

## Тропосферный озон. 4. Фотохимическое образование тропосферного озона: роль солнечной радиации

Б.Д. Белан<sup>1,2</sup>, Т.К. Складнева<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>Институт оптики атмосферы им. В.Е. Зуева СО РАН

634021, г. Томск, пл. Академика Зуева, 1

<sup>2</sup>Томский государственный университет

634050, г. Томск, пр. Ленина, 36

Поступила в редакцию 22.10.2007 г.

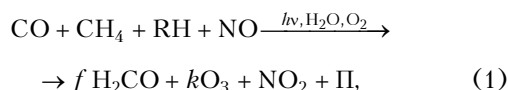
Рассматриваются факторы, определяющие механизмы фотохимического образования озона в тропосфере. Главные из них выделяются на основании оценки бюджета тропосферного озона. Исследуется образование озона в фоновых и смоговых условиях. Приводится описание других фотохимических источников. Анализируются образование озона при молниевых разрядах, ионный цикл, поступление озона из стратосферы в тропосферу.

*Ключевые слова:* атмосфера, газ, озон, фотолиз, фотохимический, солнечная радиация.

### Введение

Из предыдущего обзора [1] следует, что самой значительной и наиболее изменчивой составляющей тропосферного озона является фотохимическая. Учитывая сложность и многообразие процессов образования озона в тропосфере, в настоящей статье остановимся на факторах, определяющих механизмы фотохимического образования  $O_3$ , и компонентах озоновых циклов.

Рассматривая эту проблему, многие авторы пытаются, для наглядности, изобразить такие процессы в виде схем, объединяющих как прямые, так и обратные связи и реакции. Несколько таких схем приведено в обзоре [1a]. Такое представление оказывается удобным для подготовленного читателя. Если же ученый только входит в проблему, то подобное изображение не столь удобно, поскольку объединяет множество озоновых циклов, характерных, в общем-то, для разных атмосферных условий. Поэтому в данной статье фотохимический процесс образования тропосферного озона представляем в виде следующего брутто-уравнения:



где  $f$  — стехиометрический коэффициент преобразования углеводородов;  $k$  — коэффициент выхода озона, зависящий от концентрации оксидов азота, которые переключают цепи его генерации; П — продукты

фотохимических реакций, представляющие собой аэрозольные частицы, возникающие при взаимодействии газовых компонентов.

Физический смысл брутто-уравнения (1) прозрачен: первичные примеси ( $\text{CO}$  — оксид углерода,  $\text{CH}_4$  — метан,  $\text{RH}$  — неметановые углеводороды,  $\text{NO}$  — оксид азота), попадая в реальную атмосферу, в которой имеются водяной пар ( $\text{H}_2\text{O}$ ) и кислород ( $\text{O}_2$ ), под действием ультрафиолетового солнечного излучения ( $h\nu$ ), преобразуются в более токсичные соединения ( $\text{H}_2\text{CO}$  — формальдегид,  $\text{O}_3$  — озон,  $\text{NO}_2$  — диоксид азота и аэрозоль (П), часто содержащие такие токсичные соединения, как пероксиацетилнитраты (ПАН) и др.). Это брутто-уравнение не отражает роль промежуточных соединений — гидроксильных групп  $\text{HO}$ , и переключающую роль оксидов азота, зато наглядно показывает, из чего образуется тропосферный озон и какие факторы его определяют. Видно, что выход озона будет зависеть от двух составляющих: от концентрации исходных соединений, газов-предшественников, а также от интенсивности и спектрального состава солнечной радиации. Значение солнечной радиации для образования  $O_3$  и является предметом настоящего обзора.

### 1. Роль солнечной радиации в образовании тропосферного озона

Описывая механизм генерации озона в чистых условиях [1, разд. 2.1], мы отметили, что процесс начинается с фотолиза самого озона, имеющегося в воздухе. Возникающий атом кислорода в состоянии  $O^1D$ , взаимодействуя с водяным паром, создает гидроксильную группу  $\text{OH}$ , которая начинает окислять

\* Борис Денисович Белан (bbd@iao.ru); Татьяна Константиновна Складнева (tatyana@iao.ru).

имеющиеся газы-предшественники. Таким образом, ключевым актом для начала процесса является процесс фотолиза озона. Исследованию процессов фотолиза самого озона и смесей с ним посвящено много лабораторных экспериментов. Их подробный обзор имеется в [2]. Поскольку не все результаты, полученные в лаборатории, можно распространять на атмосферные условия, то ниже остановимся только на тех данных, которые применимы для тропосферы.

## 2. Фотолиз тропосферного озона

Скорость фотодиссоциации соединения, подвергнутого фотолизу, может быть рассчитана по формуле [3]:

$$J = \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} F(\lambda)\sigma(\lambda, T, P)\phi(\lambda, T, P) d\lambda, \quad (2)$$

где  $F_\lambda$  — спектральная плотность потока излучения;  $\lambda$  — длина волны излучения;  $\sigma$  — сечение поглощения молекулами газа на длине волны  $\lambda$ , зависящее от температуры и давления воздуха;  $\phi_\lambda$  — квантовый выход, характеризующий вероятность диссоциации молекулы после поглощения кванта света с длиной волны  $\lambda$ .

Спектральная плотность потока излучения в тропосфере складывается из прямого потока излучения Солнца, ослабленного вследствие поглощения и рассеивания в вышележащих слоях атмосферы, и из излучения рассеянного атмосферой, подстилающей поверхностью и облачностью. Из широкого спектра солнечного излучения для фотохимии тропосферы наиболее важен интервал длин волн от 295 до 1200 нм. Нижний предел определяется ослаблением вышележащими слоями атмосферы и, как видно из рис. 1, на высоте 15 км уже не превышает 295 нм.

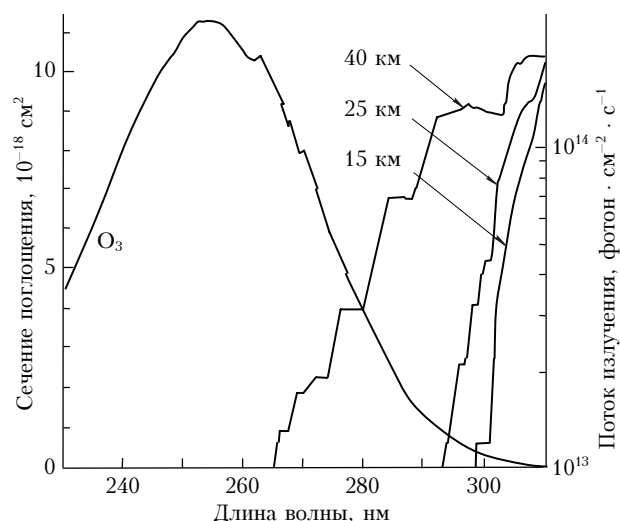
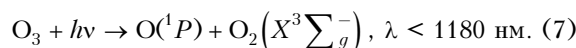
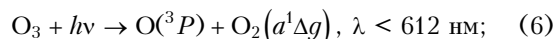
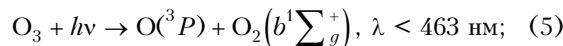
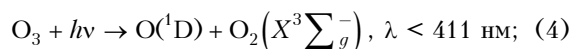
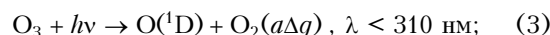


Рис. 1. Спектр поглощения  $O_3$  в полосе Хартли при 263 К [4] и спектральный поток излучения как функция высоты при зенитном угле  $40^\circ$  [5]

Верхний предел определяется энергией квантов более длинноволновой радиации, достаточной для разрыва связей молекулы озона. Обычно при анализе

фотолиза озона в тропосфере рассматривается следующая цепочка реакций [6]:



Если учесть [1, разд. 2.1 и ф-ла (3)], что  $O(^3P)$  быстро восстанавливается в озон, то понятно, что ключевыми в генерации возбужденного атома кислорода  $O(^1D)$  являются реакции (3) и (4).

Поток излучения, определяющий фотодиссоциацию на уровне  $z$ , можно описать уравнением [7]:

$$F_\lambda(z) = F_\lambda^0 \exp[-(\tau_n + \tau_p)] + F_\lambda^p(z, A), \quad (8)$$

где  $F_\lambda^0$  — поток внеатмосферного солнечного излучения;  $\tau_n$  и  $\tau_p$  — оптические толщи поглощения и рассеяния вдоль луча света;  $F_\lambda^p$  — поток излучения, рассеянного молекулами атмосферных газов, частицами аэрозоля и постилающей поверхностью с альбедо  $A$ .

