

Тропосферный озон. 5. Газы – предшественники озона**Б.Д. Белан***

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

Поступила в редакцию 11.08.2008 г.

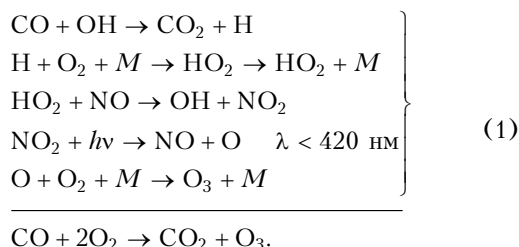
Рассматриваются источники, трансформация в атмосфере и стоки газов, из которых образуется озон в тропосфере. Показано, что основными газами – предшественниками озона – являются оксид углерода, метан и углеводороды различной природы. Приводятся схемы, по которым из перечисленных соединений образуется озон. Обобщены оценки баланса газов в атмосфере. Кратко описана их пространственно-временная динамика.

Ключевые слова: озон, оксид углерода, метан, углеводороды, окисление, источник, сток.

Из уравнения (1), приведенного в предыдущем обзоре [1], следует, что основными газами – предшественниками озона являются оксид углерода, метан и углеводороды различной природы. В настоящей статье рассмотрим их роль в образовании озона, источники поступления в атмосферу, механизмы удаления из воздуха, а также их пространственно-временную динамику.

1. Оксид углерода

Уже самые первые исследования совместного поведения в атмосфере озона и оксида углерода выявили их высокую положительную корреляцию [2–4], отражающую важную роль этого газа в образовании озона. После открытия Х. Леви [5] значимости гидроксила OH в тропосфере и его наличия в значительных количествах П. Крутцен показал [6, 7] дальнейший механизм окисления оксида углерода:



Важным моментом в этом цикле является то, что в ходе цепочки реакций восстанавливается гидроксил OH, который может окислять следующую молекулу CO.

Исследование изменения концентрации CO в фоновых районах в доиндустриальный период

и в настоящее время показывает, что она возросла. Так, в доиндустриальный период, по данным [8], она составляла в Гренландии 90 млрд⁻¹, в Антарктиде 55 млрд⁻¹. В [9] получено более низкое значение для Антарктиды – (38 ± 7) млрд⁻¹. В настоящее время она оценивается в среднем 100 млрд⁻¹ [10], хотя в [11] имеется уточнение, что в Северном полушарии концентрация CO в среднем составляет 140 млрд⁻¹, а в южном – 50 млрд⁻¹.

Концентрация оксида углерода в атмосфере, как и многих других газов, определяется процессами их поступления, трансформации в воздухе и стока разными способами.

Все источники поступления CO в атмосферу можно разделить на две большие группы: природные и антропогенные [12]. К природным относятся: эмиссия почвой, растительностью, водной поверхностью океана и менее значимые. Основные антропогенные – это сжигание топлива всех видов, выжигание растительности и т.п. [13]. По данным международной группы экспертов по изменению климата (МГЭИК), общее поступление CO в атмосферу в настоящее время оценивается в 2800 Тг/год [14]. Из них 1550 Тг выбрасываются непосредственно в атмосферу, 800 Тг образуются при окислении метана, 270 Тг – при окислении других углеводородов, остальное дают другие источники.

Прежде чем перейти к оценке значимости того или иного источника, остановимся на вопросе о том, как разделяются вклады природной и антропогенной компонент. Для этого используется изотопный анализ [15]. Отличие концентрации изотопов в четырех основных источниках показано в табл. 1, из которой видно, что комбинации изотопов для того или иного источника CO весьма существенно отличаются.

Следует подчеркнуть, что такая идеальная картина может быть нарушена внешним воздей-

* Борис Денисович Белан (bbd@iao.ru).

нием, как, например, показано в [17] в случае солнечных вспышек. Однако такие процессы бывают не столь часто, и можно надеяться, что в большинстве случаев с помощью этого метода будет получен объективный анализ.

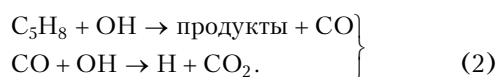
Таблица 1
Концентрация изотопов в четырех источниках оксида углерода [16]

Источник	¹³ C, млн ⁻¹	¹⁴ CO (млн ⁻¹ C)	¹⁸ O, млн ⁻¹	¹⁷ O, млн ⁻¹
Сжигание бензина	-27,5	0	23,5	0
Сжигание растительности	-22,9	~115	17,2	0
Окисление метана	-51,1	~125	0	0
Окисление углеводов	-32,2	~110	0	0

Рассмотрим основные природные источники оксида углерода. Одним из основных природных источников оксида углерода является почва [18], в которой образование СО происходит микробиологическим или химическим путем [19]. Согласно [20] оксид углерода образуется в основном в ходе абиотических химических реакций. Эти реакции могут обеспечивать потоки СО из почвы в атмосферу до 16 нг·м⁻²·с⁻¹ [21, 22]. В табл. 6 будут представлены оценки этого источника.

