

К.Я. Кондратьев, В.А. Исидоров

Окислы азота как химически и оптически активные малые газовые компоненты тропосферы

*Центр экологической безопасности РАН/Нансеновский международный центр
окружающей среды и дистанционного зондирования, г. Санкт-Петербург
Санкт-Петербургский государственный университет*

Поступила в редакцию 6.06.2001 г.

Обсуждены полученные к настоящему времени результаты исследований пространственно-временной изменчивости содержания окислов азота в тропосфере и их роль как химически и оптически активных малых газовых компонентов атмосферы. Подчеркнута необходимость уделить в дальнейшем гораздо большее внимание системному подходу в планировании соответствующих наблюдений и осуществлении численного моделирования.

Введение

Присутствующие в атмосфере химически активные окислы азота NO_x являются такими малыми газовыми компонентами (МГК), которые могут играть критически важную роль в ограничении скорости образования тропосферных оксидантов и, таким образом, контролировать эффективность самоочищения тропосферы от разнообразных природных и антропогенных соединений, концентрации которых способны достигать токсических уровней. Окислы азота имеют, в частности, принципиально важное значение как фактор, определяющий способность тропосферы к образованию озона через посредство фотохимических реакций. Даже при концентрации порядка несколько трл^{-1} (по объему), которая типична для удаленных регионов тропиков Тихого океана, а также регионов Арктики и Антарктики, химически активные NO_x обуславливают скорость образования озона, которая в несколько раз превосходит скорость поступления озона из стратосферы.

Многоаспектная роль окислов азота в химии тропосферы определила большой интерес к изучению тех факторов, которые ответственны за формирование поля концентрации NO_x в тропосфере [2, 12, 14]. Сложность проблемы связана с тем, что характерное время реакций с участием NO_x варьирует в широких пределах – от минут до месяцев. Серьезным осложняющим обстоятельством является также многочисленность источников окислов азота, часть которых располагается вблизи земной поверхности (являясь, например, продуктами сжигания ископаемых топлив и биомассы, а также процессов нитрификации/денитрификации почв), тогда как другие существенные источники находятся в самой тропосфере (включая молниевые разряды; выбросы, обусловленные дозвуковыми самолетами; поступление NO_x из стратосферы; окисле-

ние восстановленных соединений азота). Все это обуславливает наличие сильной пространственно-временной изменчивости поля концентрации NO_x в тропосфере, зависящей от разнообразных факторов в диапазоне от влияния влажности почвы на микробную активность до условий развития кучевой облачности.

Значительный прогресс в понимании факторов, контролирующих поле концентрации NO_x в тропосфере, был достигнут за последние годы в результате осуществления ряда программ самолетных наблюдений, особенно в условиях удаленной (фоновой) тропосферы [16]. В этой связи Д. Брэдшоу и др. [6] сделали обзор результатов такого рода наблюдений, выполненных за последние полтора десятилетия и посвященных получению данных как об NO_x так и о многих других МГК, вступающих в реакцию с NO_x . Подобные наблюдения были осуществлены главным образом в ходе наблюдательных программ в рамках поддержанных НАСА Глобального тропосферного эксперимента (GTE) и Самолетного полевого наблюдательного эксперимента по изучению арктической стратосферы (AASE-I и II), а также программ STRATOZ-II и III изучения стратосферного озона и INSTAC-1 исследований в области химии стратосферы, выполненных преимущественно с участием специалистов и средств наблюдений из ряда европейских стран. Основные результаты, полученные в ходе осуществления перечисленных полевых наблюдательных экспериментов, могут быть охарактеризованы следующим образом.

1) В пределах большей части фоновой тропосферы уровень концентрации NO_x , определенный по данным наблюдений NO , оказался достаточно высоким для обеспечения значительного воздействия на протекающие в этой части тропосферы фотохимические процессы. Такого рода вывод в первую очередь относится к формированию поля концентрации тропосферного

озона. Именно поэтому среднее общее содержание тропосферного озона в несколько раз превышает уровень его поступления из стратосферы.

2) Устойчивой характеристикой поля концентрации NO в фоновой верхней тропосфере является ее превышение в три раза или более по сравнению с концентрацией NO на меньших высотах, что определяет образование O₃ в верхней тропосфере, но потерю озона на меньших высотах.

3) Наиболее значительным источником NO_x в верхней тропосфере являются молниевые разряды, но важный вклад вносит также конвективный перенос вверх от таких наземных источников NO_x, как сжигание ископаемых топлив и биомассы. Важным фактором поддержания уровня концентрации NO_x (особенно в верхней тропосфере) могут быть реакции с участием других соединений нечетного азота. Полученные оценки характеризуются, однако, значительным уровнем погрешностей (это относится, в частности, к вкладам молний и окисления NH₃).

1. Природные и антропогенные источники окислов азота

Сложность исследований источников поступления окислов азота в атмосферу определяется их многочисленностью и разнообразием. Компоненты семейства соединений нечетного азота, обозначаемые как NO_y (NO_y ≡ NO + NO₂ + NO₃ + N₂O₅ + пары азотной кислоты (HNO₃) + аэрозольные нитраты (NO_{3p}) + пероксиацетилнитрат (PAN) + другие органонитраты) играют важную роль в химии нижней тропосферы. Они не только регулируют процессы образования и разрушения тропосферного озона, NO и NO₂, но также влияют на содержание в тропосфере радикалов гидроксидов (OH) и гидроперекиси (HO₂). Через посредство контроля этих наиболее важных окислителей в атмосфере окислы азота NO_x (NO + NO₂) оказываются эффективно вовлеченными во многие протекающие в атмосфере химические реакции и, таким образом, отношение смеси NO_x определяет окислительную скорость удаления многих малых газовых компонентов.

Окислы азота NO_x непосредственно выбрасываются в атмосферу как NO в результате процессов сгорания, но быстро вступают в реакции с различными окислителями (O₃, HO₂, радикалы перекисей RO₂ и др.), приводящими к образованию NO₂. При наличии солнечной радиации происходит, однако, быстрая (в течение минут) регенерация NO в результате фотодиссоциации NO₂, а более медленные реакции, протекающие в течение промежутков времени от нескольких часов до нескольких суток, могут обуславливать окисление NO₂ до азотной кислоты (HNO₃) или PAN. Ночью могут происходить окисление NO₂ до NO₃ (через посредство O₃) или рекация с NO₃, приводящая к образованию N₂O₅ с последующим гидролизом на поверхности частиц аэрозоля, обуславливающим образование HNO₃.

Иная судьба характерна для менее химически активных резервуарных компонентов NO_y (PAN и

HNO₃). Что касается PAN, то он устойчив только при низкой температуре и почти нерастворим в воде и, таким образом, может переноситься в верхней тропосфере на большие расстояния при низкой температуре. Поступая в удаленные регионы, PAN подвергается термическому разложению до NO_x в оседающем воздухе. Хотя HNO₃ может реагировать с различными газами и частицами, образуя нитратсодержащий аэрозоль, она, с другой стороны, легко растворима в воде и адсорбируется на поверхности частиц. Благодаря высокой скорости осаждения HNO₃, она эффективно удаляется из атмосферы путем влажного и сухого осаждения при переносе на короткие расстояния.