Хотя считается, что интегральный поток внеатмосферного излучения установлен достаточно точно (1,5–2%) и мало изменяется во времени, то для отдельных участков спектра данные не столь однозначны. Согласно [8] для  $295 < \lambda < 400$  нм неопределенность составляет 15% и для  $\lambda > 550$  нм — 8%. Поэтому при исследовании процессов фотолиза озона авторы обращают внимание как на спектральный участок длин волн, так и на наличие в атмосфере аэрозоля, водяного пара, облаков, ослабляющих поток  $F_\lambda(z)$ . При этом их в основном интересует, как будет изменяться квантовый выход  $\phi(\lambda, T, P)$ .

Были разработаны модели для расчета скоростей фотолиза и квантового выхода продуктов фотодиссоциации [9–14]. Тестирование 29 подобных моделей, проведенное в рамках программы International Photolysis Frequency Measurement and Modeling Intercomparison (IPMТ) в Боулдере [15], показало, что при измерении потока солнечного излучения с точностью ~5% оценки скорости фотолиза могут быть рассчитаны по моделям с погрешностью не выше 10% при высоком Солнце, ясных условиях и низкой концентрации аэрозоля. Сравнение расчетов с измерениями выявили, что расчетные значения для коэффициента квантового выхода  $O_3$  и  $NO_2$  значительно выше наблюдаемых.

Для уточнения параметров фотолиза в реальной атмосфере были проведены десятки экспериментов. Их описание и применяемая техника частично приведены в [16–28]. Оказалось, что скорость фотолиза озона лежит в пределах  $10^{-2}$ – $10^{-5}$  с $^{-1}$  и можно четко выделить длину волны, на которой наблюдается максимальный квантовый выход, — 306 нм. Ниже этой

длины наблюдается уменьшение за счет резкого спада интенсивности приходящего солнечного излучения, выше — уменьшается сечение поглощения озона. Это хорошо видно из рис. 2.

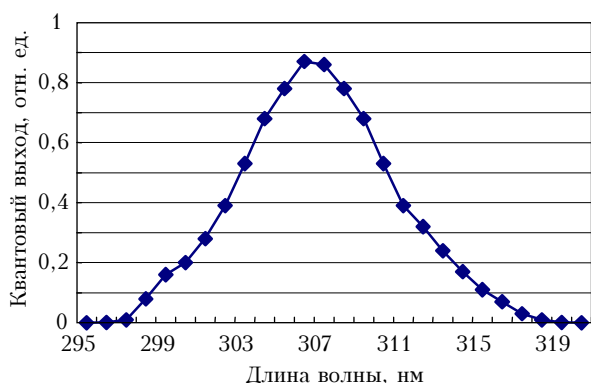


Рис. 2. Нормализованный квантовый выход  $O(^1D)$  относительно максимально возможного в зависимости от длины волны

Поэтому в целом ряде исследований изучался диапазон длин волн более 306 нм. Эти данные обобщены в табл. 1, из которой видно, что у разных авторов имеется разброс в определении квантового выхода  $O(^1D)$ , достигающий на отдельных длинах волн 3 раз. Вблизи максимума квантового выхода  $O(^1D)$  различия в величине значительно меньше. Целый ряд авторов отмечают, что квантовый выход  $O(^1D)$  зависит от температуры воздуха [29, 32, 34]. Детальный анализ лабораторных экспериментов, выполненный в [36], позволил авторам построить соответствующую модель зависимости и получить конкретные данные. На основании этих данных построен рис. 3.

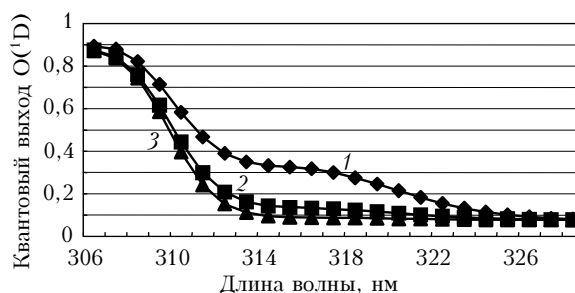


Рис. 3. Рекомендованные величины квантового выхода  $O(^1D)$  при разных температурах по [36]: 1 —  $T = 321$ , 2 — 253, 3 — 203 К

Рис. 3 демонстрирует, что с увеличением температуры воздуха возрастает и квантовый выход  $O(^1D)$ . Причем наиболее существенный рост наблюдается в диапазоне длин волн 310–320 нм.

Из анализа уравнения (8) следует, что на скорость фотолиза тропосферного озона оказывают влияние аэрозольные частицы, рассеивающие солнечное излучение. Исследованию этих процессов посвящено достаточно много работ. Рассмотрим некоторые из них.

Авторы [37] на основе анализа 14 тропосферных фотолитических реакций пришли к заключению, что в отсутствие облаков при среднем содержании сульфатов в воздухе урбанизированного региона скорость фотолиза уменьшается в 11–185 раз. Подобные расчеты, выполненные в [38] по модели ADIFOR, дали еще большую величину — в загрязненном воздухе скорость фотолиза может уменьшиться до 70%. Исследования с использованием 3-мерной модели GEOS-CHEM, выполненные в [39], показали, что наличие аэрозоля уменьшает скорость фотолиза в приземном

Таблица 1

Квантовый выход  $O(^1D)$  фотолиза озона при 298 К

$\lambda$ , нм	[24]	[29]	[30]	[31]	[32]	[33]	[34]	[35]	Среднее
306	0,85	0,85	0,89	—	0,86	0,90	0,84	0,91	0,87
307	0,85	0,84	0,89	0,87	0,83	0,91	0,80	0,85	0,86
308	0,78	0,79	—	0,83	0,81	0,73	0,79	0,74	0,78
309	0,67	0,71	0,75	0,72	0,62	0,66	0,70	0,61	0,68
310	0,55	0,56	0,60	0,51	0,40	0,52	0,62	0,48	0,53
311	0,40	0,42	0,39	0,42	0,32	0,37	0,44	0,38	0,39
312	0,33	0,35	0,30	0,32	0,26	0,31	0,35	0,32	0,32
313	0,27	0,32	0,26	0,24	0,24	0,29	0,34	0,28	0,28
314	0,22	0,30	0,22	0,22	0,22	0,29	0,27	0,27	0,25
315	0,21	0,29	—	0,23	0,24	0,25	0,22	0,26	0,24
316	0,25	0,27	0,21	0,21	0,22	0,22	0,28	0,24	0,24
317	0,23	0,26	—	0,21	0,22	0,23	0,26	0,21	0,23
318	0,19	0,23	0,18	0,16	0,21	0,21	0,24	0,20	0,20
319	0,21	0,26	—	0,14	0,22	0,20	0,27	0,22	0,22
320	0,15	0,21	0,12	0,13	0,15	0,19	0,19	0,09	0,15
321	0,14	0,20	—	—	0,14	0,09	0,17	0,07	0,14
322	0,11	0,15	0,11	—	0,11	—	0,15	0,03	0,11
323	0,09	0,13	—	—	0,09	—	0,13	0,04	0,10
324	0,08	0,13	0,09	—	0,09	—	0,13	0,04	0,09
325	0,09	0,10	—	0,06	0,08	0,07	0,11	0,01	0,07
326	0,09	0,11	0,13	—	0,08	—	0,10	—	0,10
327	0,09	0,12	—	—	0,07	—	0,10	—	0,10
328	0,08	0,09	0,11	—	0,06	—	0,12	—	0,09

слое на 5–20% в Северном полушарии. Эту величину следует удвоить в местах горения растительности. В [40] исследовался вклад минеральной компоненты. Для средних условий получено снижение скорости фотолиза на 11%, для повышенной мутности атмосферы — на 20%. Для загрязненных условий Хьюстона в [41] выделен вклад сажи, который может уменьшать скорость фотолиза от 5 до 20%.

Появление облаков, особенно кучевых, существенно модернизирует приток солнечной радиации, в котором появляются пятнистость и усиление фотолиза над облаками [42]. Подобные результаты получены в [43] экспериментально.

Одновременный учет облаков и аэрозоля показывает, что в зависимости от высоты эффекты могут изменяться. Так, в [44] показано, что вклад облаков в изменение скорости фотолиза может изменяться от –90 до +200% по отношению к аэрозолю, у которого максимум  $\pm 20\%$ . Авторы [45] нашли, что если облака наблюдаются в слое 1–8 км, то под ними происходит уменьшение скорости фотолиза на 20%, над ними рост на 30%. Оценка глобального вклада, выполненная в [46], дает следующее значение уменьшения скорости фотолиза в приземном слое: –20% облака (–30% в зоне штормов); сажа –10% в урбанизированных районах; +40% над облаками; минеральная фракция аэрозоля до –17%.

