуляции, в которой переносился озон. По-видимому, сказывалось отсутствие надежных приборов для измерения других компонентов воздуха. К настоящему времени накоплен значительный объем данных, подтверждающих наличие восходящей ветви и перенос малых компонентов воздуха: водяного пара [200–203], метана, закиси азота и др. [204–206] из тропосферы в стратосферу.

При обсуждении любого явления в атмосфере важно иметь представление о его повторяемости и мощности, т.е. значимости для процесса в целом. Подобные данные собраны в [207]. В частности, показано, что наибольшее количество явлений складки тропопаузы в Северном полушарии наблюдается в декабре–январе и достигает 700 случаев в месяц. Наименьшее количество фиксируется в июне–июле и не превышает 400 случаев в месяц. В Южном полушарии таких складок значительно меньше. Максимум их появления фиксируется в холодный период с апреля по июль и составляет 340–360 случаев в месяц. Минимум повторяемости

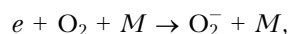
наблюдается летом в декабре и равен 260 случаям в месяц.

В ряде работ выполнены оценки потоков озона из стратосферы в тропосферу через складку тропопаузы. Некоторые из этих данных собраны в табл. 7.

Данные табл. 7 выявляют три особенности. Первая — это большой разброс значений. Вторая — наличие сезонного хода. Третья — для близких сезонов не важен способ расчета потока озона. Подобные результаты получены в работе [214].

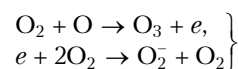
5. Ионный цикл

В атмосфере постоянно присутствуют заряженные частицы, которые создаются под воздействием галактических космических лучей, солнечного ветра или за счет распада радиоактивных ядер атмосферных примесей [215]. Концентрация свободных электронов в тропосфере очень мала из-за быстрой реакции прилипания их к молекулам или частицам аэрозоля [215]:

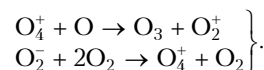


поэтому заряженная часть тропосферного воздуха состоит в основном из положительных и отрицательных ионов.

Рассматривая варианты образования озона с участием заряженных частиц, авторы [6] указывают на вероятность существования в атмосфере двух циклов генерации O_3 :



и



Правда, по их оценкам, вклад этих циклов мал по сравнению с обычным образованием озона по реакции



В [216] отмечается важная роль азота в процессах образования и распада озона при облучении воздуха. Так, молекулы азота участвуют в тримолекулярном процессе. Кроме того, возбужденные молекулы N_2^* могут передавать энергию молекулам O_2 :

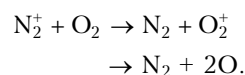
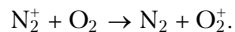


Таблица 7

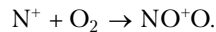
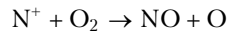
Оценки потоков озона через тропопаузу из стратосферы в тропосферу (10^{22} молек./день)

Метод определения	Месяц	Поток	Ссылка
Мезомасштабная модель	февраль	1,8	[208]
»	»	7,9	[209]
»	апрель/май	10,4	[210]
Озоновый лидар + обратные траектории	март	10,0	[211]
Радиозондирование + обратные траектории	октябрь	4,0	[212]
Озоновый лидар + обратные траектории	ноябрь	6,5	[213]

Ионы N_2^+ участвуют в перезарядке на молекулах O_2 , которая приводит к образованию ионов O_2^+ :



В результате реакций атомов и ионов азота образуются атомы кислорода:



В результате этих процессов поглощение энергии излучения азотом приводит к образованию озона наряду с процессами, обусловленными прямым действием излучения на кислород. При этом авторы [216] подчеркивают, что описанный радиационно-химический процесс существенно отличается от фотохимического.

Заключение

Анализ механизмов и факторов, определяющих содержание озона в тропосфере, показывает, что основными являются: перенос его из стратосферы в тропосферу; фотохимическое образование из прекурсоров; генерация озона при молниевых разрядах.

Перенос O_3 из стратосферы в тропосферу является постоянным источником, имеющим сезонную модуляцию.

В процессах фотохимического образования и деструкции озона в тропосфере может генерироваться и распадаться намного больше O_3 , чем переноситься из стратосферы. Но этот источник имеет суточную и сезонную составляющие. Следует также различать процессы генерации O_3 в фоновых и смоговых ситуациях.

Объем озона, образующийся при грозах, в отдельных районах может быть соизмерим по мощности с фотохимической генерацией и переносом из стратосферы. Однако он имеет региональный характер.

Другие механизмы оказываются менее значимыми, чем первые три.

Конечно, в открытой системе, каковой и является атмосфера, все перечисленные механизмы могут действовать одновременно, причем в фотохимической компоненте конкурируя друг с другом. Это будет рассмотрено в следующих обзорах.

За период, пока обзор находился в редакции в стадии подготовки к печати, вышли новые публикации по его теме. Поскольку они принципиально не изменяют концепцию обзора, но могут привлечь внимание читателя, интересующегося данной проблемой, приведем их список [217–228].

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

1. *Grewe V.* The origin of ozone // *Atmos. Chem. Phys.* 2006. V. 6. N 6. P. 1495–1511.
2. *Marecal V., Riviere E.D., Held G., Cautenet S., Freitas S.* Modelling study of the impact of deep con-

vection of the utls air composition. Part 1: Analysis of ozone precursors // *Atmos. Chem. Phys.* 2006. V. 6. N 6. P. 1567–1584.