Процесс удаления HNO₃ является главным механизмом стока NO_y в атмосфере. Значение эволюции HNO₃ определяется также процессом «фертилизации» N-дефицитных экосистем посредством осаждения HNO₃. NH₃ служит важным биогеном для роста растений, а также имеет важное значение как фактор кислотности облачной воды, осадков и атмосферного аэрозоля. Наиболее существенными источниками NH₃ являются распад экскрементов скота, испарение удобрений, сжигание биомассы и увядание растительности.

В связи с отсутствием достаточно надежных количественных оценок упомянутых процессов в период 1991–1995 гг. в Гарвардском Лесу (центральная часть штата Массачусетс, США) Б. Лефер и др. [16] выполнили ежечасные наблюдения отношений смеси HNO₃, NH₃, а также различных других МГК и аэрозоля, имея в виду: 1) получение репрезентативного массива данных; 2) выявление закономерностей суточного и годового хода HNO₃ и NH₃; 3) изучение зависимости отношений смеси рассматриваемых МГК от метеорологических условий (температура, скорость и направление ветра); 4) сравнение роли HNO₃ и других химически активных соединений азота в химических процессах в приземном слое атмосферы.

Поскольку в район Гарвардского Леса поступают как загрязненные (городские), так и чистые (из сельских регионов) воздушные массы, это обуславливает сильную изменчивость среднего дневного отношения смеси HNO₃, которая может повышаться в 4 раза при ветрах с юго-запада (достигая 2000 трил⁻¹ по объему), но значительно уменьшается в случае северо-западных ветров (около 500 трил⁻¹). Из данных о суточном ходе HNO₃ можно сделать вывод о наличии вовлечения HNO₃ в приземный слой сверху при разрушении ночной инверсии. Типичные значения отношения смеси газообразного HNO₃ варьируют в пределах 200–300 трил⁻¹ и характеризуются лишь слабым суточным ходом.

Наличие высокого уровня содержания сульфатов в атмосфере обуславливает подавление концентрации NH₃ ниже предсказываемой «точки компенсации» растительного покрова даже в периоды больших значений суммы отношений смеси NH₃ и NH₄⁺ (NH_x). Обусловленное сульфатным аэрозолем регулирование распределения компонентов NH_x зависит от температуры. При одинаковой концентрации SO₄²⁻ понижение тем-

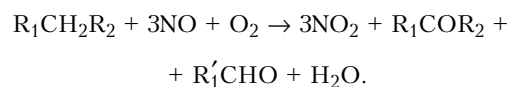
пературы сопровождается уменьшением NH_3/NH_x . В среднем, в околополуденное время HNO_3 составляет около 20% NO_y . Сумма концентраций компонентов NO_y (NO , NO_2 , HNO_3 и аэрозоль NO_3) достигает 60–80% NO_y , свидетельствуя о том, что в рассматриваемом преимущественно лесном районе PAN и другие органические нитраты составляют значительную часть NO_y .

Важную роль в фотохимии тропосферы играет окись азота (NO), особенно в связи с тем, что рост выброса NO (при наличии солнечного облучения и углеводородных соединений) обуславливает повышение концентрации тропосферного озона и других окисдантов фотохимического происхождения. В связи с тем, что согласно имеющимся оценкам до 75% бюджета окислов азота NO_x определяется выбросами окислов азота почвами, П. Ролле и др. [22] предприняли измерения биогенных выбросов окиси азота сельскохозяйственной почвой на участке выращивания пшеницы (*Zea mays*) в период с 15 мая по 9 июня 1995 г. Исследованный участок расположен в округе Вашингтон (близ г. Плимут, штат Сев. Каролина, США). Для измерений выбросов NO почвой использовалась система динамической проточной камеры.

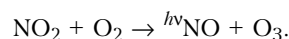
Период наблюдений характеризовался двумя особенностями: применением азотных удобрений в момент средней части этого периода и нетипичным изменением осадков. До применения удобрений средний поток NO составлял $(31,5 \pm 10,1) \text{ ngN}/(\text{m}^2 \cdot \text{c})$, а после внесения удобрений более чем удвоился $[(77 \pm 63,7) \text{ ngN}/(\text{m}^2 \cdot \text{c})]$. Изменение потока NO следовало за суточным ходом температуры почвы при максимуме (минимуме) выбросов, совпадающем с максимумом (минимумом) температуры. После внесения удобрений наблюдался экспоненциальный рост потока NO с повышением температуры почвы. Благодаря примененной фермером практике подповерхностной ирригации, изменение влагосодержания почвы было минимальным и поэтому не могла быть установлена связь между влагосодержанием и потоком NO . Анализ данных одновременных измерений выбросов NO_y , NO_2 и NO обнаружил, что выбросы NO и NO_2 составляют соответственно 86 и 8,7% по отношению к выбросам NO_y почвой. Данные наблюдений потока NO с применением методики замкнутой камеры на том же участке и в то же время не выявили статистически существенных расхождений результатов, полученных с использованием этих двух методик измерений потока NO .

Наличие в нижних слоях тропосферы достаточного количества окиси азота NO , служащей предшественником образования тропосферного озона, стимулирует возникновение эпизодов серьезного загрязнения нижней тропосферы. В настоящее время достаточно хорошо изучены источники выбросов NO в городских условиях, но крайне недостаточна аналогичная информация для сельских (фоновых) условий. Вообще говоря, рост концентрации приземного озона обусловлен фотохимическими реакциями между окислами азота и разнообразными углеводородными

соединениями природного и антропогенного происхождения [14]:



Итогом является реакция



Здесь R_1 и R_2 – алкильные группы, R'_1 определяет алкильную группу, содержащую на один атом углерода меньше, чем группа R_1 .

С использованием уникальной камеры, позволяющей изменять влажность, температуру и pH почвы, Б. Ормеци и др. [18] выполнили лабораторные исследования с целью анализа механических, химических и биологических факторов, контролирующих выбросы NO сельскохозяйственными почвами в нижние слои тропосферы. Анализ результатов измерений показал, что все исследуемые факторы (температура, влажность и pH) влияют на образование NO в почве через посредство различных биологических и химических процессов. Эти же факторы контролируют и перемещение NO из почвы в нижние слои тропосферы путем адвекции и диффузии NO через поры в почве. Поток NO возрастает с повышением температуры (за счет усиления микробной активности и химического образования NO), достигая максимальных значений при $\text{pH} < 5$ и > 8 .