Таким образом, кроме изменения скорости фотолиза озона в зависимости от притока солнечной радиации, наблюдается модуляция ее внешними условиями, температурой, облаками, аэрозолем.

### 3. Вклад интегральной и ультрафиолетовой радиации

Из формулы (2) следует, что скорость фотодиссоциации озона, дающая старт фотохимическим процессам в атмосфере, зависит не только от квантового выхода, сечения поглощения газа, но и от притока солнечной энергии.

Из данных о суточном ходе суммарной солнечной радиации и концентрации озона для конкретного дня (рис. 4, а), а также из среднemesячных данных (рис. 4, б) видно, что увеличение интенсивности солнечной радиации сопровождается почти синхронным ростом содержания озона.

Рис. 4 построен по результатам измерений на ТОР-станции, расположенной вблизи г. Томска [46]. Уменьшение притока солнечной радиации в послеполуденное время вызывает снижение концентрации озона. При этом падение концентрации озона несколько отстает от темпа уменьшения интенсивности солнечной радиации. По-видимому, это обусловлено тем, что деструкция озона в меньшей степени определяется фотохимическими процессами.

В [47] на основании экспериментальных данных, полученных в лабораторных условиях в специальных камерах, установлено, что скорость выхода продуктов реакций при разной интенсивности облучения первичной смеси, находящейся в камере, зависит от типа реакций, которые в ней происходят. А именно: фотохимическая генерация вещества происходит в результате прямого преобразования, в ходе первичных реакций, или же она осуществляется через промежуточные циклы в ходе вторичных реакций.

тохимическая генерация вещества происходит в результате прямого преобразования, в ходе первичных реакций, или же она осуществляется через промежуточные циклы в ходе вторичных реакций.

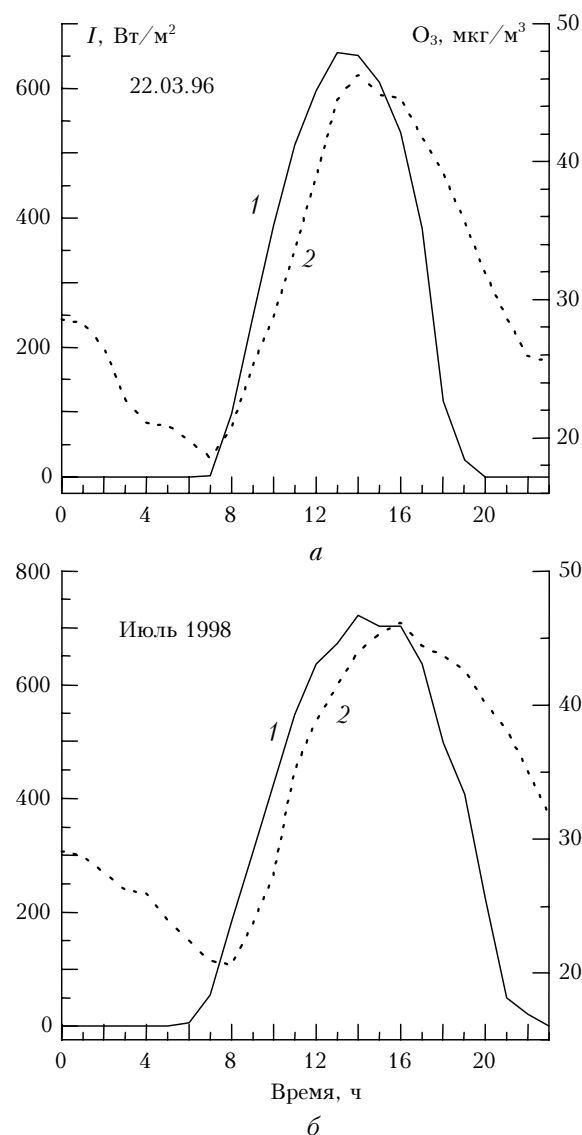


Рис. 4. Суточный ход суммарной солнечной радиации (кривая 1) и концентрации озона (2): а – 22 марта 1996 г.; б – в среднем за месяц в июле 1998 г.

Если генерация вещества происходит в первичном цикле, то скорость выхода продуктов

$$dN/dt \sim I(h\nu). \quad (9)$$

Если присутствуют промежуточные механизмы, то

$$dN/dt \sim I^{1/2}(h\nu). \quad (10)$$

Однако зависимости  $dN/dt \sim f(I(h\nu))$ , приведенные в [47], получены в лабораторных условиях, т.е. в условиях, когда были известны и исходные вещества, и продукты их фотохимических реакций. Использовалось ограниченное количество веществ в ограниченном объеме, а также контролировался

сам ход процессов. Поэтому перенос закономерностей из [47] на условия реальной атмосферы, представляющей собой открытую систему с переменным составом веществ и с неизвестными заранее концентрациями, вряд ли правомерен.

В [48, 49] сделана оценка вклада солнечной радиации в генерацию озона в приземном слое тропосферы по данным измерений в реальной атмосфере. Эта попытка основывается на пропорциональности притока УФ-солнечной радиации [50–53]. Для этого применялись результаты наблюдений на TOR-станции за период с 1996 по 1998 г. [46], где использовались ежечасные данные измерений концентрации озона и суммарной солнечной радиации в окрестностях г. Томска.

Так как общая генерация озона определяется не только солнечной радиацией, но и содержанием озонобразующих веществ, количество которых сильно изменяется в реальной атмосфере, особенно при смене воздушных масс, то очевидно, что для проведения корректных оценок вклада солнечной радиации надо вычленил определенные ситуации, при реализации которых состав воздуха не сильно изменяется. Это те ситуации, когда над районом измерений устанавливаются центр антициклона либо малоградиентное поле. При этом в пункте наблюдений не будет интенсивной адвекции воздушных масс и, следовательно, при отсутствии местных источников озонобразующих веществ состав воздуха не будет существенно изменяться.

Для обработки из всего массива данных было отобрано 88 таких ситуаций, каждая из которых включала несколько суток измерений. Чтобы выделить вклад солнечной радиации в генерацию озона, использовались следующие формулы:

$$I = \frac{1}{2} \sum_{t=t_0}^{t=t_{\max}} I_i, \quad (11)$$

$$\Delta O_3 = O_3(t_{\max}) - O_3(t_{\min}), \quad (12)$$

где  $I$  – полусумма солнечной радиации в текущие сутки по ежечасным отсчетам от минимума до максимума  $I$ ;  $\Delta O_3$  – прирост озона в течение текущих суток от утреннего минимума до дневного максимума. Подразумевается, что чем выше интенсивность солнечной радиации, тем выше должна быть концентрация озона (при прочих равных условиях).

Чтобы количественно оценить возможный выход озона на единицу приходящей солнечной радиации, использовалось соотношение

$$\Delta I / \Delta O_3 = \left[ \left( \sum_{t=t_0}^{t_{\max}} I_i - \sum_{t=t_0}^{t_{\max}} I_{i-1} \right) \right] / (\Delta O_{3i} - \Delta O_{3i-1}), \quad (13)$$

где индексами  $i$  и  $i-1$  обозначены полусуммы солнечной радиации и суточные амплитуды озона за текущие и предыдущие сутки.

Расчет для двух сезонов дал следующие результаты:

$$O_3 = 0,089I^{0,75} \text{ (зима)}, \quad (14)$$

$$O_3 = 0,273I^{0,74} \text{ (лето)}. \quad (15)$$

Из этих формул видно, что в реальной атмосфере зависимость генерации озона от интенсивности притока солнечной радиации имеет промежуточный вид по отношению к фотохимическим камерам ( $I^1$  и  $I^{1/2}$ ) [47] независимо от времени года. Это говорит о том, что в натуральных условиях генерация озона происходит одновременно и по прямым, и по промежуточным циклам.

Физическое значение коэффициентов в данных эмпирических соотношениях сводится к следующему. Коэффициент пропорциональности отражает годовой ход концентрации озона и озонобразующих веществ в конкретном месте. Можно предполагать, что он будет значительно изменяться не только во времени, но и в пространстве. Показатель степени имеет более общий физический смысл и определяет зависимость хода фотохимических процессов от интенсивности солнечного излучения, инициирующего такие процессы. Это более консервативная характеристика, и ее изменчивость должна больше зависеть от соотношения первичных и вторичных фотохимических циклов в реальной атмосфере.