3. *Mitra A.P.* Atmospheric chemistry // *Indian J. Radio and Space Phys.* 1990. V. 19. N 5–6. P. 383–399.
4. *Ruy J.-H., Jenkins G.S.* Lightning-tropospheric ozone connections: EOF analysis of TCO and lightning data // *Atmos. Environ.* 2005. V. 39. N 32. P. 5799–5805.
5. *Singh D., Gopalakrishnan V., Singh R.P., Kamra A.K., Singh S., Pant V., Singh R., Singh A.K.* The atmospheric global electric circuit: An overview // *Atmos. Res.* 2007. V. 84. N 2. P. 91–110.
6. *Ларин И.К., Тальрезе В.Л.* Условия и возможный масштаб влияния заряженных частиц на гибель озона в атмосфере // *Докл. АН СССР.* 1974. Т. 233. № 3. С. 410–413.
7. *Смирнов Б.М.* Экологические проблемы атмосферы Земли // *Успехи физ. наук.* 1975. Т. 117. Вып. 2. С. 313–332.
8. *Кондратьев К.Я., Ивлев Л.С., Хворостовский С.Н.* Влияние потоков высокоэнергетических заряженных частиц на фотохимические и химические процессы в средней и нижней атмосфере // *Докл. РАН.* 2000. Т. 373. № 3. С. 383–387.
9. *Mahlman J.D., Levy H., Moxim W.J.* Tree-dimensional tracer structure and behaviour as simulated in two ozone precursor experiments // *J. Atmos. Sci.* 1980. V. 37. N 3. P. 655–685.
10. *Robinson G.D.* The transport of minor atmospheric constituents between troposphere and stratosphere // *Quart. J. Roy. Meteorol. Soc.* 1980. V. 106. N 448. P. 227–253.
11. *Fishman J., Solomon S., Crutzen P.J.* Observational and theoretical evidence in support of a significant in situ photochemical source of tropospheric ozone // *Tellus.* 1979. V. 31. N 5. P. 432–446.
12. *Liu S.C., Kley D., Mc Farland M., Mahlman J.D., Levy H. II.* On the origin of the tropospheric ozone // *J. Geophys. Res. C.* 1980. V. 85. N 12. P. 7946–7952.
13. *Galbally I.E., Roy C.R.* Destruction of ozone at the earth's surface // *Quart. J. Roy. Meteorol. Soc.* 1980. V. 106. N 449. P. 599–620.
14. *Williams W.J., Brooks J.N., Murcray D.G.* Distribution of nitric acid vapor in the stratosphere as determined from infrared atmospheric emission data // *J. Atmos. Sci.* 1972. V. 29. N 7. P. 1375–1379.
15. *Pruchmiewich P.G., Fabian P.* Meridional distributions of ozone in troposphere and its seasonal variations // *J. Geophys. Res. D.* 1977. V. 82. N 15. P. 2063–2073.
16. *Routhier F.* Free tropospheric and boundary layer airborne measurements of ozone over the latitude range of 58°S to 70°N // *J. Geophys. Res. C.* 1980. V. 85. N 12. P. 2848–2960.
17. *Berntsen T., Isaksen I.S.A., Wang W.C., Liang X.Z.* Impacts of increased an tropogenic emissions in Asia on tropospheric ozone and climate // *Tellus B.* 1996. V. 48. N 1. P. 13–32.
18. *Rey I.D., Jacob J., Logan J.A., Yantosca R.M.* Asian Chemical outflow to the Pacific: Origins pathways and budgets // *J. Geophys. Res. D.* 2001. V. 106. N 19. P. 23097–23114.
19. *Crutzen P.J., Lawrence M.G., Poschel U.* On the background photochemistry of tropospheric ozone // *Tellus A.* 1999. V. 51. N 1. P. 123–136.
20. *Wild O., Prather M.J.* Excitation of primary tropospheric chemical mode in a global 3-D model // *J. Geophys. Res. D.* 2000. V. 105. N 20. P. 24647–24660.

21. Wang Y.H., Jacov D.J., Logan J.A. Global simulation of tropospheric O₃ – NO_x – hydrocarbon chemistry. I. Model formulation // J. Geophys. Res. D. 1998. V. 103. N 9. P. 10713–10726.
22. Van Kuhlmann R., Lawrence M.G., Crutzen P.J., Rash P.J. A model for studies of tropospheric ozone and non-methane hydrocarbons: Model evaluation of ozone related species // J. Geophys. Res. D. 2003. V. 108. N 9. 4294. doi: 10.1029/2002JD003348.
23. Van Kuhlmann R., Lawrence M.G., Crutzen P.J., Rash P.J. A model for studies of tropospheric ozone and non-methane hydrocarbons: Model description and ozone results // J. Geophys. Res. D. 2003. V. 108. N 9. doi: 10.1029/2002JD002893.
24. Roelofs G.J., Lelieveld J. Tropospheric ozone simulation with a global chemistry-climate model: Influence of higher hydrocarbon chemistry // J. Geophys. Res. D. 2000. V. 105. N 18. P. 22697–22712.
25. Roelofs G.J., Lelieveld J. Model analysis of STE of ozone and its role in the tropospheric O₃ budget // Chemistry and Radiation changes in the Ozone Layer. NATO ASI Series, Netherlands, 2000. P. 25–43.
26. Lelieveld J., Dentener F.J. What controls tropospheric ozone? // J. Geophys. Res. D. 2000. V. 105. N 3. P. 3531–3551.
27. Jochel P., Tost H., Pozzer A., Bruhl C., Buchholz J., Ganzeveld L., Hoor P., Kerkmann A., Lawrence M.G., Sander P., Steil B., Stiller G., Tanarhte M., Taraborrelli D., Van Aardenne J., Lelieveld J. The atmospheric chemistry general circulation model ECHAM5/MESSy1: consistent simulation of ozone from the surface to the mesosphere // Atmos. Chem. Phys. 2006. V. 6. N 12. P. 5067–5104.
28. Wu Sh., Mickley L.J., Jacob D.J., Logan J.A., Yantosca R.M., Rind D. Why are there large differences between models in global budgets of tropospheric ozone? // J. Geophys. Res. 2007. V. 112. D05302. doi: 10.1029/2006JD007801.
29. Roelofs G.J., Screeen H.A., Heland J., Ziereis H., Lelieveld J. A model study of ozone in the eastern Mediterranean free troposphere during MINOS (August 2001) // Atmos. Chem. Phys. 2003. V. 3. N 4. P. 1199–1210.
30. Sauvage B., Martin R.V., Van Donkelaar A., Ziemke J.R. Quantification of the factors controlling tropical ozone and the South Atlantic maximum // J. Geophys. Res. 2007. V. 112. D11309. doi: 10.1029/2006JD008008.
31. Окабе Х. Фотохимия малых молекул. М.: Мир, 1981. 450 с.
32. Калверт Дж., Пумтс Дж. Фотохимия. М.: Мир, 1968. 672 с.
33. Семенов Н.Н. Цепные реакции. М.: Наука, 1986. 508 с.
34. Луни В.В., Попович М.П., Ткаченко С.Н. Физическая химия озона. М.: МГУ, 1998. 480 с.
35. Charman S. On ozone and atomic oxygen in the upper atmosphere // Phil. Mag. Ser. 7. 1930. V. 10. N 64. P. 369–385.
36. Керр Дж.А. Экспертные оценки кинетических данных для применения в исследованиях по атмосферному моделированию // Успехи химии. 1990. Т. 59. Вып. 10. С. 1627–1653.
37. Johnston H.S. Global ozone balance in the natural stratosphere // Rev. Geophys. Space Phys. 1975. V. 13. N 5. P. 637–649.
38. Гальрозе В.Л., Поройкова А.И., Ларин И.К., Виноградов П.С., Косимовская Э.С. Химико-кинетические критерии воздействия на озоносферу веществ естественного и антропогенного происхождения // Изв. АН СССР. Физ. атмосф. и океана, 1978. Т. 14. № 4. С. 355–365.
39. Перов С.П., Хргиан А.Х. Современные проблемы атмосферного озона. Л.: Гидрометеопиздат, 1980. 288 с.
40. Bates D.R., Nicolet M. The photochemistry of water vapor // J. Geophys. Res. 1950. V. 55. N 2. P. 301–310.
41. Welge K.H. Photolysis of O_x, HO_x, CO_x and SO_x compounds // Can. J. Chem. 1974. V. 52. N 8. Part 2. P. 1424–1435.
42. Cadle R.D. Daytime atmospheric O(¹D) // Disc. Faraday Discuss. Soc. 1964. V. 37. N 1. P. 66–71.
43. Hampson J. Chemiluminescent emission observed in the stratosphere and mesosphere // Les problèmes météorologiques de la stratosphère et de la mésosphère / Ed. M. Nicolet. Presses Universitaires de France, Paris, 1965. P. 393–340.
44. Hunt B.G. The need for a modified photochemical theory of the ozonosphere // J. Atmos. Sci. 1966. V. 23. N 1. P. 88–95.
45. Hunt B.G. Photochemistry of ozone in a moist atmosphere // J. Geophys. Res. 1966. V. 71. N 5. P. 1385–1398.
46. Конашенков В.Н. О фотохимической теории озона // Изв. АН СССР. Физ. атмосф. и океана. 1968. Т. 4. Т. 7. С. 797–799.
47. Crutzen P.J. The influence of nitrogen oxides on the atmospheric ozone content // Quart. J. Roy. Meteorol. Soc. 1970. V. 96. N 408. P. 320–325.
48. Гуцин Г.П. Исследование озона в земной атмосфере: Дис. ... докт. физ.-мат. наук. Л.: ГГО, 1968. 436 с.
49. Гуцин Г.П. О времени химической жизни семейств атмосферных компонентов и концентрации атомного кислорода в атмосфере // Оптика атмосф. и океана. 2003. Т. 16. № 2. С. 118–125.
50. Haagen-Smit A.J. Chemistry and physiology of Los Angeles smog // Ind. Eng. Chem. 1952. V. 44. P. 1342–1346.
51. Оке Т.П. Климаты пограничного слоя. Л.: Гидрометеопиздат, 1982. 360 с.
52. Compric A.C. The climatology of surface ozone in rural areas: conceptual model // Progr. Phys. Geogr. 1990. V. 14. N 3. P. 295–316.
53. Chameides W.L., Fehsenfeld F., Rodgers M.O., Cardelino J., Martinez J., Parrish D., Greenberg J., Middleton P., Wang T., Lonneman W., Hadson R.A., Basmussen R.A., Zimmerman P. Ozone Precursor Relationships in the Ambient Atmosphere // J. Geophys. Res. D. 1992. V. 97. N 5. P. 6037–6055.
54. Demerdjian K.L., Kerr J.A., Calvert J.G. The effect of carbon monoxide on the chemistry of photochemical smog systems // Adv. Environ. Sci. Technol. 1974. V. 4. N 1. P. 1–6.
55. Levy H. II. Normal atmosphere; Large radical and formaldehyde concentrations predicted // Science. 1971. V. 173. N 3992. P. 141–143.
56. Бутуханов В.П., Жамсуева Г.С., Заяханов А.С., Ломухин Ю.Л., Цыдыпов Б.З. Особенности распределения приземных концентраций озона и оксидов азота при фотохимических процессах в Байкальском регионе // Оптика атмосф. и океана. 2002. Т. 15. № 7. С. 604–607.
57. Atkinson R. Atmospheric chemistry of VOCs and NO_x // Atmos. Environ. 2000. V. 34. N 12–14. P. 2063–2101.
58. Jacov D.J. Heterogeneous chemistry and tropospheric ozone // Atmos. Environ. 2000. V. 34. N 12–14. P. 2131–2159.