В условиях кислых почв процессы хемоденитрификации обуславливают интенсивное образование NO . При более высоких температурах, чем исследованные ($> 50^\circ\text{C}$), биологическое образование NO прекращается и биологически обусловленные выбросы NO исчезают. Поток NO уменьшается как при очень высокой ($> 45\%$), так и при низкой ($< 1\%$) влажности почвы. Сравнение с данными полевых наблюдений показало, что лабораторное моделирование несколько завышает потоки NO . В дальнейшем важно было бы изучить влияние на формирование выбросов NO и таких факторов, как распределение частиц почвы по размерам и ее пористость, состав почвенной органики, микробная среда, наличие в почве жидкостей, помимо воды.

Выбросы окиси азота в атмосферу почвами в сельских районах могут вносить значительный вклад в бюджет окислов азота NO_x . Усилению подобных выбросов способствует внесение в почву азотных удобрений. Тэйлор и др. [24] обсудили результаты квазинепрерывной регистрации выбросов NO сельскохозяйственными полями, полученные с применением градиентной методики. При помощи хемилюминесцентного анализатора производились ежедневные измерения разности концентраций NO в воздухе и на высотах 0,6 и 1 м. Коэффициент турбулентного перемешивания определялся по данным измерений вертикального профиля скорости ветра (с использованием чашечного анемометра) и с учетом поправки на устойчивость атмосферы. Оценки погрешности расчета

потоков окисла азота привели к значениям меньше $0,5 \text{ ngN}/(\text{m}^2 \cdot \text{c})$.

Анализ данных наблюдений потока NO от оголенной поверхности почвы в Элоре (Канада) в период с января по июнь 1995 г. (общее число ежечасных значений составило 1833) показал, что до внесения азотных удобрений потоки NO были незначительными, но после внесения удобрений возросли до $> 10 \text{ ngN}/(\text{m}^2 \cdot \text{c})$.

Окислы азота NO и NO_2 являются важными компонентами химии тропосферы, от которых зависят кислотность осадков и концентрация в атмосфере таких существенных окислителей, как OH и O_3 . В результате реакции NO с O_3 образуется NO_2 , которая, в свою очередь, может подвергаться фотолизу с последующим образованием NO . Наиболее важными источниками содержащихся в тропосфере NO_x служат сжигание ископаемых топлив и биомассы, молниевые разряды, окисление аммония, микробные процессы в почве и поступление из стратосферы.

В глобальных выбросах NO_x , достигающих примерно $50 \text{ TgN}/\text{год}$, на долю сжигания ископаемых топлив и биомассы приходится, соответственно, около 20 и $10 \text{ TgN}/\text{год}$. Значителен и вклад выбросов NO почвами, характеризующийся сильной зависимостью от специфики экосистем [при среднем значении $12,6 \text{ ngN}/(\text{m}^2 \cdot \text{c})$ значения выбросов варьируют в пределах $0,1\text{--}231 \text{ ngN}/(\text{m}^2 \cdot \text{год})$]. До сих пор имеются лишь крайне фрагментарные данные для регионов лесов умеренных широт, где уровень выбросов, как правило, очень низок [$< 0,2 \text{ kgN}/(\text{га} \cdot \text{год})$], за исключением лесов, на которые осаждается значительное количество азота, где уровень выбросов увеличивается до $1,1\text{--}5 \text{ kgN}/(\text{га} \cdot \text{год})$.

К. Пилегаард и др. [20] изучили выбросы NO под пологом леса норвежской ели в Дании, где наблюдается умеренный уровень осаждения N , по данным измерений потока NO в динамических камерах в апреле и в сентябре 1995 г. Одновременно измерялись потоки CO_2 и NO_2 , влажность почвы внутри и вне камер, температура почвы на поверхности и на глубине 10 м , температура воздуха.

Обработка результатов наблюдений показала, что выбросы NO в апреле были низкими ($< 0,3 \text{ ngN}/\text{m}^2 \cdot \text{c}$), но значительно возросли в сентябре [среднее значение $21 \text{ ngN}/(\text{см}^2 \cdot \text{c})$ при диапазоне изменчивости $0\text{--}82 \text{ ngN}/(\text{m}^2 \cdot \text{c})$]. В апреле температура поверхности почвы была ниже 6°C , а относительная влажность почвы – высокой (26%). В сентябре температура поверхности повысилась до 16°C , но влажность почвы была значительно меньше (14%). Наблюдалась высокая корреляция между выбросами CO_2 и NO . Потоки NO_2 оказались малыми и не связанными с NO .

Изменчивость выбросов NO была низкой в пределах данного участка, но сильно различалась для различных участков. Примерно половину изменчивости потока NO в сентябре можно объяснить совместным влиянием влажности почвы, расстояния до стволов деревьев и мха. Не обнаружилось, однако, замет-

ной зависимости выбросов NO от температуры почвы на поверхности или в глубине.

Для понимания причин изменчивости выбросов важно учесть влияние таких факторов, как отношение концентрации C/N в почве. Оценки суммарных выбросов NO за год дали значение, равное $3,15 \text{ kgN}/(\text{га} \cdot \text{год})$, которое соответствует значениям, полученным ранее в лесах Центральной Европы, подвергавшихся осаждениям азота.

К числу главных источников окислов азота NO_x принадлежат: сжигание ископаемых топлив и биомассы, газообразные выбросы почвами, поступление из стратосферы и за счет самолетных выбросов, а также молниевые разряды. Наиболее неопределенными остаются до сих пор оценки вклада молниевых разрядов в бюджет NO_x . Согласно имеющимся данным глобальный вклад составляет $2\text{--}200 \text{ TgN}/\text{год}$, хотя более реалистичны оценки в пределах $2\text{--}10 \text{ TgN}/\text{год}$. Осуществление трехмерного численного моделирования поля NO_x с учетом молниевых разрядов требует информации о геофизическом (помесячном) распределении вспышек молний, количестве образующихся NO_x в расчете на одну молнию и вертикальном распределении NO_x .

В связи с этим К. Пикеринг и др. [19] предложили методику параметризации вертикального профиля концентрации NO_x , которая может быть использована в трехмерных моделях (согласно некоторым расчетным данным, исходящим из задания глобального уровня образования NO_x за счет молний, равного $5 \text{ TgN}/\text{год}$, молниевые разряды вносят главный вклад в бюджет NO_x в верхней тропосфере на всех широтах).

В работе [19] обоснованы типичные «молниевые» вертикальные профили NO_x для континентов в средних широтах и в тропиках, а также для тропической морской тропосферы с использованием параметризации частоты молниевых разрядов и их типов, локализации молний и образования NO_x применительно к масштабам переноса трассеров в системах грозовых облаков. Предложенная параметризация позволяет рассчитать перечисленные характеристики с использованием переменных, предвычисляемых на основе разработанной в Годдардовском центре космических полетов модели GCE ансамбля кучевых облаков.

По данным о предвычисленном поле ветра К. Пикеринг и др. [19] получили сведения о перераспределении «молниевых» NO_x в течение шторма. Рассчитанные значения частоты вспышек и отношения смеси NO_x вполне удовлетворительно согласуются с данными наблюдений. Для каждого шторма могут быть вычислены вертикальные профили NO_x с учетом происшедших в облаках молниевых разрядов. Полученные для различных регионов результаты отображают наличие максимума NO_x в верхней тропосфере, расположенного, как правило, на расстоянии $2\text{--}4 \text{ км}$ от тропопаузы. Нисходящие воздушные потоки оказываются наиболее мощными в средних широтах континентов, о чем свидетельствует интенсивное образование «молниевых» NO_x (до 23% всего количества) в нижнем километровом слое.