Из разд. 2 следует, что для генерации озона в тропосфере значительно важнее не сам приток солнечной радиации, а поток ее ультрафиолетовой части  $\lambda = 290\div 320$  нм (см. рис. 2). На рис. 5 приведены данные об изменчивости приземной концентрации озона и УФ-солнечной радиации в районе г. Томска для трех центральных месяцев сезонов.

Измерения УФ- $B$ -радиации проводились на TOR-станции [46] с помощью пиранометра UVB-1 фирмы YES. Концентрация озона измерялась хемилюминесцентным озонометром 3-02П предприятия ОПТЭК (г. Санкт-Петербург).

Из рис. 5 следует, что имеется высокая временная модуляция концентрации озона притоком УФ- $B$ -солнечной радиации. Смещения по времени в 1 день, которые наблюдаются в отдельные периоды, скорее всего обусловлены тем, что на графиках нанесены данные со среднесуточным осреднением. В то же время обращает на себя внимание, что амплитуды вариаций озона и УФ- $B$ -радиации не синхронизированы по величине. По-видимому, сказывается вклад состава воздуха в образование озона, что определяется левой частью уравнения (1) и отражают коэффициенты в формулах (14) и (15). Это означает, что темп и периодичность образования озона в тропосфере задаются приходом УФ- $B$ -солнечной радиации, а концентрация возникшего в ходе фотохимических процессов озона определяется содержанием в воздухе газов-предшественников.

Здесь не будем останавливаться на режиме УФ- $B$ -радиации, отметим только, что после появления сообщений об образовании над полюсами озоновых дыр исследования этой характеристики солнечного излучения во всем мире значительно усилились ввиду возможных отрицательных последствий для биосферы [54, 55]. Для контроля возможного роста УФ- $B$ -радиации в ряде стран созданы сети мониторинга [56–61]. Измерения ведутся во многих точках земного шара. Их неполный перечень имеется в [62–74]. Организован мониторинг УФ-радиации с помощью спутников [75–79].

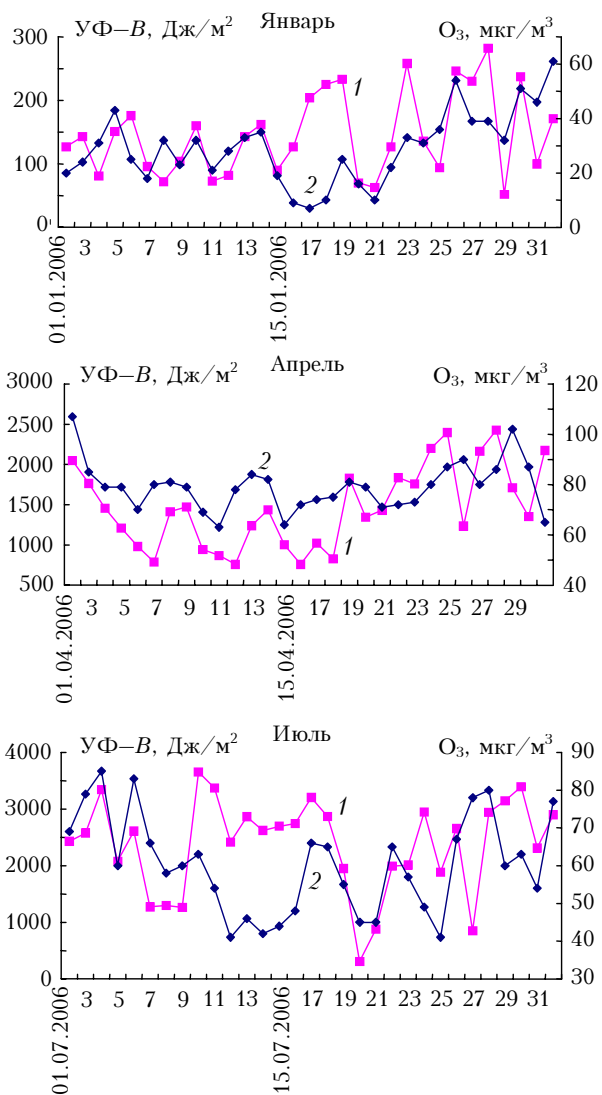


Рис. 5. Временная динамика УФ–В-радиации (1) и концентрации озона (2) в районе г. Томска в 2006 г.

Выполненные к настоящему времени исследования позволили выявить зависимость притока УФ–В-солнечной радиации: от геофизических факторов [80]; от альbedo подстилающей поверхности и наличия на ней снега [81–83]; от концентрации, дисперсного и химического состава аэрозоля [84–90]; от наличия и типа облаков [91–96]. Все эти факторы, несомненно, влияют, и значительно, на приход солнечной ультрафиолетовой радиации. Однако главным все же остается состояние стратосферного озонового слоя, который, как фильтр, определяет то количество УФ–В-радиации, которое затем и модифицируется перечисленными выше факторами.

Стратосферный озоновый слой сам создается за счет поглощения жесткого солнечного излучения [97, 98]. От концентрации озона в этом слое будет зависеть и интенсивность УФ–В-радиации, достигающей тропосферы [99]. Следовательно, этот слой должен одним из первых реагировать на процессы, происходящие на Солнце, которые обычно характеризуют понятием «солнечная активность».

Воздействие солнечной активности на стратосферный озоновый слой зафиксировано достаточно давно [97–99]. Подтверждается наличие такой связи и более поздними исследованиями [100–104]. При этом имеется парадоксальная ситуация – интегральное количество приходящей от Солнца энергии на верхнюю границу атмосферы Земли не изменяется с погрешностью определения менее 2% [105–107]. Авторы [108] даже внутри этих 2% нашли проявление 11-летнего цикла. Такая ситуация складывается потому, что основные изменения в спектре солнечной энергии при изменении его активности происходят в ультрафиолетовой и рентгеновской областях. По данным [109], при изменении индекса солнечной активности от минимума к максимуму поток излучения вблизи  $\lambda = 100$  нм изменяется в 2,1–2,4 раза, в диапазоне 2–8 нм – в 4,4–4,6 раза. Чем больше длина волны, тем меньше изменения потока солнечной энергии.

Несомненно, что изменение стратосферного озонового слоя будет сказываться и на приходе УФ–В-радиации к поверхности Земли. В подтверждение этому можно привести работы [110–113], в которых по многолетним данным показано изменение общего содержания озона и УФ–В-радиации у поверхности, происходящее в противофазе. Следовательно, можно ожидать, что и приземная концентрация озона, если она в основном определяется фотохимической компонентой, будет находиться в противофазе к общему содержанию озона.

Такие исследования были выполнены авторами работы [114], в которой проанализированы данные измерений общего содержания озона и приземной концентрации озона в районе г. Томска. Для измерения общего содержания озона применялся озонметр М-124, который регулярно поверяется в ГГО по спектрофотометру Добсона. Для измерения приземной концентрации озона использовался прибор 3-02П, разработанный фирмой ОПТЭК, который поверяется генератором озона ГС-2, аттестованным и поверяемым ВНИИМ им. Менделеева. Наблюдения были начаты в начале 90-х гг. и продолжаются по настоящее время.

На рис. 6 приведены временные ходы приземной концентрации озона (верхняя кривая) и общего содержания озона (нижняя) за период с 1993 по 1999 г.

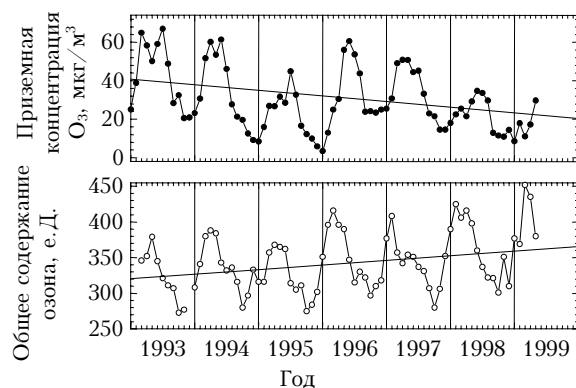


Рис. 6. Временной ход приземной концентрации озона и его общего содержания в районе г. Томска

## Заключение

Видно, что, несмотря на сезонные и многолетние колебания концентрации тропосферного озона и его общего содержания в течение рассматриваемого периода, в изменении обеих характеристик имеются четко выраженные тренды, причем направленные в противоположные стороны. Так, концентрация приземного озона за этот период уменьшилась в среднем с 41,6 до 20,4 мкг/м<sup>3</sup>, или на 50,7%. Общее содержание озона, наоборот, возросло за этот же период с 320 до 363 е.Д., или на 11,8%. Такое взаимное поведение трендов позволяет предположить, что уменьшение приземной концентрации озона (ПКО) обусловлено ростом общего содержания озона (ОСО).