59. Kley D., Kleinmann M., Sanderman H., Krupa S. Photochemical oxidants: state of the science // Environ. Pollut. 1999. V. 100. N 1–3. P. 19–42.
60. Crutzen P.J., Zimmermann P.H. The changing photochemistry of the troposphere // Tellus. 1991. V. 43. N 4. P. 136–151.
61. Enhalt D.H. On the photochemical oxidation of natural trace gases and man-made pollutants in the troposphere // Sci. Total Environ. 1994. V. 144. N 1. P. 1–15.
62. Zimmermann J., Poppe D. Nonlinear Chemical Couplings in the Tropospheric NO_x – HO_x Gas Phase Chemistry // J. Atmos. Chem. 1993. V. 17. N 2. P. 141–145.
63. Crutzen P.J. Global Changes in Tropospheric Chemistry // Remote Sens. and Earth's Environ. Noordwijk, 1990. P. 105–113.
64. Prinn R., Cunnold D., Rasmussen R., Simmonds P., Alyea F., Srawford A., Frazer P., Rosen R. Atmospheric trends in methylchloroform and the global average for the hydroxyl radical // Science. 1997. V. 238. P. 945–950.
65. Гершензон Ю.М., Звенигородский С.Г., Розентштейн В.В. Химия радикалов OH и HO_2 в земной атмосфере // Успехи химии. 1990. Т. 59. № 11. С. 1601–1626.
66. Кондратьев В.Н. Константы скорости газофазных реакций: Справочник. М.: Наука, 1970. 352 с.
67. Atkinson A. Kinetics of the gas-phase reactions of OH radicals with alkanes and cycloalkanes // Atmos. Chem. Phys. 2003. V. 3. N 6. P. 2233–2307.
68. Atkinson R., Baulch D.L., Cok R.A., Crowley J.N., Hampson R.F., Hynes R.G., Jenkin M.E., Rossi M.J., Troe J. Evaluated kinetic and Photochemical data for atmospheric chemistry; Volume I – gas phase reactions of O_x , HO_x , NO_x and SO_x species // Atmos. Chem. Phys. 2004. V. 4. N 6. P. 1461–1738.
69. Atkinson R., Baulch D.L., Cok R.A., Crowley J.N., Hampson R.F., Hynes R.G., Jenkin M.E., Rossi M.J., Troe J. Evaluated kinetic and Photochemical data for atmospheric chemistry; Volume II – gas phase reactions of organic species // Atmos. Chem. Phys. 2006. V. 6. N 11. P. 3625–4055.
70. Atkinson R., Baulch D.L., Cok R.A., Crowley J.N., Hampson R.F., Hynes R.G., Jenkin M.E., Rossi M.J., Troe J. Evaluated kinetic and Photochemical data for atmospheric chemistry; Volume III – reactions of inorganic halogenes // Atmos. Chem. Phys. 2007. V. 7. N 4. P. 981–1191.
71. Moller D. Rethinking the tropospheric ozone problem // Проблемы физики пограничного слоя атмосферы и загрязнения воздуха. СПб.: Гидрометеоиздат, 2002. С. 252–269.
72. Walcek C.J., Yuan H.H. Calculated influence of temperature-related factors on ozone formation rates in the lower troposphere // J. Appl. Meteorol. 1995. V. 34. N 5. P. 1056–1069.
73. Poppe D., Lustfeld H. Nonlinearities in the gas phase chemistry of the troposphere: Oscillating concentrations in a simplified mechanism // J. Geophys. Res. D. 1996. V. 101. N 9. P. 14373–14380.
74. Hasson A.S., Manor R.E. Steady-state instability in tropospheric chemical mechanism // Atmos. Environ. 2003. V. 37. N 34. P. 4735–4745.
75. Kleinman L.I., Daum Y.-N., Nunnermacker L.J., Springston S.R., Weinstein-Lloyd J., Rudolph J. A comparative study of ozone production in five U.S. metropolitan areas // J. Geophys. Res. 2005. V. 110. D02301. doi: 10.1029/2004JD005096.
76. Tonnesen G.S., Wang Z. Weekend/weekday differences of ozone, NO_x , CO , VOC_s , PM_{10} and the light scatter during ozone season in southern California // Atmos. Environ. 2004. V. 37. N 19. P. 3060–3087.
77. Hong H., Yoshiaki A., Mitsun A., Masamitsu T. Analysis of photochemical pollution in summer and winter using a photochemical box model in the center of Tokyo, Japan // Chemosphere. 2001. V. 44. P. 223–230.
78. Poulida O., Civerolo 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.
79. Beig G., Gunthe S., Jadhav D.B. Simultaneous Measurements of ozone and its precursors on a diurnal scale at a semi urban site in India // J. Atmos. Chem. 2007. V. 57. N 3. P. 239–253.
80. Alvim-Ferraz M.C.M., Sousa S.I.V., Pereira M.C., Martins F.G. Contribution of anthropogenic pollutants to the increase of tropospheric ozone levels in the Oporto Metropolitan Area, Portugal since the 19th century // Environ. Pollut. 2006. V. 140. N 3. P. 516–524.
81. Jankin M.E., Davies T., Stedman J.R. The origin and day-of-week dependence of photochemical ozone episodes in the UK // Atmos. Environ. 2002. V. 36. N 6. P. 999–1012.
82. Doum P.H., Kleinman L.I., Springston S.R., Nunnermacker L.J., Lee Y.N., Weinstein-Lloyd J., Zheng J., Berkowitz C.M. A comparative study of O_3 formation in the Houston urban and industrial plumes during the 2000 Texas Air Quality Study // J. Geophys. Res. D. 2003. V. 108. N 23. doi: 10.1029/2003JD003552.
83. Rappengluck B., Ogola P., Olaeta I., Fabian P. The Evolution of Photochemical Smog in the Metropolitan Area of Santiago de Chile // Amer. Meteorol. Soc. 2000. V. 39. N 3. P. 275–290.
84. Wang T., Lam K.S., Lee A.S., Pang S.W. Meteorological and Chemical characteristics of the Photochemical Ozone Episodes Observed at Cape D' Aguilar in Hong Kong // J. Appl. Meteorol. 1998. V. 77. Pt. 1. P. 1167–1178.
85. Белан Б.Д., Скляднева Т.К., Толмачев Г.Н. Результаты 10-летнего мониторинга приземной концентрации озона в районе Томска // Оптика атмосф. и океана. 2000. Т. 13. № 9. С. 826–832.
86. Домбровская Э.П., Ку克林 А.М., Жуковская С.Л., Хоха В.В., Антонова В.А. Оценка уровня загазованности городского воздуха вторичными примесями атмосферного цикла оксиды азота–углеводороды // Хим. технол. 1992. № 1. С. 84–87.
87. Parkinson G. Heating gas not gasoline, is the major cause of Mexico city's smog // Chem. Eng. 1995. V. 102. N 9. P. 50–51.
88. Johnston H., Kinnison D. Methane photooxidation in the atmosphere: Contrast between two methods of analysis // J. Geophys. Res. D. 1998. V. 103. N 17. P. 21967–21984.
89. Брумблукмб П. Состав и химия атмосферы. М.: Мир, 1988. 352 с.
90. Carshaw N., Carshaw D. The gas-phase chemistry of urban atmosphere // Surv. Geophys. 2001. V. 22. N 1. P. 31–53.
91. Carmichael G.R., Peters L.K. Application of the mixing-reaction in series model to NO_x – O_3 plume chemistry // Atmos. Environ. 1981. V. 15. N 6. P. 1069–1074.
92. Jimenez P., Baldasano J.M., Dabdub D. Comparison of photochemical mechanisms for air quality modeling // Atmos. Environ. 2003. V. 37. N 30. P. 4179–4194.