Для систем тропических штормов, особенно расположенных над океаном, характерны большая частота межоблачных вспышек молний и более слабые нисходящие потоки. Поэтому в пограничном слое атмосферы после шторма в таких условиях остается лишь небольшое количество NO_x . Хотя существенная часть NO_x образуется в результате межоблачных разрядов в нижнем 6-км слое атмосферы, в конце шторма большая часть NO_x (55–75%) оказывается сосредоточенной в верхней тропосфере (выше 8 км), что соответствует данным наблюдений. Поскольку время жизни «молниевых» NO_x в верхней тропосфере составляет несколько суток, это означает возможность интенсивного фотохимического образования озона в зоне за регионом мощного шторма. Показано, что предположенный учет типичных вертикальных профилей NO_x имеет важное значение для обеспечения надежности оценки образования NO_x и O_3 в верхней тропосфере. Проанализированы некоторые возможные погрешности обсужденной параметризации.

На юге Германии в июле 1996 г. был осуществлен полевой эксперимент LINOX, главная задача которого состояла в изучении структуры грозových облаков с использованием данных наземных радиолокационных и спутниковых наблюдений, а также в функционировании наземной сети регистрации молниевых разрядов и в самолетных наблюдениях химического состава атмосферы с применением аппаратуры, установленной на реактивном самолете, который проникал в зону наковален грозových облаков.

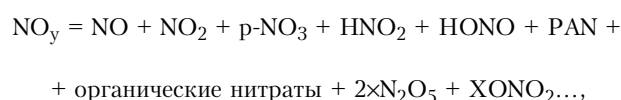
Выполненный Х. Хёллером и др. [11] анализ результатов наблюдений показал, что повышенная концентрация окислов азота (по сравнению с окружающей атмосферой) наблюдается в наковальнях грозových облаков, а также в меньших по размерам кучевогрозových облаках, а концентрация CO_2 убывает внутри облаков. Отношение смеси NO_x в наковальнях составляло, как правило, $1\text{--}4 \text{ млрд}^{-1}$ (по объему). В узких каналах разрядов, возникающих при вспышках молний, а также вблизи границ грозových облаков доминировал вклад концентрации NO в суммарную концентрацию NO_x , что было обусловлено, по-видимому, ростом скорости фотолиза NO_2 в этих областях.

Для различения NO_x , производимых молниями и поступающих из пограничного слоя атмосферы, использовались данные измерений концентрации CO_2 как трассера воздушных масс. На примере данных, относящихся к наковальне мощного грозového облака, наблюдавшегося 23 июля 1996 г., в работе [11] показано, что количество окислов азота, образующихся в результате молниевых разрядов, было сравнимо с количеством NO_x , поступающих из пограничного слоя атмосферы, но на более поздней стадии развития облака количество молниевых NO_x оказалось более значительным.

Основные особенности пространственного распределения NO_x в пределах шлейфа наковальни достаточно хорошо воспроизводит численное моделирование с использованием простой двухмерной модели адвекции и диффузии «молниевых» окислов азота.

Некоторые наблюдавшиеся максимумы (пики) концентрации NO_x можно объяснить условиями наблюдений молниевых вспышек в непосредственной близости от траектории самолета. Авторы [11] подчеркнули, однако, что рассмотренные результаты нельзя считать репрезентативными для других гроз, особенно в иных географических условиях. Необходимы поэтому дальнейшие наблюдения. Особого внимания требуют исследования вклада межоблачных молниевых разрядов в бюджет NO_x .

А. Джонс и др. [10] обсудили результаты исследований содержания NO_y в тропосфере высоких широт, имея в виду важность окисленных соединений азота для химии незагрязненной атмосферы и интерпретации данных о содержании нитратов в ледяных ядрах. Как уже отмечалось, по определению:



где X – атом галогена. Основной целью изучения химии семейства NO_y является выявление роли NO_x ($\text{NO} + \text{NO}_2$) в формировании окислительной способности тропосферы, влияющей на образование тропосферного озона и реакции с участием радикала гидроксила OH .

Ввиду множества источников окислов азота NO_x и их короткого времени жизни пространственное распределение концентрации NO_x оказывается сильно неоднородным, что определяет необходимость многочисленных измерений для обеспечения адекватности данных о глобальном распределении NO_x . Поскольку важное значение, в этом контексте, имеют данные измерений всех компонентов NO_y , летом 1997 г. на германской антарктической станции в Ноймайере (Neu-mayer: $70^\circ 39'$ ю.ш., $8^\circ 15'$ з.д.) были выполнены одно-временные измерения концентрации NO_y , а также NO , HNO_3 , $p\text{-NO}_3$, метил- и этилнитратов (CH_3ONO_2 и $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONO}_2$) [10]. Помимо этого, измерялась скорость фотолиза NO_2 .

Хотя ранее предполагалось, что доминирующим компонентом NO_y в Антарктике являются неорганические нитраты, обсуждаемые данные наблюдений, полученные на береговой станции, не подтверждают подобного предположения. Концентрация метилнитрата оказалась более высокой по сравнению с концентрацией неорганического нитрата (средние значения отношения смеси составили для CH_3ONO_2 и HNO_3 соответственно 38 и 5 трил^{-1}). Ранее предполагалось также, что некоторые алкилнитраты могут иметь морское происхождение. Если такого рода предположение справедливо, то отсюда следует вывод, что океаны являются источником NO_y для антарктической тропосферы и это означает необходимость оценки вклада тропосферных органических нитратов в формирование концентрации нитратов в ледяных ядрах.

Важным источником информации об окислах азота являются данные об их изотопном составе. В частности, пять изотопных разновидностей закиси

азота N_2O представляют наибольший интерес [21]: характеризующийся самой высокой концентрацией изотопмер $^{14}N^{14}N^{16}O$ и редкие изотопмеры $^{14}N^{15}N^{16}O$, $^{15}N^{14}N^{16}O$, $^{14}N^{14}N^{17}O$ и $^{14}N^{14}N^{18}O$. При этом современные средства масспектрометрии не позволяют пока что различать две изотопные разновидности, содержащие ^{15}N . Относительно двух редких соединений кислорода предполагалось наличие между ними не зависящей от массы взаимосвязанности, но недавний анализ проб тропосферного воздуха показал, что в них имело место небольшое (и не зависящее от массы) обогащение изотопом ^{17}O . Обычно изотопный состав малых газовых компонентов характеризуют выраженной в промилле величиной $\delta = [(R_{\text{samp}}/R_{\text{std}}) - 1] \cdot 1000$, где R_{samp} (R_{std}) – отношение концентраций более тяжелого и более легкого изотопов для исследуемого образца (samp) и стандарта (std).