Были сделаны расчеты изменения скорости фотодиссоциации по формуле (2) и сопоставлены с данными измерений. Оценки приведены в табл. 2.

Таблица 2

Относительное изменение общего содержания озона, %, скорости фотодиссоциации озона ( $J$ ) и приземной концентрации озона ( $O_3$ ) в районе г. Томска в период 1993–1999 гг.

$\frac{ОСО_{99} - ОСО_{93}}{ОСО_{93}}$	$\frac{J_{99} - J_{93}}{J_{93}}$	$\frac{O_{3[99]} - O_{3[93]}}{O_{3[93]}}$
+11,8	-55,5	-50,9

Видно, что увеличение общего содержания озона на 11,8% может привести к уменьшению скорости фотодиссоциации тропосферного озона на 55,5% и, соответственно, к уменьшению интенсивности его генерации на такую же величину. Фактические данные дают величину 50,9%, что, с учетом ряда допущений, близко к расчетному значению.

Для проверки этого вывода использовались результаты, опубликованные в [115], для фоновой ст. Кисловодск, где наблюдаются подобные тренды.

Таблица 3

Относительное изменение общего содержания озона, %, скорости фотодиссоциации озона ( $J$ ) и приземной концентрации озона ( $O_3$ ) для ст. Кисловодск за период 1991–1995 гг.

$\frac{ОСО_{95} - ОСО_{91}}{ОСО_{91}}$	$\frac{J_{95} - J_{91}}{J_{91}}$	$\frac{O_{3[95]} - O_{3[91]}}{O_{3[91]}}$
+4,9	-27,6	-22,2

Из табл. 3, так же как и из табл. 2, следует, что рост общего содержания озона вызывает уменьшение скорости фотодиссоциации озона в спектральном интервале 295–310 нм и ему соответствует близкое по величине фактическое убывание концентрации приземного озона.

Подобные оценки скорости фотодиссоциации [116] сделаны для периода с 1979 по 1993 г. Аналогичный результат по сопоставлению ОСО и ПКО получен в [117] для Узбекистана. Усреднение многих десятков случаев по всем станциям Узбекистана за 10 лет показало, что увеличение ОСО соответствует понижению приземной концентрации, и наоборот. Близкие этим результаты получены с помощью моделирования [118, 119].

На основе проведенного исследования можно сделать вывод, что интенсивность образования озона в тропосфере будет пропорциональна двум факторам: интенсивности приходящей солнечной радиации при  $\lambda \sim 306$  нм и содержанию газов-предшественников. При этом в долгосрочном плане приток ультрафиолетовой солнечной радиации будет модулироваться общим содержанием озона или его стратосферной компонентой.

1. Белан Б.Д. Тропосферный озон. 3. Содержание озона в тропосфере. Механизмы и факторы, его определяющие // Оптика атмосф. и океана. 2008. Т. 21. № 7. С. 600–618.
- 1а. Белан Б.Д. Проблема тропосферного озона и некоторые результаты его измерения // Оптика атмосф. и океана. 1996. Т. 9. № 9. С. 1184–1213.
2. Лукин В.В., Попович М.П., Ткаченко С.Н. Физическая химия озона. М.: Изд-во МГУ, 1998. 480 с.
3. Madronich S. Photodissociation in the atmosphere. 1. Actinic flux and the effects of ground reflections and clouds // J. Geophys. Res. D. 1987. V. 92. N 8. P. 9740–9752.
4. Malicet J. Absorption cross-sections and temperature dependence // J. Atmos. Chem. 1995. V. 21. N 3. P. 263–273.
5. Finlayson-Pitts B.J., Pitts Jr. J.N. Chemistry of the upper Lower atmosphere: Theory, experiments and Applications. San Diego: Academic Press, 1999. 485 p.
6. Moorgat G.K. Photochemical processes in the atmosphere // Global Atmospheric Change and its Impact on Regional Air Quality. NATO Science Series: IV Earth and Environ. Sci. 2001. V. 16. P. 115–120.
7. Зуев В.Е. Распространение видимых и инфракрасных волн в атмосфере. М.: Сов. радио, 1970. 496 с.
8. Макарова Е.А., Харитонов А.В. Распространение энергии в спектре Солнца и солнечная постоянная. М.: Наука, 1972. 288 с.
9. Palanear G.G., Fernandes R.P., Toselli B.M. Photolysis rate coefficients calculations from broadband UV-B irradiance: model-measurement in teraction // Atmos. Environ. 2005. V. 39. N 5. P. 857–866.
10. Kim D., Loughner Ch., Wetrel M., Goliff W., Stockwell W. A comparison of photolysis rate parameters estimated from measured and simulated actinic // J. Atmos. Chem. 2007. V. 57. N 1. P. 59–71.
11. Bescer G., Groob J.-U., Mckenna D.S., Muller R. Stratospheric photolysis frequencies: Impact of an improved numerical solution of the radiative transfer equation // J. Atmos. Chem. 2000. V. 37. N 3. P. 217–229.
12. Dimitroalopoulou C., ApSimon H.M. The influence of the photolysis rates on modeled ozone concentrations // Atmos. Environ. 1999. V. 33. N 1. P. 147–154.
13. Landgraf J., Crutzen P.J. An efficient method for online calculations of Photolysis and Heating Rates // J. Atmos. Sci. 1998. V. 55. N 5. P. 863–878.
14. Walliams J.E., Landgraf J., Bregman A., Walter H.H. A modified band approach for accurate calculation of online photolysis rates in stratospheric-tropospheric Chemical Transport Models // Atmos. Chem. Phys. 2006. V. 6. N 12. P. 4137–4161.
15. Cantrell Ch.A., Calvert J.G., Bais A., Shetter R.E., Lever B.L., Edwards G.D. Overview and conclusions of the International Photolysis Frequency Measurement and Modeling Intercomparison (IPMMT) Study // J.