93. Bronnimann S., Eugster W., Wanner H. Photo-oxidant chemistry in the polluted boundary layer under changing UV-B radiation // *Atmos. Environ.* 2001. V. 35. N 22. P. 3789–3797.
94. Kleinman L.I. Ozone process in sights from field experiments – part II: Observation-based analysis for ozone production // *Atmos. Environ.* 2000. V. 34. N 12–14. P. 2023–2033.
95. Blanchard Ch.L. Ozone process in sights from field experiments – part III: Extent of reactions and ozone formation // *Atmos. Environ.* 2000. V. 34. N 12–14. P. 2035–2043.
96. Compric A.C. The climatology of surface ozone in rural areas: a conceptual model // *Progr. Phys. Geogr.* 1990. V. 14. N 3. P. 295–316.
97. Chameides W.L., Fehsenfeld F., Rodgers M.O., Cardelino C., Martinez J., Parrish D., Lonneman W., Lawson D.R., Rasmussen R.A., Zimmerman P., Greenberg J., Middleton P., Wang T. Ozone precursor relationship in the ambient atmosphere // *J. Geophys. Res. D.* 1992. V. 97. N 5. P. 6037–6055.
98. Куклин А.М., Жуковская С.Л., Хоха В.В., Антонова И.В. Вторичные примеси в городском воздухе // Термокаталитическая очистка и снижение токсичных выбросов в атмосферу. Киев: Наук. думка, 1989. С. 138–142.
99. Atkinson R. Kinetics and mechanisms of the gas-phase reaction of hydroxyl radical with organic compound under atmospheric conditions // *Chem. Rev.* 1986. N 1. P. 69–201.
100. Atkinson R., Hoyd A.C., Wingess L. An updated chemical mechanism for Hydrocarbon NO_x/SO₂ photooxidations suitable for inclusion in atmospheric simulation model // *Atmos. Environ.* 1982. V. 16. N 8. P. 1341–1355.
101. Carter W.P.L., Atkinson R. Atmospheric Chemistry of alkanes // *J. Atmos. Chem.* 1985. V. 3. N 3. P. 377–405.
102. Исидоров В.А., Зенкевич И.Г., Шоффе Б.В. Хромато-масс-спектрометрический парофазный анализ летучих выделений растений // Докл. АН СССР. 1982. Т. 263. № 6. С. 893–897.
103. Мак-Ивен М., Филипс Л. Химия атмосферы. М.: Мир, 1978. 376 с.
104. Olszina K.J., Bailey E.M., Simonatis R., Meagher J.M. O₃ and NO_y relation ships at a rural sity // *J. Geophys. Res. D.* 1994. V. 99. N 7. P. 14557–14563.
105. Сидоренко Г.И., Кутепов Е.Н., Растянный Е.Г., Чарыева Э.Г., Шереметова Т.В. Гигиенические аспекты проблемы трансформации органических соединений в атмосферном воздухе // Гигиена и санитария. 1994. № 4. С. 4–8.
106. Milford J.B., Russel A.G., Mc Rae G.F. A new approach to photochemical pollution control: implications of spatial patterns in pollutant responses to reductions in nitrogen oxides and reactive organic gas emissions // *Environ. Sci. Technol.* 1989. V. 23. N 10. P. 1290–1301.
107. Donoso L., Romero R., Rondon A., Fernandez E., Oyola P., Sanhueza E. Natural and anthropogenic C to C hydrocarbons in the Central Eastern Venezuel atmospheric during the rainy season // *J. Atmos. Chem.* 1996. V. 25. N 2. P. 201–214.
108. Bansang B., Kanakidou M., Lambert G. NMHC in the marine atmosphere: Preliminary results of monitoring at Amsterdam Island // *J. Atmos. Chem.* 1990. V. 11. N 2. P. 169–178.
109. Altshuller A.P. Estimating product Yields of carbon-containing products from the atmospheric photooxidation of ambient air alkenes // *J. Atmos. Chem.* 1991. V. 13. N 2. P. 131–154.
110. Weschler Ch.J., Shields H.C. Potential reactions among indoor pollutants // *Atmos. Environ.* 1997. V. 31. N 21. P. 3487–3495.
111. Брукард Дж. Химия окружающей среды. М.: Химия, 1982. С. 260–275.
112. Calvert J.G., Stockwell W.R. SO₂, NO and NO₂ oxidation mechanism: atmospheric consideral. Boston, 1984. P. 1–62.
113. Mellouki A., Talukdar R.K., Howard C.J. Kinetics of the reactions of HBr with O₃ and HO₂: The yield of HBr from HO₂ + BrO // *J. Geophys. Res. D.* 1994. V. 99. N 11. P. 22949–22954.
114. Niki H., Yarwood G., Peng N. FTIR spectroscopic study of the Cl- and Br- atom initiated oxidation of ethene // *Pollut. Atmos.* 1993. V. 33. N 2. P. 121–146.
115. Kroning J.L., Ney E.P. Atmospheric ozone // *J. Geophys. Res.* 1962. V. 67. N 8. P. 1867–1875.
116. Ozville R. Ozone production during thunderstorms measured by the absorption of ultraviolet radiation from lightning // *J. Geophys. Res.* 1967. V. 72. N 14. P. 3557–3561.
117. Papet-Lepine J., Vassy A. Production de l’ozone atmosferique par les decharges silencieuses // *Ann. Geophys.* 1969. V. 25. N 1. P. 113–115.
118. Харчилава Д.Ф., Амиранашвили А.Г. Исследование вариаций атмосферного озона в Грузии. М.: Наука, 1988. 114 с.
119. Megie G., Bonte J., Calier P. et al. Ozone et proprietes oxydantes de la troposphere // *Rov. Inst. Fr. Petrole.* 1994. V. 49. N 1. P. 83–104.
120. Dutta M., Patten K.O., Wuebbles D.J. Parametric analyses of potential effects on upper tropospheric/lower stratospheric ozone chemistry by a future fleet of high speed civil transport (HSCT) type aircraft: Report NASA, CR-2005-213646.2005. 29 p.
121. Danielsen E.F. Stratospheric-tropospheric exchange based on radioactivity, ozone and potential vorticity // *J. Atmos. Sci.* 1968. V. 25. N 5. P. 502–518.
122. Шакина Н.П., Кузнецова И.Н. Повышение суммарной бета-активности в приземном слое воздуха в результате стратосферных вторжений // Докл. РАН. 1997. Т. 356. № 3. С. 390–392.
123. Liu H., Jacob D.J., Dibb J.E., Fiore A.M., Yantosca R.M. Constraints on the sources of tropospheric ozone from ²¹⁶Pb–⁷Be–O₃ correlations // *J. Geophys. Res.* 2004. V. 109. D07306. doi: 10.1029/2003JD003988.
124. Garasopalos E., Zanis P., Parastefanou C., Zerefos Ch., Iocinmedou A., Wernli H. A complex case study of down to the surface intrusions of persistent stratospheric air over the Eastern Mediterranean // *Atmos. Environ.* 2006. V. 40. N 22. P. 4113–4125.
125. Cristofanelli P., Bonasoni P., Tositti L., Bonafe U., Calzolari F., Evangelisti F., Sandrini S., Stohl A. A 6-year analysis of stratospheric intrusions and their influence on ozone at Mt. Cimone (2165 m above sea level) // *J. Geophys. Res.* 2006. V. 111. D03306. doi: 10.1029/2005JD006553.
126. Lee H.N., Tositti L., Zhend X., Bonasoni P. Analyses and comparisons of variations of ⁷Be, ²¹⁰Pb and ⁷Be/²¹⁰Pb with ozone observations at two Global Atmosphere Watch stations from high mountains // *J. Geophys. Res.* 2007. V. 112. D05303. doi: 10.1020/2006JD007421.
127. Rockmann T. Investigation of chemical and dynamical processes in the stratosphere and upper troposphere using isotopes as process tracers (ISOSIRAT) // *Newslett. AFO2000.* 2003. N 3. P. 7–10.