Как правило, изотопный анализ N_2O осуществлялся посредством изучения продуктов его разложения, и поэтому изотопными стандартами для N_2O служили либо атмосферный N_2 (для ^{15}N), либо атмосферный O_2 или стандартный образец океанской воды (для изотопов кислорода). Современная аппаратура позволяет, однако, отделять N_2O от CO_2 и непосредственно измерять изотопный состав N_2O (с использованием соответствующего стандарта). Закись азота представляет собой МГК, образующийся в результате реакций в среде почвенных микробов с участием как восстановленных (NH_3), так и окисленных (NO_3) форм соединений азота. Часть образовавшегося N_2O попадает в тропосферу, где она оказывается химически инертной, и, достигая стратосферы, подвергается фотолизу под воздействием солнечной УФ-радиации (это составляет 90% потерь N_2O) и окислению возбужденными атомами кислорода (10%), а иногда частично возвращается в тропосферу (благодаря процессам обмена между стратосферой и тропосферой). Часть N_2O , разрушенного посредством реакции с $O(^1D)$, является главным источником NO , играющим важную роль в каталитическом цикле стратосферного озона.

Современная концентрация N_2O составляет около 313 млрд^{-1} (по объему) и возрастает со временем со скоростью, равной примерно 0,25% в год. Приблизительное время жизни закиси азота в атмосфере равно 120 годам. Сравнительно высокий уровень концентрации закиси азота, его возрастание со временем и оптическая активность N_2O в ИК-диапазоне длин волн определили попадание N_2O в число зафиксированных в Протоколе Киото шести наиболее существенных парниковых газов. Несмотря на это, глобальный бюджет закиси азота остается мало изученным. Согласно имеющимся данным уровень различных природно обусловленных компонентов бюджета N_2O составляет 1–5 ТгN/год (Мировой океан), 3,3–9,7 ТгN/год (почвы в тропиках и умеренных широтах). Оценки суммарного вклада антропогенных источников N_2O варьируют в пределах 3,7–7,7 ТгN/год. Существенным источником информации для уточнения этих оценок

могут служить упомянутые данные изотопных измерений, позволяющие разделить и оценить вклады различных источников закиси азота. Важное значение при анализе изотопных данных имеет учет фотолитической фракционирования изотопов, требующий дальнейших исследований.

2. Преобразования (стоки) окислов азота

Как уже отмечалось выше, преобразования окислов азота в тропосфере и стратосфере очень разнообразны [1, 2, 14]. Один из важных аспектов этой проблемы связан с формированием поля приземной концентрации озона (ПКО). Особую остроту приобрело повышение ПКО летом в густо населенных промышленных регионах, несмотря на меры по снижению уровня загрязнений атмосферы. Интенсивность образования озона в тропосфере зависит от уровней концентрации таких его предшественников, как окислы азота NO_x ($= NO + NO_2$) и летучие органические соединения (VOC). Сложность процесса образования озона выражается в необходимости учета таких факторов динамики атмосферы, как адвекция, турбулентная диффузия, сухое осаждение. Существенное влияние оказывают, кроме того, температура, влажность воздуха и инсоляция (последняя определяет величину скорости фотолиза). Ситуацию еще более осложняет сильная пространственно-временная изменчивость антропогенных и биогенных выбросов предшественников озона. Все это вместе обуславливает большие (и пока непреодоленные) трудности численного моделирования (и, следовательно, понимания) изменчивости поля ПКО.

В связи с этим было предложено использовать сведения об NO_y как индикаторе чувствительности ПКО к выбросам предшественников озона. Б. Фогель и др. [25] предприняли численное моделирование связи между O_3 и NO_y в условиях загрязненного пограничного слоя атмосферы с использованием различных методов численного моделирования. С целью оценки чувствительности переходного уровня концентрации NO_y , разделяющего режимы, которые соответствуют низкому и высокому уровням концентрации NO_x , к изменениям выбросов и условиям окружающей среды применена боксовая модель. Расчеты показали, что подобный переходный уровень концентрации зависит от интенсивности выбросов углеводородных соединений и NO_x , а также от таких факторов, как инсоляция, температура воздуха и содержание водяного пара. Возрастание выбросов углеводородных соединений, содержания водяного пара, инсоляции и температуры влечет за собой повышение переходного уровня концентрации NO_y .

Численное моделирование с использованием одномерной модели, в которой учтены вертикальное перемешивание и сухое осаждение, привело к выводу, что следствием усиления сухого осаждения является снижение переходного уровня концентрации NO_y .

Применение трехмерной негидростатической модели позволило получить оценки чувствительности воздействий выбросов на ПКО к влиянию переноса в атмосфере. В этом случае для ослабления рассеяния расчетных значений соотношения O_3-NO_y было осуществлено сглаживание. Расчеты показали, что в юго-западной части Германии положение переходного уровня позволяет выявить такие районы, где уменьшение концентрации NO_x ведет к наиболее интенсивному спаду ПКО.

В согласии с выводами «боксовых» расчетов положение переходного уровня существенно зависит от уровней выбросов и условий окружающей среды. Применение процедуры нормирования для анализа результатов численного моделирования и данных наблюдений показало, в частности, что в условиях высокой концентрации NO_x возникают большие различия вычисленных значений ПКО при учете и без учета влияния адвекции. Оказалось также, что результаты, полученные с применением трехмерной модели, характеризуются более слабой чувствительностью ПКО к изменениям уровня выбросов NO_x , чем при рассмотрении только химических процессов. Б. Фогель и др. [25] показали, что меры по снижению выбросов NO_x (с целью снижения ПКО) оказываются эффективными лишь при уменьшении выбросов более чем на 50%. Снижение выбросов NO_x более эффективно, чем VOC.

Наряду с проблемой приземной концентрации озона большое внимание привлекает антропогенно обусловленный рост содержания озона в тропосфере, который может проявить свое влияние как парниковый газ, а также агент, опасно влияющий на человека и растения, что диктует необходимость изучения факторов, определяющих изменчивость тропосферного озона (ТО). К числу подобных факторов принадлежат: фотохимическое образование и разрушение озона, перенос в тропосфере, обмен между стратосферой и тропосферой, осаждение на подстилающую поверхность. Антропогенный рост содержания ТО обусловлен главным образом выбросами в атмосферу газов-предшественников ТО, в частности углеводородных соединений, обладающих достаточно большим временем жизни.

В этой связи, в рамках программы TOR исследований ТО, И. Феннето и др. [9] выполнили измерения концентрации O_3 , NMHC, PAN и NO_x на станции Порсподер (на северо-западе Франции) в период 1992–1995 гг. и обсудили результаты наблюдений за период с апреля 1992 по декабрь 1994 г. Для характеристики происхождения воздушных масс, поступающих с Сев. Атлантики в район станции Порсподер, были сделаны расчеты обратных траекторий воздушных масс на уровне 950 гПа за 5 сут. В зависимости от их происхождения рассмотрены три типа воздушных масс, поступающих из регионов северных и южных широт Сев. Атлантики, а также с континента Сев. Америки.