- Geophys. Res. 2003. V. 108. D16. 8542. doi: 10.1029/2002JD002962.
16. *Jakel E., Wendisch M., Lefer B.* Parameterization of ozone photolysis frequency in the lower troposphere using data from photodiode array detector spectrometers // J. Atmos. Chem. 2006. V. 54. N 1. P. 67–87.
  17. *Bohn B., Koppmann R., Rohrer F.* Seasonal variations and profile measurements of photolysis frequencies  $j(\text{O}^1\text{D})$  and  $j(\text{NO}_2)$  at the ECHO forest field site // J. Geophys. Res. 2006. V. 111. D12303. doi: 10.1029/2005JD006856.
  18. *Kyilling A., Danielsen T., Blumthaler M., Schreder J., Johnsen B.* Twilight tropospheric and stratospheric photodissociation rates derived from balloon borne radiation measurements // Atmos. Chem. Phys. 2003. V. 3. N 2. P. 377–385.
  19. *Bohn B., Zilken H.* Model-aided radiometric determination of photolysis frequencies in a sunlit atmosphere simulation chamber // Atmos. Chem. Phys. 2005. V. 5. N 1. P. 191–206.
  20. *Kazadris S., Topaloglou C., Bais A.F., Blumthaler M., Balis D., Kazantridis A., Schallhart B.* Actinic Flux and O<sup>1</sup>D photolysis frequencies retrieved from spectral measurements of irradiance at Thessaloniki, Greece // Atmos. Chem. Phys. 2004. V. 4. N 8. P. 2215–2226.
  21. *Seroji A.R., Webb A.R., Coe H., Monks P.S., Pickard A.R.* Derivation and validation of photolysis rates O<sub>3</sub>, NO<sub>2</sub>, and CH<sub>2</sub>O from GUV-541 radiometer // J. Geophys. Res. 2004. V. 109. D21307. doi: 10.1029/2004JD004674.
  22. *Bohn B., Kraus A., Muller M., Hofzumahaus A.* Measurement of atmospheric O<sub>3</sub> → O(<sup>1</sup>D) photolysis frequencies using filterradiometry // J. Geophys. Res. 2004. V. 109. D10590. doi: 10.1029/2003JD004319.
  23. *Jaffe D., Herring J., Madronich S.* Impact of large solar zenith angles total column ozone and new O<sup>1</sup>D quantum yields on atmospheric chemistry at high latitudes // IGAC tiv. Newslett. 1998. N 14. P. 8–10.
  24. *Talukdar R.K., Longfellow Ch.A., Gilles M.K., Ravishankara A.R.* Quantum yields of O(<sup>1</sup>D) in the photolysis of ozone between 289 and 329 nm as a function of temperature // Geophys. Res. Lett. 1998. V. 25. N 2. P. 143–146.
  25. *Putz E., Pfister G., Baumgartner D., Maderbacher R.* Flugzeugmessungen der Photolyseraten  $J(\text{NO}_2)$  und  $J(\text{O}^1\text{D})$  // Ann. Meteorol. 1998. V. 1. N 37. P. 131–132.
  26. *Kraus A., Hofzumahaus A.* Field measurements of atmospheric photolysis frequencies for O<sub>3</sub>, NO<sub>2</sub>, HCHO, CH<sub>3</sub>CHO, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, and HONO by UV Spectroradiometry // J. Atmos. Chem. 1998. V. 31. N 1–2. P. 161–180.
  27. *Patz H.-W., Corsmeir U., Glaser K., Vogt U., Kalthoff N., Klemp D., Kolahger B., Lerner A., Neisinger B., Schmitz T., Schultz M.G., Volz-Thomas A.* Measurements of trace gases and photolysis frequencies during SLOPE96 and a coarse estimate of the local OH concentration from HNO<sub>3</sub> formation // J. Geophys. Res. D. 2000. V. 105. N 1. P. 1563–1583.
  28. *Lefer B.L., Hall S.R., Cinquini L., Shetter R.E.* Photolysis frequency measurements at the South Pole during ISCAT-98 // Geophys. Res. Lett. 2001. V. 28. N 19. P. 3637–3640.
  29. *Takahashi K., Matsumi V., Kawasaki M.* Photodissociation processes of ozone in the Huggins band at 308–326 nm: Direct observation of O(<sup>1</sup>D<sub>2</sub>) and O(<sup>3</sup>P) product // J. Phys. Chem. 1996. V. 100. N 10. P. 4084–4089.
  30. *Ball S.M., Hancock G., Martin S.E., Pinot de Moira J.C.* A direct measurement of the O(<sup>1</sup>D) quantum yields from the photodissociation of ozone between 300 and 328 nm // Chem. Phys. Lett. 1997. V. 264. N 3. P. 531–538.
  31. *Armerding W., Comes F.J., Schulke B.* O(<sup>1</sup>D) quantum yield of ozone photolysis in the UV from 300 nm to its threshold and at 355 nm // J. Phys. Chem. 1995. V. 99. N 10. P. 3137–3143.
  32. *Baner D., D'Ottone L.D.* O<sup>1</sup>D quantum yields from O<sub>3</sub> photolysis in the near UV region between 305 and 375 nm // Phys. Chem. 2000. V. 2. N 7. P. 1421–1424.
  33. *Trolier M., Wiesenfeld J.R.* Relative quantum yield of O(<sup>1</sup>D<sub>2</sub>) following ozone photolysis between 275 and 325 nm // J. Geophys. Res. D. 1988. V. 93. N 6. P. 7119–7124.
  34. *Smith G.D., Molina L.T., Molina M.J.* Temperature dependence of O(<sup>1</sup>D) quantum yields from the photolysis of ozone between 295 and 338 nm // J. Phys. Chem. 2000. V. 104. N 39. P. 8916–8921.
  35. *De More W.R., Sander S.P., Howard C.J., Ravishankara A.R., Golden D.M., Kolb C.E., Hampson R.F., Kurylo M.J., Molina M.J.* Chemical kinetics and photochemical data for use in stratospheric modeling JPL Pub. 1997. P. 97–104.
  36. *Matsumi Y., Comes F.J., Henco G., Hofzumahaus A., Hynes A.J., Kawasaki M., Ravishankara L.R.* Quantum yields for production of O(<sup>1</sup>D) in the ultraviolet photolysis of ozone. Recommendation based on evaluation of laboratory data. 41 // J. Geophys. Res. 2002. V. 107. D3. doi: 10.1029/2001JD000510.
  37. *Liao H., Yung V.L., Seinfeld J.H.* Effects of aerosols on tropospheric photolysis rates in clear and cloudy atmospheres // J. Geophys. Res. D. 1999. V. 105. N 19. P. 23697–23707.
  38. *He S., Carmichael G.R.* Sensitivity of Photolysis rates and ozone production in the troposphere to aerosol properties // J. Geophys. Res. D. 1999. V. 104. N 21. P. 26307–26324.
  39. *Martin R.V., Jacob D.J., Yantosca R.M.* Global and regional decreases in tropospheric oxidants from photochemical effects of aerosols // J. Geophys. Res. 2003. V. 108. D3. 4097. doi: 10.1029/2002JD002622.
  40. *Bian H., Zender Ch.S.* Mineral dust and global tropospheric chemistry: Relative roles of photolysis and heterogeneous uptake // J. Geophys. Res. 2003. V. 108. D21. 4672. doi: 10.1029/2005JD003143.
  41. *Li G., Zhang R., Fan J., Tie X.* Impact of Black carbon aerosol on photolysis and ozone // J. Geophys. Res. 2005. V. 110. D23206. doi: 10.1029/2005JD005898.
  42. *Brasseur A.-L., Ramaroson R., Delannay A., Skamarock W., Barth M.* Three impact on photochemistry // J. Atmos. Chem. 2002. V. 41. N 3. P. 211–237.
  43. *Monks P.S., Rickard A.R., Hell S.L., Rickards N.A.D.* Attenuation of spectral actinic flux and photolysis frequencies at the surface through homogenous cloud fields // J. Geophys. Res. 2004. V. 109. D17206. doi: 10.1029/2003JD004076.
  44. *Lefer B.L., Shetter R.E., Hall S.R., Crawford J.H., Olson J.R.* Impact of Clods and aerosols on photolysis frequencies and photochemistry during TRACE-P: 1. Analysis using radiative transfer and photochemical box model // J. Geophys. Res. 2003. V. 108. D21. 8821. doi: 10.1029/2002JD003171.
  45. *Tang Y., Carmichael G.R., Uno J.-H., Kurata G., Lefer B., Shetter R.E., Huang H., Anderson B.E., Avery M.A., Clarce A.D., Blake D.R.* Impacts of aerosols and clouds on photolysis frequencies and photochemistry during TRACE-P: Tree dimensional study using a regional chemical transport model // J. Geophys. Res. 2003. V. 108. D21. 8822. doi: 10.1029/2002JD003100.
  46. *Аршинов М.Ю., Белан Б.Д., Давыдов Д.К., Ковалевский В.К., Плотников А.П., Покровский Е.В., Скляднева Т.К., Толмачев Г.Н.* Автоматический пост для мониторинга малых газовых составляющих атмосферного воздуха // Метеорол. и гидрол. 1999. № 3. С. 110–118.