128. *Chakraborty S., Bhattacharya S.K.* Experimental investigation of oxygen isotope exchange between CO₂ and O(¹D) and its relevance to the stratosphere // *J. Geophys. Res.* D. 2003. V. 108. N 23. 4724. doi: 10.1029/2002JD002915.
129. *Coffey M.T., Hanngan J.W., Goldman A.* Observations of upper tropospheric/lower stratospheric water vapor and its isotopes // *J. Geophys. Res.* 2006. V. 111. D14313. doi: 10.1029/2005JD006093.
130. *Rhee T.S., Brenninkmeijer C.A.M., Bras M., Bruhl Ch.* Isotopic composition of H₂ from CH₄ oxidation in the stratosphere and the troposphere // *J. Geophys. Res.* 2006. V. 111. D23303. doi: 10.1029/2005JD006760.
131. *Chaheen R., Janssen C., Roekmann T.* Investigations of the photochemical isotope equilibrium between O₂, CO₂ and O₃ // *Atmos. Chem. Phys.* 2007. V. 7. N 2. P. 495–509.
132. *Dutsch H.U.* Vertical ozone distribution on global scale // *Pure and Appl. Geophys.* 1978. V. 116. N 2/3. P. 511–529.
133. *Хржан А.Х.* Физика атмосферного озона. Л.: Гидрометеониздат, 1973. 293 с.
134. *Regener V.H.* On a sensitive method for the recording of atmospheric ozone // *J. Geophys. Res.* 1960. V. 65. N 12. P. 3975–3977.
135. *Винниченко Н.К., Пунус Н.З., Шметер Р.М., Шур Г.Н.* Турбулентность в свободной атмосфере. Л.: Гидрометеониздат, 1976. 286 с.
136. *Шакина Н.П.* Внутренние волны и возникновение турбулентности в свободной атмосфере // *Тр. ЦАО.* 1973. Вып. 112. С. 28–44.
137. *Gavrilov N.M., Fukao S.* Numerical simulation of possible enhancing of gravity wave and turbulent diffusion of ozone near the tropopause // *Proc. Quadr. Ozone Symp. Kos, Greece, 2004.* P. 748–749.
138. *Rao T.N.* Characteristics of tropopause folds over Arctic latitudes // *J. Geophys. Res.* 2005. V. 110. D18102. doi: 10.1029/2004JD005374.
139. *Dobson G.M.B., Brewer A.W.* Meteorology of lower stratosphere // *Proc. Roy. Soc. London.* 1945. V. 185. N 1001. P. 144–175.
140. *Charney J.G., Drazin P.G.* Propagation of planetary-scale disturbances from the lower into the upper atmosphere // *J. Geophys. Res.* 1961. V. 66. N 1. P. 83–109.
141. *Holton J.R., Haynes P.H., Mc Intyre M.E., Douglass A.R., Rood R.B., Pfister L.* Stratosphere-Troposphere exchange // *Rev. Geophys.* 1995. V. 33. N 4. P. 403–409.
142. *Fabian P., Pruchmilwicz P.G., Zand A.* Transport and Austauschvorgänge in der Atmosphäre // *Naturwissen.* 1971. V. 58. N 11. P. 541–546.
143. *Wild O.* Modelling the global tropospheric ozone budget: exploring the variability in current models // *Atmos. Chem. Phys.* 2007. V. 7. N 10. P. 2643–2660.
144. *Mote Ph.W., Holton J.R., Boville B.A.* Characteristics of stratosphere-troposphere exchange in general circulation model // *J. Geophys. Res.* D. 1994. V. 99. N 8. P. 16815–16829.
145. *Hsu J., Prather M.J., Wild O.* Diagnosing the stratosphere – to – troposphere flux of ozone in a chemistry transport model // *J. Geophys. Res.* 2005. V. 110. D19305. doi: 10.1029/2005JD006045.
146. *Obsen M.A., Schoebert M.R., Douglass A.R.* Stratosphere-troposphere exchange of mass and ozone // *J. Geophys. Res.* 2004. V. 109. D24114. doi: 10.1029/2004JD005186.
147. *Considine D.B., Connell P.S., Logan J.A.* Simulating ozone in the near-tropopause region with a new combined model of the Stratosphere and troposphere // *Proc. Quadr. Ozone Symp. Kos, Greece, 2004.* P. 739–740.
148. *Law K., Pan L., Wernli H., Fischere H., Hagnes P., Salawitch R., Karcher B., Prather M., Doherty S., Ravishankara A.R.* Processes governing the chemical composition of the extra-tropical UTLS // *IGACTivi. Newslett.* 2005. N 32. P. 2–22.
149. *De la Torre L., Gimeno L., Afiel J.A., Nieto R.* Study of troposphere-stratosphere coupling through the Northern Annular Mode // *J. Atmos. and Sol.-Terr. Phys.* 2006. V. 68. N 9. P. 989–998.
150. *Levine J.G., Braesicke P., Harris N.R.P., Savage N.H., Pyle J.A.* Path ways and time scales for troposphere – to – stratosphere transport via the tropical tropopause layer and their relevance for very short lived substances // *J. Geophys. Res.* 2007. V. 112. D04308. doi: 10.1029/2005JD006940.
151. *Chagnon J.M., Gray S.L.* Stratosphere-troposphere transport in a numerical simulation of midlatitude convection // *J. Geophys. Res.* 2007. V. 112. D06314. doi: 10.1029/2006JD007265.
152. *Fueglistaler S., Wernli H., Peter T.* Tropical troposphere – to – stratosphere transport inferred from trajectory calculations // *J. Geophys. Res.* 2004. V. 109. D03108. doi: 10.1029/2003JD004069.
153. *Gray S.L.* Mechanisms of midlatitude cross-tropopause transport using a potential vorticity budget approach // *J. Geophys. Res.* 2006. V. 111. D17113. doi: 10.1029/2005JD006259.
154. *Bourqui M.S.* Stratosphere-troposphere exchange from the Lagrangian perspective: a case study and method sensitivities // *Atmos. Chem. Phys.* 2006. V. 6. N 9. P. 2651–2670.
155. *Wei M.Y.* A new formulation of the exchange of mass and trace constituents between the stratosphere and troposphere // *J. Atmos. Sci.* 1987. V. 44. N 20. P. 3079–3086.
156. *Wirth V.* Diabatic heating in an axisymmetric cut-off cyclone and related stratosphere-troposphere exchange // *Quart. J. Roy. Meteorol. Soc.* 1995. V. 121. P. 127–147.
157. *Wirth V., Egger J.* Diagnosing extratropical synoptic-scale stratosphere-troposphere exchange: a case study // *Quart. J. Roy. Meteorol. Soc.* 1999. V. 125. P. 635–655.
158. *Lamarque J.F., Hess P.G.* Cross-tropopause mass exchange and potential vorticity budget in a simulated tropopause folding // *J. Atmos. Sci.* 1994. V. 51. N 15. P. 2246–2269.
159. *Stohl A.* A one-year Lagrangian «climatology» of air-streams in the northern hemisphere troposphere and lowermost stratosphere // *J. Geophys. Res.* D. 2001. V. 106. N 7. P. 7263–7279.
160. *Wernli H., Bourqui M.* A Lagrangian «1-year climatology» of deep cross-tropopause exchange in the extratropical Northern Hemisphere // *J. Geophys. Res.* 2002. V. 107. D24021. doi: 10.1029/2001JD003317.
161. *Gray S.L.* A case study of stratosphere to troposphere transport. The role of convective transport and the sensitivity to model resolution // *J. Geophys. Res.* 2003. V. 108. D4590. doi: 10.1029/2002JD003317.
162. *Roefols G.-J., Lelieveld J.* Model study of the influence of cross-tropopause O₃ transport on tropospheric O₂ levels // *Tellus.* 1997. V. 498. N 1. P. 38–55.
163. *Roelofs G.-J., Lelieveld J.* Distribution and budget of O₃ in the troposphere calculated with a chemistry