Полученные в работе [9] результаты свидетельствуют о том, что высокоширотная тропосфера над

океаном подвержена сильному влиянию выбросов на континентах, порождающему изменения в тропосфере средних широт в результате поступления полярных воздушных масс. Расчеты выявили происходящее в Арктике существенное накопление антропогенных соединений, которое может быть причиной высокого уровня концентрации оксидантов весной. Изучено также влияние выбросов в Сев. Америке на состав воздуха у европейского побережья, которое оказалось наиболее сильным весной. В течение всего года наблюдался дальний перенос долгоживущих компонентов, но зимой зарегистрированы также случаи переноса таких химически активных соединений, как этан. Важную роль как факторы распределения загрязняющих компонентов над Сев. Атлантикой играют метеорологические условия и локальные фотохимические процессы.

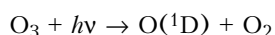
Понимание процессов, ответственных за формирование окислительной способности атмосферы, и, в частности, вклада таких короткоживущих свободных радикалов, как гидроксил (ОН), атомарный хлор (Cl) и нитрат (NO_3), имеет критически важное значение для оценки времени жизни и роли как парниковых, так и озоноразрушающих газов, в том числе метана и метилхлороформа. Многие важные малые газовые компоненты (подобные углеводородным и углегидрогалогенным соединениям, окиси углерода, диметилсульфиду и др.) удаляются из атмосферы преимущественно путем реакций с гидроксидом. В условиях загрязненных воздушных масс могут быть существенными процессы окисления с участием Cl и NO_3 .

О. Вингентер и др. [27] рассмотрели результаты химического анализа 1419 проб воздуха, взятых над океанами южного полушария при осуществлении полевого наблюдательного эксперимента ACE-1, направленного на изучение процессов образования атмосферного аэрозоля. Из упомянутых проб 700 относятся к морскому пограничному слою атмосферы (МПСА), 300 взяты в свободной тропосфере (FT), а остальные – в пределах так называемого Буферного слоя (BuL), находящегося между МПСА и FT.

Анализ проб показал, что наблюдался спад концентраций тетрахлорэтана, этана, этина и пропана на протяжении 24 сут интенсивной фазы полевого эксперимента, начавшегося 18 ноября 1995 г. Подобный спад согласуется с имеющимися данными по годовому ходу концентрации гидроксила и сезонному спаду масштабов сжигания биомассы. Изменение концентрации упомянутых МГК можно описать простой эмпирической моделью, если принять значения счетной концентрации $[OH] = (6,1 \pm 0,3) \cdot 10^5 \text{ см}^{-3}$ и $[Cl] = (720 \pm 100) \text{ см}^{-3}$. Характерное время обмена между МПСА и FT составило (14 ± 2) сут и $49 + 40 / -13$ сут между МПСА в районе измерений и МПСА, расположенным севернее.

Являясь главным первичным окислителем в тропосфере, гидроксил ОН в значительной степени ответствен за удаление многих антропогенных загрязняющих, а также значительного числа биогенных

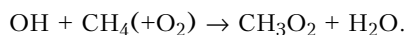
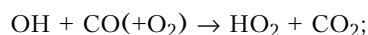
компонентов из атмосферы. Гидроксил образуется главным образом путем фотолиза озона на длинах волн меньше 330 нм по реакциям:



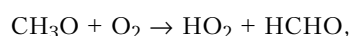
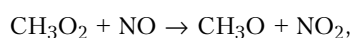
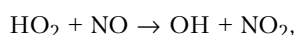
и



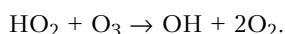
В условиях чистой атмосферы главными реакциями, ответственными за потери OH, являются следующие:



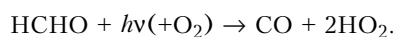
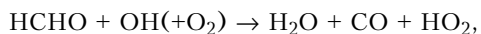
При наличии NO_x протекают реакции:



а также возможна реакция



В загрязненной атмосфере гидроксил может вступать в аналогичные реакции с участием разнообразных неметановых углеводородных соединений (НМНС). Так как OH и HO_2 характеризуются очень коротким временем жизни (соответственно 1 и 150 с), то может происходить их быстрая взаимная трансформация. Важным промежуточным звеном между OH и HO_2 служит формальдегид (НСНО):



Н. Карлслю и др. [7, 8] предложили описывающую упомянутые и другие процессы боксовую модель для воспроизведения химических процессов в морском пограничном слое атмосферы в районе Массе Head – удаленном пункте на западном побережье Ирландии. Главной целью модели, на которую наложены определяемые данными наблюдений НМНС ограничения, было воспроизведение наблюдаемых концентраций радикалов гидроксила (OH) и гидроперекиси (HO_2), а также суммы концентраций радикалов $\Sigma([HO_2] + [RO_2])$, где RO_2 определяет сумму концентраций всех радикалов органических перекисей, а R – алкильная, ацильная или арильная группы.

В работе [7] детально описана конструкция модели и обсуждены результаты сравнений данных численного моделирования и наблюдений на обсерватории Массе Head в июле–августе 1996 г. (полевой эксперимент EASE-96). Сравнения, сделанные с использованием ограниченного объема данных по OH, выявили завышенность рассчитанных концентраций OH и HO_2 около 40%, но эти расхождения находятся в пределах погрешностей модели ($\pm 31\%$ на уровне 2σ для OH и $\pm 75\%$, 2σ в случае HO_2). В случае HO_2 возникают ситуации как согласия, так и расхождения с данными наблюдений.

Одним из важных продуктов фотохимического окисления углеводородных соединений, образующихся в атмосфере в присутствии окислов азота NO_x , является пероксиацетилнитрат PAN ($CH_3C(O)OONO_2$), который был впервые обнаружен в пограничном слое атмосферы (ПСА) Лос-Анджелеса в начале 1950-х гг. Одна из важных функций PAN в химии тропосферы состоит в том, что он выступает как резервуар NO_x . Поскольку PAN характеризуется высокой устойчивостью при низкой температуре, он способен обеспечивать дальний перенос NO_x в органической форме из средней в верхнюю тропосферу и в удаленные регионы. Напротив, в условиях теплого ПСА происходит термический распад PAN с образованием NO_x .

Сильная пространственно-временная изменчивость концентрации PAN стимулировала интерес к наземным измерениям его концентрации как в чистой (фоновой), так и в загрязненной атмосфере, тем более, что PAN и его гомологи могут служить превосходными индикаторами фотохимической активности и, в частности, фотохимических процессов образования тропосферного озона. Наблюдения в «фоновых» регионах показали, например, что накопление PAN связано с фотохимическими процессами формирования весеннего максимума содержания тропосферного озона.