В работе [23] было показано, что зеленая растительность может выделять СО, который поступает затем в воздух. Дальнейшие исследования [24–27] выявили особенности этого процесса. Оказалось, что СО выдыхают молодые проростки. По мере взросления изменяется и процесс выделения оксида углерода. Сначала выделение идет на свету и прекращается в темноте, а затем на 3–5-й нед жизни зелень начинает поглощать угарный газ из окружающей среды. По данным [26], производство СО растительностью может достигать 10¹¹ молек·см⁻²·с⁻¹.

Растительность также может производить легколетучие органические соединения (ЛОС) [28], которые при окислении, так же как и метан, дают достаточно большой вклад в баланс СО в атмосфере. Динамика образования СН₄ и ЛОС будет рассмотрена в следующих разделах. Сам процесс согласно [29] происходит по следующему механизму:



Еще одним природным источником СО является океан, в котором этот газ образуется в результате микробного метаболизма [12, 19]. О том, что океан генерирует в атмосферу оксид углерода, свидетельствует уменьшение его концентрации на 50 млрд⁻¹ на высоте 10 м от поверхности воды [30]. При этом продуктивность океана возрастает с увеличением интенсивности солнечного излучения с $\lambda > 297$ нм [31]. Вместе с тем, несмотря на многочисленные исследования, оценка значимости этого источника различается на 2 порядка – от 13 до 1200 Тг/год [32–34].

К природным, но периодическим источникам СО можно отнести и выбросы газов при вулканических извержениях. В качестве примера приведем табл. 2 [18].

Таблица 2
Сравнение состава атмосферы и газов Толбачинского извержения, % [18]

Соединение	Атмосфера	Газы	
		С учетом паров воды	Сухие
H ₂ O	1,4	78,56	–
CO ₂	3,3·10 ⁻²	4,87	22,71
CO	1,2·10 ⁻⁵	0,39	1,86
CH ₄	1,7·10 ⁻⁴	0,44	2,05
N ₂ O	3,3·10 ⁻⁵	0,0	0,0

Из табл. 2 видно, что хотя концентрация СО в вулканических газах меньше, чем СО₂, но она соизмерима с концентрацией метана. Оценки глобального вклада, по-видимому, будут индивидуальными для каждого извержения.

Интересный факт о еще одном возможном источнике оксида углерода приведен в работе [35], в которой говорится о повышении концентрации окиси углерода в свежеснежавшем снеге за счет фотолитических процессов. Воспроизведение подобных процессов в лабораторных условиях привело к аналогичным результатам. Если снег в камере подвергался облучению солнечной радиацией, то наблюдалось быстрое увеличение концентрации СО. При затемнении происходило уменьшение концентрации. Оценка газообмена между снежным покровом и атмосферой дала значение потока СО около 0,6 млрд⁻¹/сут, что может оказаться существенным вкладом в концентрацию оксида углерода в региональном масштабе. Авторы [35] полагают, что поскольку недавние исследования выявили наличие в снежном покрове формальдегида, то фактором, ответственным за образование СО в снеге, может быть фотолиз Н₂СО.

Следующими источниками поступления СО в атмосферу можно назвать сжигание растительности (антропогенный фактор) и лесные пожары (природный). Эти источники в настоящее время признаются чуть ли не основными. Поэтому им уделяется повышенное внимание исследователей.

Глобальная эмиссия СО за несколько лет приведена в табл. 3.

Таблица 3
Годовая эмиссия (Тг/год) СО при лесных пожарах и площадь пожаров (млн км²/год) [36]

Год	1997	1998	1999	2000	2001	2002	2003	2004	Среднее
Эмиссия	557	591	392	337	365	418	397	405	433
Площадь	3,3	3,7	3,4	3,5	3,8	3,4	2,9	3,1	3,4

Из табл. 3 следует, что эмиссия СО от лесных пожаров изменяется в разные годы в 1,75 раза при изменении площадей пожаров в 1,28 раза. Для отдельных регионов и годов эти соотношения могут быть и больше [37–40].