- general circulation model // *J. Geophys. Res.* 1995. V. 100. P. 20983–20998.
164. *Muller J.F., Brasseur G.* IMAGES: A three-dimensional chemical transport model of the global troposphere // *J. Geophys. Res. D.* 1995. V. 100. N 8. P. 16445–16490.
 165. *Houweling S., Dentener F., Lelieveld J.* The impact of nonmethane hydrocarbon compounds on tropospheric photochemistry // *J. Geophys. Res. D.* 1998. V. 103. N 9. P. 10673–10696.
 166. *Wauben W.M.F., Fortuin J.P.F., van Valthoven P.F.J., Kelder H.* Comparison of modeled ozone distributions with sonde and satellite observations // *J. Geophys. Res. D.* 1998. V. 103. N 3. P. 3511–3530.
 167. *Hauglustain D.A., Brasseur G.P., Walters S., Rasch P.J., Muller J.-F., Emmons L.K., Carroll M.A.* MOZART, a global chemical transport model for ozone and related chemical tracers: 2. Model results and evaluation // *J. Geophys. Res. D.* 1998. V. 103. N 21. P. 28291–28335.
 168. *Lawrence M.G., Crutzen P.G., Rasch P.J., Eaton B.E., Mahowald N.M.* A model for studies of tropospheric photochemistry: description, global distributions and evaluation // *J. Geophys. Res. D.* 1999. V. 104. N 21. P. 26245–26277.
 169. *Mickley L.J., Murti P.P., Jacob D.J., Logan J.A., Rind D., Koch D.* Radiative forcing from tropospheric ozone calculated with a unified chemistry-climate model // *J. Geophys. Res. D.* 1999. V. 104. N 23. P. 30153–30172.
 170. *Stevenson D.S., Johnson C.E., Collins W.J., Derwent R.G., Edwards J.M.* Future tropospheric ozone radiative forcing and methane turnover the impact of climate change // *Geophys. Res. Lett.* 1999. V. 27. N 14. P. 2073–2076.
 171. *Shindell D.T., Grenfell J.L., Rind D., Crewe V.* Chemistry-climate interactions in the Goddard Institute for Space Studies general circulation model. 1. Tropospheric chemistry model description and evaluation // *J. Geophys. Res. D.* 2001. V. 106. N 8. P. 8047–8075.
 172. *Sudo K., Takahashi M., Akimoto H.* CHASER: A global chemical model of the troposphere. 2. Model results and evaluation // *J. Geophys. Res.* 2002. V. 107. D4586. doi: 10.1029/2001JD001114.
 173. *Horowitz L.W., Walters S., Mauzerall D.L., Emmons L.K., Rasch Ph.J., Granier C., Tie X., Lamarque J.-F., Schultz M.G., Tyndall G.S., Orlando J.J., Brasseur G.P.* A global simulation of tropospheric ozone and related tracers: Description and evaluation of MOZART, version 2 // *J. Geophys. Res.* 2003. V. 108. D244784. doi: 10.1029/2002JD002853.
 174. *Hauglustain D.A., Hourdin F., Jourdain L., Filiberti M.-A., Walters S., Lamarque J.F., Holland E.A.* Interactive chemistry in the Laboratoire de meteorologie Dynamique chemistry evaluation // *J. Geophys. Res. D.* 2004. V. 109. D4314. doi: 10.1029/2001JD003957.
 175. *Park R.J., Pickering K.E., Aller D.J., Stenichkov G.L., Fox-Rabinovitz M.S.* Global simulation of tropospheric ozone using the University of Maryland Chemical Transport Model (UMD-CTM): 1. Model description and evaluation // *J. Geophys. Res.* 2004. V. 109. D24021. doi: 10.1029/2003JD004266.
 176. *Rotman D.A., Atherton C.S., Bergmann D.J., Cameron-Smith C.C., Chuang P.S., Connell J.E., Dignon J.E., Franz A., Grant K.E., Kinnison D.E., Molenkamp C.R., Proctor D.D., Tannahill J.R.* IMPACT, the LLNL 3-D global atmospheric chemical transport model for the combined troposphere and stratosphere: Model description and analysis of ozone and other trace gases // *J. Geophys. Res.* 2004. V. 109. D04303. doi: 10.1029/2003JD003155.
 177. *Stevenson D.S., Doherty R.M., Sanderson M.G., Collins W.J., Johnson C.E., Derwent R.G.* Radiative forcing from aircraft NO_x emissions: Mechanisms and seasonal dependence // *J. Geophys. Res.* 2004. V. 109. D17307. doi: 10.1029/2004JD004759.
 178. *Wild O., Pochanart P., Akimoto H.* Trans-Eurasian transport of ozone and its precursors // *J. Geophys. Res.* 2004. V. 109. D11302. doi: 10.1029/2003JD003155.
 179. *Wong S., Wong W.-C., Isaksen I.S.A., Bernsten T.K., Sundet J.K.* A global climate-chemistry model study of presentday tropospheric chemistry and radiative forcing from changes in troposphere O₃ since the preindustrial period // *J. Geophys. Res.* 2004. V. 109. D11309. doi: 10.1029/2003JD003998.
 180. *КукOLEVA A.A.* Оценки среднегодовых потоков озона через тропопаузу в северном полушарии // *Изв. РАН. Физ. атмосф. и океана.* 2002. Т. 38. № 1. С. 95–101.
 181. *КукOLEVA A.A.* Оценки потоков озона через поверхность тропопаузы при мезомасштабных процессах // *Изв. РАН. Физ. атмосф. и океана.* 2002. Т. 38. № 5. С. 683–693.
 182. *Monks P.* Origins and observations of the spring ozone maximum // *EUROTRAC Newslet.* 2000. N 22. P. 17–20.
 183. *Miyazaki K., Iwasaki T.* Diagnosis of meridional ozone transport on isentropic zonal mean. Part 2. Seasonal cycle // *Proc. Quadr. Ozone Symp. Kos, Greece,* 2004. P. 776–777.
 184. *Kim Y.K., Lee H.W., Park J.K., Moon Y.S.* The stratosphere-troposphere exchange of ozone and aerosols over Korea // *Atmos. Environ.* 2002. V. 36. N 3. P. 449–463.
 185. *Shapiro M.A.* A multiple structures frontal zone jet-stream system as revealed by meteorologically instrumented aircraft // *Mont. Weather. Rev.* 1974. V. 103. N 3. P. 244–253.
 186. *Shapiro M.A., Kennedy F.J.* Research aircraft measurements of jet stream geostrophic and ageostrophic winds // *J. Atmos. Sci.* 1981. V. 38. N 12. P. 2642–2652.
 187. *Shapiro M.A., Kennedy F.J.* Airborne radar altimeter measurements geostrophic and ageostrophic winds over irregular topography // *J. Appl. Meteorol.* 1982. V. 21. N 11. P. 1739–1746.
 188. *Osetchkin V.V.* Influence of stratospheric intrusions of ozone density vertical distributions in the troposphere // *Int. symp. on atmos. ozone. Thessalonica, Greece,* 1984. Preprint. 15 p.
 189. *Cooper O., Forster C., Parrish D., Hubler G., Fehsenfeld F., Holloway J., Oltmans S., Johnson B., Wimmers A.* On the life cycle of a stratospheric intrusion and its dispersion into polluted warm conveyor belts // *J. Geophys. Res.* 2004. V. 109. D23509. doi: 10.1029/2003JD004006.
 190. *Ray E.A., Rosenlof K.H., Richard D., Parrish D., Jakoubek R.* Distributions of ozone in the region of the subtropical jet: An analysis of in situ aircraft measurements // *J. Geophys. Res.* 2004. V. 109. D08106. doi: 10.1029/2003JD004143.
 191. *Cooper O.R., Stohl A., Hubler G., Hsie E.Y., Parrish D.D., Tuck A.F., Kiladis G.N., Oltmans S.J., Johnson B.J., Shapiro M., Moody J.L., Lefohn A.S.* Direct transport of midlatitude stratospheric ozone into the lower troposphere and marine boundary layer of