Осуществление одновременных измерений концентрации PAN, пероксипропионилнитрата PPN ($CH_3CH_2C(O)OONO_2$) и пероксиметакрилнитрата MPAN ($CH_2 = C(CH_3)C(O)OONO_2$) позволило оценить вклады антропогенных и биогенных углеводородных соединений в атмосферу в фотохимическое образование приземного озона в восточном регионе США [23]. Разработка и применение глобальных численных моделей переноса с учетом химических реакций (GCTM) открыли возможности расчета глобальных распределений NO_x и PAN и оценки их вклада в протекание химических реакций в тропосфере.

В связи с необходимостью получения более надежной и полной информации о PAN при уровне его концентрации порядка триллионных долей по объему (трил^{-1}) в работе [23] предложена методика, основанная на комбинированном применении газовой-хроматографической и масс-спектрометрической методик (с использованием отрицательных ионов, созданных химической ионизацией). Применение подобной методики (обозначаемой как GC/NICI MS) обеспечило измерение отношения смеси PAN при пороге обнаружения, равном $(15 \pm 4) \text{ трил}^{-1}$ (отношение сигнала к шуму составляет 3). Относительная и абсолютная погрешности измерений равны ± 20 и $\pm 15\%$ соответственно. Вполне успешными оказались также измерения концентрации PPN и MPAN.

Одним из существенных стоков окислов азота является их химически активное усвоение на частицах углеводородной сажи. Главными источниками антропогенной сажи, наблюдаемой в атмосфере (особенно в регионах больших городов и вдоль летных коридоров), являются сжигание ископаемых топлив и биомассы. Присутствующие в атмосфере частицы сажи оказывают существенное воздействие на ход многих

химических реакций в атмосфере, которые оказываются медленными или совсем не протекают в газовой фазе. Одной из подобных реакций является реакция двуокиси азота NO_2 с сажей, имеющая важное значение для химии атмосферы. Так, например, один из возможных механизмов разрушения озона в нижней стратосфере средних широт связан с трансформацией NO_2 в NO на поверхности частиц сажи. Свидетельством другой возможной реакции на поверхности частиц сажи является наличие антикорреляции между концентрациями NO_2 и HONO в тропосфере.

Изучению взаимодействия NO_2 с частицами сажи были посвящены многие лабораторные исследования, которые привели, в частности, к выводу относительно образования HONO в результате подобного взаимодействия. Ч. Лонгфеллоу и др. [17] выполнили новое лабораторное моделирование взаимодействия NO_2 с различными частицами сажи, произведенными в лаборатории. Полученные результаты указывают на образование HONO при взаимодействии NO_2 с метановыми, пропановыми, гексановыми и керосиновыми частицами сажи. Сажа, образованная из углеводородных соединений, действует как катализатор реакции NO_2 с H_2O , ведущей к образованию HONO . Однако коэффициенты усвоения NO_2 частицами сажи, полученные в лаборатории, не могут распространяться на реальные атмосферные условия без дополнительных исследований, подтверждающих такого рода возможности.

Значительным стоком окислов азота являются процессы их осаждения на подстилающую поверхность. При этом общепризнанно, что высокий уровень осаждения соединений азота из атмосферы во многих регионах Европы и Сев. Америки является причиной насыщения лесных экосистем азотом (под насыщением понимается такая ситуация, когда поступление азота превосходит способность растений и почвенных микробов аккумулировать N). Сопровождающие подобную ситуацию явления включают усиление нитратного (NO_3) выщелачивания, закисление почв и вымирание лесов, которые относятся к числу серьезных экологических опасностей.

В рамках поддержанного Европейским Союзом проекта NITREX (эксперимента по изучению последствий насыщения азотом) были предприняты исследования насыщения азотом восьми европейских лесных экосистем и обратимости этого процесса, имея также в виду оценку влияния уровня осаждения N на круговорот N и эффективность мер по ограничению нежелательных воздействий.

К. Купманс и Д. Ван Дам [15] показали, что в условиях Голландии большая часть лесных экосистем характеризуется насыщением N в результате повышения осаждения N в течение четырех последних десятилетий. Для анализа последствий искусственного уменьшения поступления N был осуществлен полевой эксперимент на двух участках под покровом леса с высоким [37 кг $\text{N}/(\text{га}\cdot\text{год})$] и искусственно ослабленным [6 кг $\text{N}/(\text{га}\cdot\text{год})$] уровнями осаждения азота. Для интерпретации результатов наблюдений разрабо-

тана имитационная модель N1CCSE биохимической динамики лесных экосистем.

В работе [15] обсуждены калибровка и применение этой модели с использованием биохимических данных для насыщенного N дугласова пихтового леса в центральной части страны ($52^\circ 13'$ с.ш.; $5^\circ 39'$ в.д.), а также данных об изотопах ^{15}N как трассера. Главной целью полевого эксперимента и численного моделирования был анализ как последствий упомянутого искусственного уменьшения поступления азота в лесную экосистему, так и высокого уровня осаждений в течение четырехлетнего периода.

С помощью откалиброванной модели удалось успешно воспроизвести быструю реакцию химического состава почвенной воды на снижение уровня осаждения N и сигнал трассера ^{15}N в почвенной воде на глубине 90 см. Использование версии модели, откалиброванной на условия низкого уровня осаждения N , для расчета трендов в условиях высокого уровня осаждения дало лишь частично успешные результаты. Анализ чувствительности модели показал, что влияние изменений поступления N очень чувствительно к параметрам почвенной микробной среды. Снижение поступления N в условиях насыщенной азотом лесной почвы привело к более чем пропорциональному уменьшению потерь за счет выщелачивания N из почвы. Связанная с N минерализация почвы не изменилась в результате продолжавшегося четыре года искусственного изменения режима поступления N , но нитрификация уменьшилась примерно на одну треть по сравнению с нитрификацией на участке с высоким уровнем осаждения N .

Заключение

Усиливающиеся антропогенные воздействия и постоянно проявляющееся биогенное влияние на содержание в атмосфере многочисленных малых химических и оптически активных компонентов атмосферы порождают изменения химического состава атмосферы, последствия которых могут проявляться в различных масштабах – от локальных до глобальных [1–6, 12–14]. Особое место занимают в этой связи окислы азота, закономерности пространственно-временной изменчивости которых изучены явно недостаточно. Это относится как к данным наблюдений, так и к результатам численного моделирования. Следует, например, отметить большой прогресс в разработке и применении методов дистанционного зондирования МГК (включая окислы азота) в рамках Программы EOS [26]. Однако при всем разнообразии комплекса аппаратуры ДЗ, установленной на спутниках EOS, остается нерешенной проблема системного подхода к изучению МГК, основанного на использовании проблемно-ориентированного подхода к планированию наблюдений, который опирается на комплексное использование различных средств наблюдений (наземных, самолетных, аэростатных, спутниковых) и получение достаточно полной информации, требуемой для решения тех или иных задач. То же

самое относится и к системности численного моделирования. За последние годы достигнут заметный успех в исследованиях глобального круговорота углерода [2, 5], но что касается проблемы круговорота азота, то в этом направлении сделаны лишь первые шаги. Именно системные исследования круговорота, а также связанных с этим МГК и соответствующих процессов) должны стать главной целью последующих разработок.