47. Калверт Дж., Пумтс Дж. Фотохимия. М.: Мир, 1968. 671 с.
48. Белан Б.Д., Складнева Т.К. Изменение концентрации тропосферного озона в зависимости от интенсивности солнечной радиации // Оптика атмосф. и океана. 1999. Т. 12. № 8. С. 725–729.
49. Belan B.D., Skladneva T.K. Variation of tropospheric ozone concentration depending on solar radiation intensity // Proc. Quadren. Ozone Symp. Kos, Greece, 2004. P. 1067–1068.
50. Hoffman S., Sulkoński W., Krzyżanowski K. Sunline effect on the ozone level in lower layers of the troposphere // Pol. Acad. Ski. 1993. N 42. P. 117–124.
51. Jacovides C.P., Tymvios F.S., Asimakopoulos D.N., Theofilou K.M., Pashiardes S. Global photosynthetically active radiation and its relationship with global solar radiation in the Eastern Mediterranean basin // Theor. Appl. Climatol. 2003. V. 74. N 3–4. P. 227–233.
52. Zastawny A. Parametric model of the Earth's radiation budget // Meteorol. and Atmos. Phys. 2004. V. 85. N 4. P. 275–281.
53. Seinfeld J.H., Pandis S.N. Atmospheric chemistry and physics: from air pollution to climate change. New York: Wiley and Sons, 1998. 1327 p.
54. Environmental effects of ozone depletion: 1994 assessment. UNEP, 1994. 124 p.
55. Environmental effects of ozone depletion: 1998 assessment. UNEP, 1998. 40 p.
56. Grobner J., Bais A.F., Kazadris S., Gorts P.C., Tax R.A., Kosnova T., Webb A.R. Quality assurance of spectral solar UV measurements in Europe (QUASUME) // Proc. Quadren. Ozone Symp. Kos, Greece, 2004. P. 1088–1089.
57. Moise A.F., Aynsley R. Ambient ultraviolet radiation levels in public shade setting // Int. J. Biometeorol. 1999. V. 43. N 3. P. 128–138.
58. Bais A.F., Kosmidis E., Kazantzidis A., Kazadris S., Topaloglou C., Zerefos C.S. Establishment of a network for UV monitoring in Greece // Proc. Quadren. Ozone Symp. Kos, Greece, 2004. P. 1065–1066.
59. Bernhard G., Booth C.R., Ebrahimian J.S. Spectral UV and total ozone observations of the National Science Foundation's UV Monitoring Network // Proc. Quadren. Ozone Symp. Kos, Greece, 2004. P. 259–260.
60. Kimlin M.G., Striberg J.M., Parisi A.V., Meltzer R.S. Comparison of Brewer Spectrophotometer ultraviolet data from similar latitudes in the northern and southern Hemisphere // J. Atmos. and Sol.-Terr. Phys. 2003. V. 65. N 16–18. P. 1401–1410.
61. Иванова Н.С., Крученицкий Г.М., Черников А.А. Создание первой очереди системы мониторинга УФ-радиации в России // Оптика атмосф. и океана. 1999. Т. 12. № 1. С. 5–9.
62. Grant R.H., Slusser J.R. Spatial variability in UV radiation during the growing season across the continental USA // Theor. Appl. Climatol. 2003. V. 74. N 3–4. P. 167–177.
63. Slaper H., den Outer P.N., Williams J., Bais A., Kawrova J., Koskova T., Lakkala K., Seckmeyer G., Weihs Ph. Towards a European UV-climatology utilizing ground-based and satellite based analysis // Proc. Quadren. Ozone Symp. Kos, Greece, 2004. P. 249–259.
64. Repapis C., Philandras C., Paliatso A.G., Zanis P., Zerefos C., Nastos P., Eleftheratos K., Meleti C., Balis D. A 10-year Climatology of the air pollution effect on erythemal UV-B doses reaching ground level at Athens Greece // Proc. Quadren. Ozone Symp. Kos, Greece, 2004. P. 251–252.
65. Lakkala K., Kuro E., Turunen T. Spectral UV measurements at Sodankula during 1990–2001 // Proc. Quadren. Ozone Symp. Kos, Greece, 2004. P. 1115–1116.
66. Semenov V.K., Ignatova N.I., Arefev V.N., Kashin F.V. Measurements of solar UV radiation and total ozone in mountain region of Northern Tien Shan // Proc. Quadren. Ozone Symp. Kos, Greece, 2004. P. 1148–1149.
67. Bernhard G., Booth C.R., Ebrahimian J.C., Stone R., Dutton E. Ultraviolet and visible radiation at Barrow, Alaska Foundation: climatology and influencing factors on the basis version 2 National Science Foundation network data // J. Geophys. Res. 2007. V. 112. D09101. doi: 10.1029/2006JD007865.
68. Daheback A., Gelsor N., Starnes J.J., Gjessing Y. UV measurements in the 3000–5000 m altitude region in Tibet // J. Geophys. Res. 2006. V. 111. D09308. doi: 10.1029/2006JD007700.
69. Gutierrez-Marco E., Hernandez E., Camacho J.L., Labajo A. Analysis of UVB values in the centre of the Iberian Peninsula // Atmos. Res. 2007. V. 84. N 4. P. 345–352.
70. Bernhard G., Booth C.R., Ebrahimian J.L., Nichol S.E. UV climatology at Mc Murdo station, Antarctica, based on version 2 data of the National Science Foundation's Ultraviolet Radiation Monitoring Network // J. Geophys. Res. 2006. V. 111. D11201. doi: 10.1029/2005JD005857.
71. Den Outer P.N., Slaper H., Tax R.B. UV radiation in the Netherlands: Assessing long-term variability and trends in relation to ozone and clouds // J. Geophys. Res. 2005. V. 110. D02203. doi: 10.1029/2006JD004824.
72. Srivastava M., Singh S., Saha A., Dumka U.C., Hegde P., Singh P., Pant P. Direct solar ultraviolet irradiance over Nainital, India, in the central Himalayas for clear-sky day conditions during December 2004 // J. Geophys. Res. 2006. V. 111. D08201. doi: 10.1029/2005JD006141.
73. Шамин А.Ю. Особенности спектрального состава приземной УФ-радиации в г. Иркутске // Оптика атмосф. и океана. 2002. Т. 15. № 11. С. 964–968.
74. Батуева Е.В., Базаров А.В., Дарижанов Д.Д., Гришаев М.В., Зуев В.В., Зуев П.В., Смирнов С.В. Комплексные измерения в Бурятии общего содержания озона, суммарного содержания и вертикального распределения диоксида азота и спектральной УФ-облученности // Оптика атмосф. и океана. 2001. Т. 14. № 12. С. 1153–1158.
75. Ciren P., Li Zh. Long-term global earth surface ultraviolet radiation exposure derived from ISCCP and Toms Satellite measurements // Agr. Forest Meteorol. 2003. V. 120. N 1. P. 51–68.
76. Cede A., Luccini E., Nunez L., Piacentini R.D., Blumthaler M., Herman J.R. TOMS-derived erythemal irradiance versus measurements at the station of the Argentine UV Monitoring Network // J. Geophys. Res. 2004. V. 109. D08109. doi: 10.1029/2004JD004519.
77. Nazaryan H., Mc Cormick M.P. Comparisons of Stratospheric Aerosol and Gas Experiment (SAGE II) and Solar Backscatter Ultraviolet Instrument (SBUV/2) ozone profiles and trend estimates // J. Geophys. Res. 2005. V. 110. D17302. doi: 10.1029/2004JD005483.
78. Kazantzidis A., Bais A.F., Grobner J., Herman J.R., Kazadris S., Kyro E., den Outer P.N., Garane K., Gorts P., Lakkala K., Meleti C., Slaper H., Tax R.B., Turunen T., Zerefos C.S. Comparison of satellite-derived UV irradiance with ground-based measurements at four European stations // J. Geophys. Res. 2006. V. 111. D13207. doi: 10.1029/2005D006672.
79. Dutton E.G., Nelson D.W., Stone R.S., Longenecker D., Carlaugh G., Harris J.M., Wendell J. Decadal variations in surface solar irradiance as observed in a remote network // J. Geophys. Res. 2006. V. 111. D19101. doi: 10.1029/2005JD006901.