- the tropical Pacific Ocean // *J. Geophys. Res.* 2005. V. 110. D23310. doi: 10.1029/2005JD005783.
192. Brioude J., Cammas J.-P., Cooper O.R. Stratosphere-troposphere exchange in a summertime extratropical low: analysis // *Atmos. Chem. Phys.* 2006. N 8. P. 2337–2353.
193. Clark H.L., Cathala M.-L., Teysseire H., Cammas J.-P., Peuch V.-H. Cross-tropopause fluxes of ozone using assimilation of MOZAIC observation in a global CTM // *Tellus*. 2007. V. 59B. N 1. P. 39–49.
194. Eisele H., Scheeb H.E., Tricke T. High-resolution lidar measurements of stratosphere-troposphere exchange // *J. Atmos. Sci.* 1999. V. 56. N 2. P. 319–331.
195. Flentje H., Fix A., Poberaj G. Airborne lidar observations of stratospheric ozone and aerosol from arctic to tropical latitudes in 2002/03 // *Proc. Quadr. Ozone Symp. Kos, Greece*, 2004. P. 61–62.
196. Еланский Н.Ф. О механизме воздействия струйного течения на озоновый слой // *Изв. АН СССР. Физ. атмосфер. и океана*. 1975. Т. 1. № 9. С. 916–925.
197. Еланский Н.Ф., Трунце Ю.Л. Некоторые особенности распределения общего содержания озона и двуокиси азота в атмосфере по наблюдениям с самолета // *Изв. АН СССР. Физ. атмосфер. и океана*. 1979. Т. 15. № 1. С. 119–121.
198. Белан Б.Д. Влияние струйных течений на распределение оптически активных компонент воздуха в свободной атмосфере. Препр. / ИОА СО АН СССР (Томск). 1981. № 33. 56 с.
199. Белан Б.Д. Влияние струйных течений на изменение озона в их зоне // *Атмосферный озон*. Л.: Гидрометеониздат, 1987. С. 270–274.
200. Waugh D.W. Impact of potential vorticity in intrusions on subtropical upper tropospheric humidity // *J. Geophys. Res.* 2005. V. 110. D11305. doi: 10.1029/2004JD005669.
201. Randel W.J., Wu F., Vomel H., Nedoluha C.E., Forster P. Decreases in stratospheric water vapor after 2001: Links to changes in the tropical tropopause and the Brewer–Dobson circulation // *J. Geophys. Res.* 2006. V. 111. D12312. doi: 10.1029/2005JD006744.
202. Khosrawi F., Muller R., Beuermann J., Konopka P., Schiller C. Dehydration in the northern hemisphere mid-latitude tropopause region observed during STREAM 1998 // *Tellus*. 2006. V. 58B. N 3. P. 206–217.
203. Karpechko A., Lukyanov A., Kyro E., Khaikin S., Korshunov L., Kivi R., Vomel H. The water vapour distribution in the Arctic lowermost stratosphere during the LAUTLOS campaign and related transport processes including stratosphere-troposphere exchange // *Atmos. Chem. Phys.* 2007. V. 7. P. 107–119.
204. Hints E.J., Boering K.A., Weinstein M., Podolske J.R., Margitan J.J., Bui T.P. Troposphere – to – stratosphere transport in the lowermost stratosphere from measurements of H₂O, CO₂, N₂O and O₃ // *Geophys. Res. Lett.* 1998. V. 25. N 14. P. 2655–2658.
205. Pan L.L., Randel W.J., Gary B.L., Mahoney M.J., Hints E.J. Definitions and sharpness of the extratropical: A trace gas perspective // *J. Geophys. Res.* 2004. V. 109. D23103. doi: 10.1029/2004JD004982.
206. Spackmann J.R., Weinstock E.M., Anderson J.G., Hurst D.F., Jost H.-J., Schauffler S.M. Aircraft observations of rapid meridional transport from the tropical tropopause layer into the lowermost stratosphere: Implications for midlatitude ozone // *J. Geophys. Res.* 2007. V. 112. D12308. doi: 10.1029/2006JD007618.
207. Elbern H., Hendricks J., Ebel A. A Climatology of tropopause fold by global analyses // *Theor. Appl. Climatol.* 1998. V. 59. N 3–4. P. 181–200.
208. Lamarque J.F., Hess P.G. Cross-tropopause mass exchange flux and potential vorticity budget in a simulated tropopause folding // *J. Atmos. Sci.* 1994. V. 51. N 15. P. 2246–2269.
209. Spaete P., Johnson D.R., Schaack T.K. Stratospheric-tropospheric exchange during the President's day storm // *Mont. Weather. Rev.* 1994. V. 122. N 3. P. 424–439.
210. Ebel A., Elbern H., Hendricks J., Meyer R. Stratosphere-troposphere exchange and its impact on the structure of the lower stratosphere // *J. Geomagn. and Geoelec.* 1996. V. 48. N 2. P. 135–144.
211. Ancellet G., Pelon J., Beekmann M., Papagiannis A., Megil G. Ground based lidar studies of ozone exchanges between the stratosphere and the troposphere // *J. Geophys. Res.* D. 1991. V. 96. N 12. P. 22401–22421.
212. Vaughan G., Price J.D., Howells A. Transport into the troposphere in a tropopause fold // *Quart. Roy. Meteorol. Soc.* 1994. V. 120. P. 1085–1103.
213. Ancellet G., Beekmann M., Papagiannis A. Impact of a cutoff low development on downward transport of ozone in the troposphere // *J. Geophys. Res.* D. 1994. V. 99. N 2. P. 3451–3468.
214. Beekmann M., Ancellet G., Blonsky S., De Muer D., Ebel A., Elbern H., Hendricks J., Kowol J., Mancier C., Sladkovic R., Smit H.G.J., Speth P., Van Haver Ph. Regional and global tropopause fold occurrence and related ozone flux across the tropopause // *J. Atmos. Chem.* 1997. V. 28. N 1. P. 29–44.
215. Смирнов Б.М. Экологические проблемы атмосферы Земли // *Успехи физ. наук*. 1975. Т. 117. № 10. С. 313–332.
216. Пшежецкий С.Я., Дмитриев М.Т. Радиационные физико-химические процессы в воздушной среде. М.: Атомиздат, 1978. 184 с.
217. Vaughan G., O'Connor F.M., Wareing D.P. Observations of Streamers in the Troposphere and Stratosphere Using Ozone Lidar // *J. Atmos. Chem.* 2001. V. 38. N 3. P. 295–315.
218. Куколева А.А. Оценки потоков озона через тропопазу в планетарных высотных фронтальных зонах северного полушария // *Изв. РАН. Физ. атмосфер. и океана*. 2002. Т. 38. № 3. С. 376–387.
219. Krizan P., Lastovicka J. Definition and determination of laminae in ozone profiles // *Stud. Geophys. Geod.* 2004. V. 48. N 4. P. 777–789.
220. Lemoine R. Secondary maxima in ozone profiles // *Atmos. Chem. Phys.* 2004. V. 4. N 4. P. 1085–1096.
221. Marcy T.P., Popp P.J., Gao R.S., Fahey D.W., Ray E.A., Richard E.C., Thompson T.L., Atlas E.L., Loewenstein M., Wofsy S.C., Park S., Weinstock E.M., Swartz W.H., Mahoney M.J. Measurements of trace gases in the tropical tropopause layer // *Atmos. Environ.* 2007. V. 41. N 34. P. 7253–7261.
222. Shiu C.-J., Liu S.C., Chang C.-C., Chen J.-P., Chou C.C.K., Lin C.-Y., Young C.-Y. Photochemical production of ozone and control strategy for Southern Taiwan // *Atmos. Environ.* 2007. V. 41. N 40. P. 9324–9340.
223. Li F., Austin J., Wilson J. The Strength of the Brewer–Dobson Circulation in a Changing Climate Coupled Chemistry–Climate Model Simulations // *J. Climate*. 2008. V. 21. N 1. P. 40–57.