Основными регионами, которые дают заметный вклад в глобальный баланс CO за счет сжигания растительности, являются территории России [41, 42], Западной Европы [43, 44], Северной Америки и Аляски [45, 46], Африки [47–49], Восточной Азии, включая Китай [50–52]. Следует особо сказать об Южной Америке, где лесные массивы выжигаются для увеличения сельскохозяйственных угодий [13, 14]. Здесь регион выступает уже как антропогенный источник.

Основными антропогенными источниками выбросов CO в атмосферу являются энергетика, промышленность и транспорт. Их географическое распределение по земному шару приведено в [53]. Данные по отдельным регионам или странам можно найти в [54–57]. Поскольку литература по этому вопросу весьма обширна и обобщена во многих монографиях, приведем лишь общие оценки, опубликованные в [54–57].

Естественно, что в табл. 4 регионы существенно различаются между собой, поскольку различны их уровни промышленного развития, да и объединены они по непропорциональным территориям.

Таблица 4
Выбросы оксида углерода (Тг/год) по различным регионам и прогноз их изменения

Год	1990	2000	2010	2020	2030
Европа + Россия	95,8	63,3	48,0	44,1	47,0
Северная Америка	88,2	80,0	62,3	71,0	75,9
Азия+Океания	173,8	189,8	176,2	160,5	162,3
Латинская Америка	68,6	51,6	36,9	30,8	23,1
Африка + Средний Восток	65,4	85,8	88,8	95,5	88,6

Табл. 5 демонстрирует положительный прогноз на будущее – сокращение выбросов за 35 лет на 1/4 часть, т.е. на 25%. Такое сокращение планируется за счет применения более современных технологий и перевода ряда отраслей на неорганические виды топлива. В целом, как показано в [58], вариации глобальной годовой эмиссии CO могут достигать 30%, а региональная изменчивость еще выше. Она может изменяться от 2 до 5 раз.

В связи с тем, что значительного роста концентрации оксида углерода за последние 100 лет не зафиксировано, в природе установился баланс этой

компоненты воздуха и имеются кроме источников соизмеримые с их мощностью стоки.

Таблица 5
Выбросы оксида углерода (Тг/год) различными отраслями и прогноз их изменения

Отрасль	1990	1995	2000	2010	2020	2030
Электроэнергетика	59,7	45,3	35,2	22,6	20,0	15,4
Промышленность	17,8	18,3	19,6	18,6	20,1	21,9
Домашнее хозяйство	246,4	252,1	238,4	229,5	214,8	184,5
Автотранспорт	186,6	190,4	174,2	120,5	118,2	133,9
Железнодорожный транспорт	24,4	18,9	20,3	25,2	30,8	37,7
Другие виды транспорта	14,9	16,0	16,0	16,0	16,0	16,0

Один из механизмов удаления CO из атмосферы был приведен выше – это окисление оксида углерода по циклу (1). По мнению авторов [59], таким путем из тропосферы удаляется более 90% поступившего CO. Оставшаяся часть, очевидно, стекает на подстилающую поверхность [59, 60] и как бы разделяется. Одна часть CO поглощается растительностью, другая – почвой.

Специальные эксперименты, в которых использовался радиоактивный изотоп углерода, позволили установить, что поглощение окиси углерода листьями происходит днем и ночью [61].

Первые результаты, подтвердившие важность почвы как приемника CO из атмосферы, были получены в 1926 г. [60]. Более поздние оценки глобального стока CO на почву, выполненные в [62, 63], составляют $1,4 \cdot 10^{10}$ и $4,5 \cdot 10^8$ т/год соответственно. Вероятно, такие большие различия объясняются тем, что авторы работ опирались на эксперименты, в которых использовались существенно различные по величине концентрации CO – 100 и 200 млрд⁻¹ соответственно. Более поздние оценки представлены в [14, 20, 64].

Из табл. 6 видно, насколько не точны наши оценки баланса оксида углерода в атмосфере и в какой степени они отличаются друг от друга.

Авторы [28] попытались от глобального баланса перейти к вкладу различных источников в среднюю концентрацию CO в атмосфере. Результаты этих попыток приведены в табл. 7.