80. Kerr J.B. The relationships between UV radiation and other geophysical variables // Proc. Quadren. Ozone Symp. Kos, Greece, 2004. P. 247–248.
81. Kylling A., Dahlback A., Mayer B. The effect of clouds and surface albedo on UV irradiances at a High Latitude Site // Geophys. Res. Lett. 2000. V. 27. N 9. P. 1411–1414.
82. Kylling A., Mayer B. Ultraviolet radiation in partly snow covered terrain: Observations and three-dimensional simulations // Geophys. Res. Lett. 2000. V. 28. N 19. P. 3365–3368.
83. Pribulova A. UV-B radiation in the High Tatras Mountains. Effect of Snow Cover, altitude and clouds on the solar UV-B radiation // Proc. Quadren. Ozone Symp. Kos, Greece, 2004. P. 1140–1141.
84. Krzyskin J.W. Ozone profile and aerosols forcing on the UV radiation: Analysis of the clear-sky UV measurements (1992–2002) at Belsk, Poland // Proc. Quadren. Ozone Symp. Kos, Greece, 2004. P. 1111–1112.
85. Akagi K., Nagata K., Saito K., Kamata Y., Hashimoto T., Sasaki T. Evaluation of aerosol and other effects on surface ultraviolet in Japan // Proc. Quadren. Ozone Symp. Kos, Greece, 2004. P. 1103–1104.
86. Torres O., Krotkov N. Aerosol absorption effects in the TOMS UV algorithm // Proc. Quadren. Ozone Symp. Kos, Greece, 2004. P. 1163–1164.
87. Diaz A.M., Garcia O.E., Diaz J.P., Exposito F.J., Utrillas M.P., Martinez-Lozano J.A., Alados-Arboledas L., Olmo F.J., Lorente J., Cachorro V., Horvath H., Labajo A., Sorribes M., Vilarlana J.M., Silva A.M., Elias T., Pujadas M., Rodriguez J.A., Gonzalez J.A. Aerosol radiative Forcing efficiency in the UV region over south-eastern Mediterranean: VELETA 2002 campaign // J. Geophys. Res. 2007. V. 112. D06213. doi: 10.1029/2006JD007348.
88. Palancar G.G., Toselli B.M. Effects of meteorology and tropospheric aerosols on UV-B radiation: a 4-year study // Atmos. Environ. 2004. V. 38. N 17. P. 2749–2757.
89. Pfeifer M.T., Koepke P., Reuder J. Effects of altitude and aerosol on UV radiation // J. Geophys. Res. 2006. V. 111. D01203. doi: 10.1029/2006JD006444.
90. Reinart A., Kikas U., Tamm E. Investigation of aerosol component influencing atmospheric transfer of UV radiation in Baltic Sea region // J. Geophys. Res. 2006. V. 111. D02205. doi: 10.1029/2005JD005726.
91. Winiwski S., Frederick J.F. Ultraviolet radiation and Clouds: Couplings to tropospheric air quality // J. Geophys. Res. 2005. V. 110. D22202. doi: 10.1029/2005JD006199.
92. Lovengreen Ch., Fuenzalida H.A., Videla L. On the spectral dependency of UV radiation enhancements due to clouds in Valdivia, Chile (39.8°S) // J. Geophys. Res. 2005. V. 110. D14207. doi: 10.1029/2004JD005372.
93. Foyo-Moreno I., Alados I., Olmo F.J., Vida J., Alados-Arboledas L. On the use of a cloud modification factor for solar UV (290–385 nm) Spectral range // Theor. Appl. Climatol. 2001. V. 68. N 1–2. P. 41–50.
94. Kuchinke C., Nunez M. Cloud transmission estimates of UV-B erythemal irradiation // Theor. Appl. Climatol. 1999. V. 63. N 3–4. P. 149–161.
95. Luccini E., Cade A., Piacentini R.D. Effect of clouds on UV and total irradiance at Paradise Bay, Antarctic Peninsula, from a summer 2000 campaign // Theor. Appl. Climatol. 2003. V. 75. N 1–2. P. 105–116.
96. Adam M.E.-N., Shazly S.M. Attenuation of UV-B radiation in the atmosphere: Clouds effect, at Qena (Egypt) // Atmos. Environ. 2007. V. 41. N 23. P. 4856–4864.
97. Перов С.П., Хргиан А.Х. Современные проблемы атмосферного озона. Л.: Гидрометеиздат, 1980. 288 с.
98. Александров Э.Л., Кароль И.Л., Ракирова Л.Р., Седунов С., Хргиан А.Х. Атмосферный озон и изменения глобального климата. Л.: Гидрометеиздат, 1982. 168 с.
99. Кондратьев К.Я., Никольский Г.А. Солнечная активность и климат. Данные наблюдений. Конденсационная и озонная гипотезы // Исслед. Земли из космоса. 1995. № 5. С. 3–7.
100. Austin J., Hood L.L., Soukharev B.E. Solar cycle variations of stratospheric ozone and temperature in simulations of a coupled chemistry-climate model // Atmos. Chem. Phys. 2007. V. 7. N 6. P. 1693–1706.
101. Simmhuber B.-M., von der Gothen P., Simmhuber M., Rex M., Konig-Langlo G., Oltmans S.J. Large decadal scale changes of polar ozone suggest solar influence // Atmos. Chem. Phys. 2006. V. 6. N 7. P. 1835–1841.
102. Labitzke K., Austin J., Butchart N., Knight T., Takahashi M., Nakamoto N., Nagashima T., Haigh J., Williams V. The global signal of the 11-year solar cycle in the stratosphere: observations and models // J. Atmos. and Sol.-Terr. Phys. 2002. V. 64. N 2. P. 203–210.
103. Steinbrecht W., Claude H., Winkler P. Enhanced upper Stratospheric ozone: Sign of recovery or solar cycle effect? // J. Geophys. Res. 2004. V. 109. D02308. doi: 10.1029/2003JD004284.
104. Груздев А.Н., Брассёр Г.П. Воздействие 11-летнего цикла солнечной активности на характеристики годового хода общего содержания озона // Изв. РАН. Физ. атмосф. и океана. 2007. Т. 43. № 3. С. 379–391.
105. Марчук Г.И., Кондратьев К.Я., Алоян А.Е., Вароцос К.А. Изменение общего содержания стратосферного и тропосферного озона: Наблюдения и численное моделирование // Исслед. Земли из космоса. 1999. № 5. С. 12–30.
106. Egorova T., Rozanov E., Peter T., Haberreiter M., Schmutz W., Manzini E., Zubov V. Solar variability effects on dynamics and chemistry of the atmosphere and the surface air temperature: evaluation of UV and visible radiation influence // Proc. Quadren. Ozone Symp. Kos, Greece, 2004. P. 742–743.
107. Larkin A., Haigh J.D., Djavidnia S. The effect of solar UV irradiance variations of the earth's atmosphere // Space Sci. Rev. 2000. V. 94. P. 199–214.
108. Складов Ю.А., Двинских В.А., Бричков Ю.И., Катюма А.М. Переменность потока излучения Солнца и ее земные проявления // Исслед. Земли из космоса. 1998. № 6. С. 40–46.
109. Нусинов А.А., Антонова Л.А., Казачевская Т.В., Катюшина В.В., Свидский П.М. Масштаб циклических вариаций крайнего ультрафиолетового и рентгеновского излучения Солнца по данным об ионосферном E-слое и результатам прямых измерений в различных циклах активности // Геомагнетизм и аэрон. 1999. Т. 39. № 6. С. 39–44.
110. Simic S., Weihs P., Kromp-Koeb H., Vasec A., Laube W. Investigations of long and short-term changes in total ozone and UV radiation at the Sonnblick Observatory (3106 m, Austria) // Proc. Quadren. Ozone Symp. Kos, Greece, 2004. P. 1154–1155.
111. Mc Kenzie R., Bodeker G., Kotkamp M., Johuston P. Long term changes in summer time UV radiation in New Zealand in response to ozone change // Proc. Quadren. Ozone Symp. Kos, Greece, 2004. P. 257–258.
112. Palancar G., Toselli B.M. Effects of meteorology on the annual and in terannual cycle of the UV-B and total radiation in Cordoba City, Argentina // Atmos. Environ. 2004. V. 38. N 7. P. 1073–1082.

113. *Balis D.S., Amiridis V., Zerefos C., Kazantzidis A., Kazadris S., Bais A.F., Meleti C., Gerasopoulos E., Papagannis A., Matthias V., Dier H., Andreae M.O.* Study of the effect of different type of aerosols on UV-B radiation from measurements during EARLINET // *Atmos. Chem. Phys.* 2004. V. 4. N 2. P. 307–321.
114. *Белан Б.Д., Зуев В.В., Скляднева Т.К., Смирнов С.В., Толмачев Г.Н.* О роли суммарного озона в фотохимическом образовании его тропосферной части // *Оптика атмосф. и океана.* 2000. Т. 13. № 10. С. 928–932.
115. *Голицын Г.С., Арефьев В.Н., Гречко Е.И., Груздев А.Н., Еланский Н.Ф., Елохов А.С., Семенов В.К.* Газовый состав атмосферы и его изменения // *Оптика атмосф. и океана.* 1996. Т. 9. № 9. С. 1214–1220.
116. *Fuglestvedt J.S., Jonson J.E., Wang W.C., Isaksen I.S.A.* Responses in tropospheric chemistry to changes in UV fluxes, temperature and water vapor densities // *Atmospheric Ozone as a Climate Gas. NATO ASI Series.* Berlin: Springer-Verlag, 1995. V. 132. P. 145–163.
117. *Староватов А.А., Гарцман В.Л.* О возможном влиянии стратосферного озона на концентрацию приземного О<sub>3</sub> // *Тезисы Междунар. конф. ENVIROIS-2004.* Томск, 2004. С. 58–59.
118. *Sudo K., Takahashi M., Akimoto H.* The roles of stratospheric ozone in past and future tropospheric ozone budgets and trends // *Proc. Quadren. Ozone Symp. Kos, Greece, 2004.* P. 205–206.
119. *Isaksen I.S.A., Zerefos C., Kourtidis K., Meleti C., Dabsoron S.B., Zanis P., Balis D., Sundet J.K.* Surface level ozone changes induced by stratospheric ozone changes // *Proc. Quadren. Ozone Symp. Kos, Greece, 2004.* P. 976–977.

*B.D. Belan, T.K. Sklyadneva.* **Tropospheric ozone. 4. Photochemical formation of tropospheric ozone: the role of solar radiation.**

In the review the factors determining mechanisms of photochemical formation of ozone in troposphere are considered. In the beginning, on the basis of an estimation of the budget of tropospheric ozone the basic from them are allocated. Formation of ozone in background and smogs conditions is separately considered. The description of other photochemical sources is resulted. Formation of ozone is analyzed at lightning categories, an ionic cycle, transport of ozone from a stratosphere in troposphere.