224. *Groß J.-U., Müller R., Konopka P., Steinhorst H.-M., Engel A., Möbius T., Volk C.M.* The impact of transport across the polar vortex edge on March ozone loss estimates // *Atmos. Chem. Phys.* 2008. V. 8. N 3. P. 565–578.
225. *Zeng G., Pyle J.A., Young P.J.* Impact of climate change on tropospheric ozone and its global budgets // *Atmos. Chem. Phys.* 2008. V. 8. N 2. P. 369–387.
226. *Kruger K., Tegtmeier S., Rex M.* Long-term climatology of air mass transport through the Tropical Tropopause Layer (TTL) during NH winter // *Atmos. Chem. Phys.* 2008. V. 8. N 4. P. 813–823.
227. *Salby M.L.* Involvement of the Brewer–Dobson circulation in changes of stratospheric temperature and ozone // *Dyn. Atmos. and Ocean.* 2008. V. 44. N 3–4. P. 143–164.
228. *Mohankumar K., Pillai P.A.* Stratosphere-troposphere interaction associated with biennial oscillation of Indian summer monsoon // *J. Atmos. and Sol.-Terr. Phys.* 2008. V. 70. N 5. P. 764–773.

B.D. Belan. Tropospheric ozone. Mechanism and factors determining the ozone content in troposphere.

This review is devoted to estimations of the contents of ozone in troposphere and to the analysis of mechanisms and its determining. The factors participating during formation and a drain of ozone in troposphere are discussed. Questions of photochemical formation of ozone in clean conditions are considered and at photochemical smogs. Other photochemical sources of ozone. Formation of ozone at lightnings. Transport of ozone from a stratosphere in troposphere. An ionic cycle.