Таблица 6
Глобальный газовый бюджет CO (Тг/год)

Источник	Ссылка			
	[14]	[20]	[64]	[65]
Почвенные источники: технологические	300–550	640 ± 200	383	571
Сжигание биомассы	300–700	1000 ± 600	784	409
Почва и растительность	80–360	75 ± 25	165	160
Океаны		100 ± 90	165	20
Почва, <i>всего</i>			1495	1160
Окисление CH ₄	400–1000	600 ± 300	643	
Окисление RH	200–600	900 ± 500	403	
<i>Всего</i>		3300 ± 1700	2543	
Сток: химические процессы	1400–2600	2000 ± 600	2240	
Сухое осаждение	200–600	390 ± 140	300	
Содержание в атмосфере			410	
Время жизни, день			60	

Таблица 7

**Среднеглобальная концентрация (отношение смеси)
СО, млрд⁻¹**

Антропогенные источники	21
Сжигание биомассы	22
Другие источники на подстилающей поверхности	6
Окисление:	
СН ₄	22
изопренов	7
терпенов	2
других природных углеводородов	6
антропогенных углеводородов	4
Общая приземная концентрация	90

В особых комментариях данные табл. 7 не нуждаются. Отметим только, что антропогенные источники СО достигают в среднем 30%, если учесть, что сжигание биомассы также имеет частично антропогенную природу.

Скорость оседания СО на почву, по данным [65], изменяется от 0 до $8 \cdot 10^{-2} \text{ см} \cdot \text{с}^{-1}$ при среднеглобальном значении $2-3,5 \cdot 10^{-2} \text{ см} \cdot \text{с}^{-1}$.

Охарактеризуем кратко пространственно-временную изменчивость распределения оксида углерода. В настоящее время достаточно подробную информацию об этом дают спутниковые методы [66–82]. В них же даются погрешности измерений и сопоставляются различные методы. С помощью спутникового зондирования составлено глобальное распределение оксида углерода в приземном слое атмосферы. С меньшей точностью восстановлено его вертикальное распределение в тропосфере. Выявлены рациональные и сезонные особенности его пространственно-временной изменчивости. Тем не менее современный уровень развития дистанционного зондирования не позволяет достичь необходимой точности для большинства практических применений. Параллельно существует и сеть наземных измерений, которая выполняет двойную функцию. Во-первых, на ней проводятся измерения СО с необходимой для практики точностью. Во-вторых, данные этой сети используются для калибровки приборов и валидации методик спутникового зондирования. Опираясь на данные этой сети, проведем дальнейший анализ.

Вначале рассмотрим суточный ход концентрации оксида углерода. Надо сказать, что он существенно различается в фоновом и урбанизированном районах. В фоновом суточный ход СО практически нейтральный. Это хорошо видно из рис. 1, на котором приведен многолетний годовой ход, полученный нами на TOR-станции в районе г. Томска [83, 84].

Из рис. 1 видно, что вариации концентрации СО в течение суток не превышают 50 мкг/м^3 при среднем значении 170 мкг/м^3 . Приведенные на графике среднеквадратические отклонения дают представления об естественной изменчивости этой компоненты воздуха. Небольшой максимум в 8–9 ч местного времени скорее всего обусловлен не пол-

ной «очисткой» массива данных от воздействия, расположенного недалеко от TOR-станции г. Томска. По данным [85], такое воздействие наблюдается в районе измерений в 10–15% случаев.

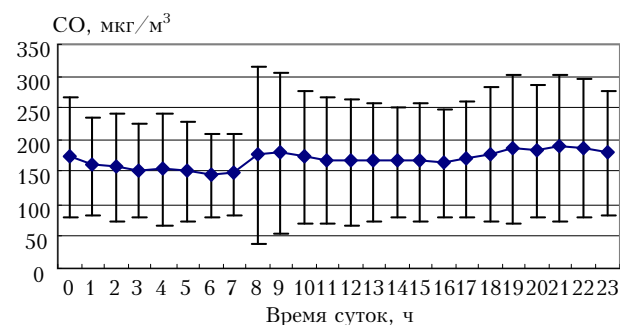


Рис. 1. Средний многолетний суточный ход концентрации оксида углерода в районе г. Томска

Несущественно картина изменяется и в разные сезоны года. Это хорошо видно из рис. 2.

Близкие к приведенным выше результаты получены и для других фоновых районов в иных физико-географических условиях [86–88]. Разброс же данных, которые видны на рис. 1 и 2, обусловлен либо дальним переносом примесей, в том числе от антропогенных и природных источников, либо сменой воздушных масс [89–97]. При этом часть соединений начинает взаимодействовать в процессе переноса, что способствует образованию озона, и в пункт измерений приходит воздух с повышенным содержанием не только газов-предшественников, но и озона [98–101].

В отличие от фоновых условий, суточный ход СО в урбанизированных районах, особенно в городах, имеет два максимума. Первый — в утренние часы, когда население едет на работу, и второй — в вечернее время, когда возвращается с работы [102–108]. При этом и концентрация оксида углерода в таких районах заметно выше, чем в фоновых. В городах она может превышать фоновую в десятки раз.