1. Григорьев А.А., Кондратьев К.Я. Экологические катастрофы. СПб.: СПб. НЦ РАН, 2001. 688 с.
2. Кондратьев К.Я. Геодинамика и экополитика. Т. 1. Глобальные проблемы. СПб.: СПб. НЦ РАН, 1999. 1036 с.
3. Кондратьев К.Я. Глобальные изменения природы и общества на рубеже двух тысячелетий // Изв. РГО. 2000. Т. 132. Вып. 5. С. 1–17.
4. Кондратьев К.Я., Сун В., Балюнас С., Демирчан К.С., Исоо Ш.В., Постметтер Э.С. Численное моделирование влияния антропогенных выбросов CO₂ на климат: нерешенные проблемы // Изв. РГО. 2001. Т. 133. Вып. 2. С. 1–19.
5. Кондратьев К.Я., Демирчан К.С. Глобальный климат и Протокол Киото // Вестн. РАН. 2001. № 11. (в печати).
6. Bradshaw J., Davis D., Grodzinsky G., Smyth S., Newell R., Sandholm S., Lin S. Observed Distribution of nitrogen oxides in the remote free troposphere from the NASA Global Tropospheric Experiment programs // Rev. Geophys. 2000. V. 38. № 1. P. 61–116.
7. Carlslow N., Greasey D.J., Heard D.E., Lewis A.C., McQuaid J.B., Pilling M.S. Modeling OH, HO₂ and RO₂ radicals in the marine boundary layer. 1. Model construction and comparison with field measurement // J. Geophys. Res. D. 1999. V. 104. № 23. P. 30241–30255.
8. Carlslow N., Jacobs P.J., Pilling M.J. Modeling OH, HO₂ and RO₂ radicals in the marine boundary layer. 2. Mechanism reduction and uncertainty analysis // J. Geophys. Res. D. 1999. V. 104. № 23. P. 30257–30275.
9. Fennteteaux I., Colin P., Etienne A., Boudries H., Dutor A.L., Perros P.E., Toupance G. Influence of continental sources on oceanic air composition at the eastern edge of the North Atlantic ocean, TOR 1992–1995 // J. Atmos. Chem. 1999. V. 32. № 2. P. 233–280.
10. Jones A.E., Weller R., Minikin A., Wolff E.W., Sturges W.T., McIntyre H.P., Leonard S.R., Schrems O., Bauguutte S. Oxidized nitrogen chemistry and speciation in the Antarctic troposphere // J. Geophys. Res. D. 1999. V. 104. № 17. P. 21355–21366.
11. Höller F., Finke U., Huntrieser H., Hagen M., Feigli C. Lightning-produced NO_x (LINOX): Experimental design and case study results // J. Geophys. Res. D. 1999. V. 104. № 11. P. 13911–13922.
12. Kondratyev K.Ya. Multidimensional Global Change // Wiley/PRAXIS. Chichester, U.K. 1998. 761 p.
13. Kondratyev K.Ya. Climatic Effects of Aerosols and Clouds // Springer/PRAXIS, Chichester, U.K. 1999. 264 p.
14. Kondratyev K.Ya., Varotsos C.A. Atmospheric Ozone Variability: Implications for Climate Change, Human Health, and Ecosystems // Springer/PRAXIS. Chichester, U.K. 2000. 617 p.
15. Koopmans C.J., Van Dam O. Modelling the impact of lowered atmospheric nitrogen deposition on a nitrogen saturated forest ecosystem // Water, Air, and Soil Pollut. 1998. V. 104. № 1–2. P. 181–203.
16. Lefer B.L., Talbet R.W., Munger J.W. Nitric acid and ammonia at a rural northeastern U.S. site // J. Geophys. Res. D. 1999. V. 104. № 1. P. 1645–1661.
17. Longfellow C.A., Ravishankara A.R., Hanson O.R. Reactive uptake on hydrocarbon soot: Focus on NO₂ // J. Geophys. Res. D. 1999. V. 104. № 11. P. 13833–13840.
18. Ormeci B., Sanin S.L., Peirce J.J. Laboratory study of NO flux from agricultural soil: Effect of soil moisture, pH, and temperature // J. Geophys. Res. D. 1999. V. 104. № 1. P. 1621–1629.
19. Pickering K.E., Wang Y., Tao W.-K., Price K., Müller J.-F. Vertical distribution of lightning NO_x for use in regional and global chemical transport models // J. Geophys. Res. D. 1998. V. 103. № 23. P. 31203–31216.
20. Pilegaard K., Hummelshoj P., Jensen N.O. Nitric oxide emission from a Norway spruce forest floor // J. Geophys. Res. D. 1999. V. 104. № 3. P. 3433–3445.
21. Rahn T., Wahlen M. Isotopic discrimination during nitrous oxide loss processes: An Important piece of the N₂O global atmospheric budget // IGAC-tiv. Newsletter. 1999. № 16. P. 7–10.
22. Roelle P., Aneija V.P., O'Connor J., Robarge W., Kim D.-S., Levine J.S. Measurement of nitrogen oxide emissions from an agricultural soil with a dynamic chamber system // J. Geophys. Res. D. 1999. V. 104. № 1. P. 1609–1619.
23. Tanimoto H., Hirokawa J., Kajii Y., Akimoto H. A new measurement technique of peroxyacetyl nitrate at parts per trillion by volume levels: Gas chromatography/negative ion chemical ionization mass spectrometry // J. Geophys. Res. D. 1999. V. 104. № 17. P. 21343–21354.
24. Taylor N.M., Wagner-Riddle C., Thurtell G.W., Beauchamp E.G. Nitric oxide fluxes from an agricultural soil using a flux-gradient method // J. Geophys. Res. D. 1999. V. 104. № 10. P. 12213–12220.
25. Vogel B., Riemer N., Vogel H., Fiedler F. Findings on NO_y as an indicator for ozone sensitivity based on different numerical simulations // J. Geophys. Res. D. 1999. V. 104. № 3. P. 3605–3620.
26. Williams R. Minutes of the Seventeenth Earth Observing System (EOS) Investigators Working Group (IWG) meeting // The Earth Observer. 2001. V. 13. № 1. P. 3–9.
27. Wingenter O.W., Blake D.R., Blake N.J., Sive B.C., Rowland F.S., Atlas E., Flocke F. Tropospheric hydroxyl and atomic chlorine concentrations, and mixing timescales determined from hydrocarbon and halocarbon measurement made over the Southern Ocean // J. Geophys. Res. D. 1999. V. 104. № 17. P. 21819–21828.

K.Ya. Kondratyev, V.A. Isidorov. Nitrogen oxides as chemically and optically active minor gaseous components of the troposphere.

Recent results of nitrogen oxides space and time variability in the troposphere as well as their role as chemically and optically active minor gaseous components of the atmosphere is discussed. The necessity is emphasized to pay more attention to system approach in planning observations and numerical modeling.