Интересный цикл работ, позволивший сопоставить концентрации СО фоновых и урбанизированных районов на громадных просторах России, выполнен сотрудниками ИФА РАН в эксперименте «Тройка» с помощью вагона-лаборатории [109–112]. Полученные результаты дали возможность оценить масштабы воздействия, как пространственные, так и временные, урбанизированных территорий на фоновые регионы, выявить основные источники СО в России.

Годовой ход концентрации оксида углерода в фоновых районах достаточно хорошо выражен. Максимум концентрации наблюдается в весенний период, минимум — в летний [113–116]. На территории России максимум наблюдается даже раньше. Об этом свидетельствуют наши измерения [84] и результаты [117]. Типичный профиль годового хода, построенный по данным TOR-станции, приведен на рис. 3.

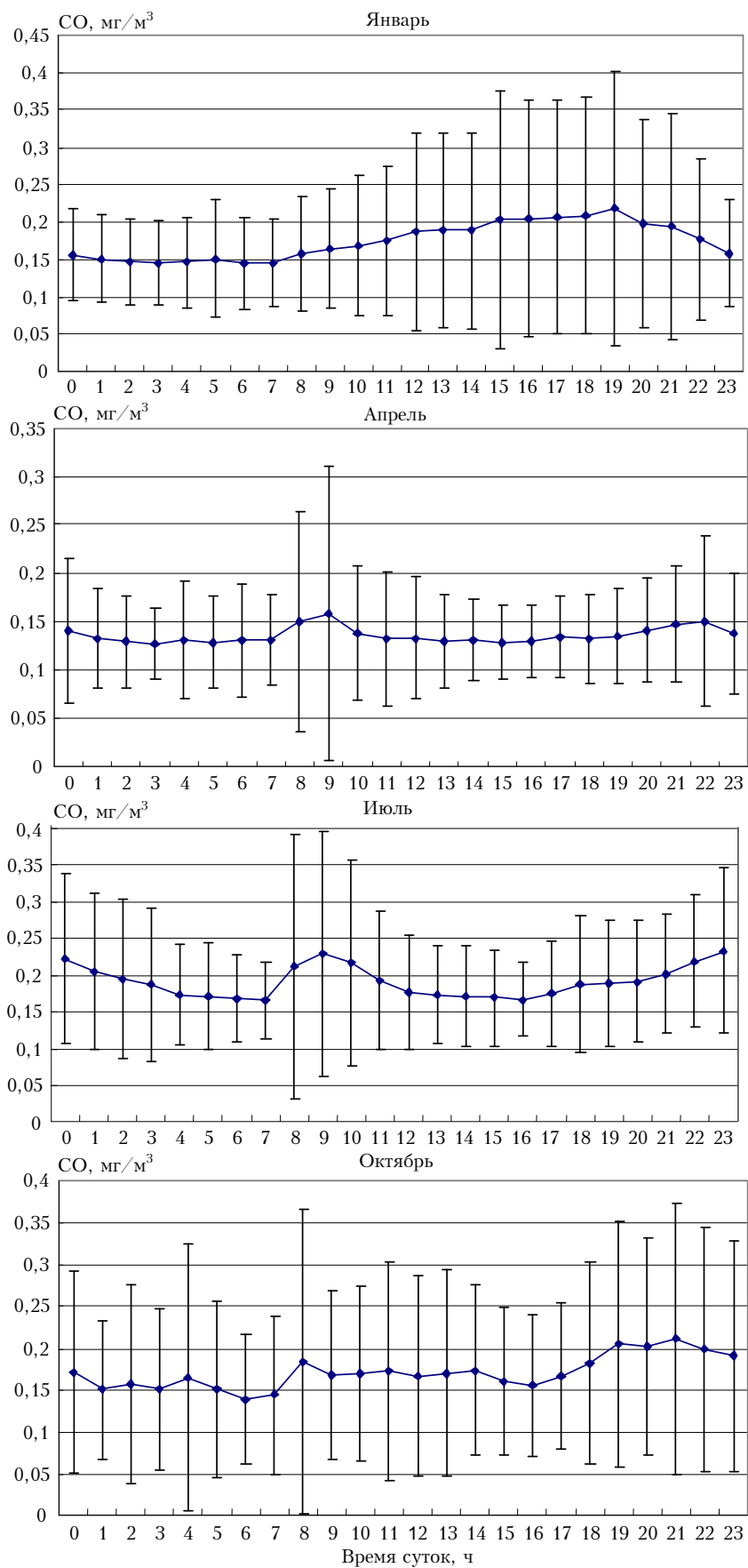


Рис. 2. Средний многолетний суточный ход СО в г. Томска для основных месяцев сезона

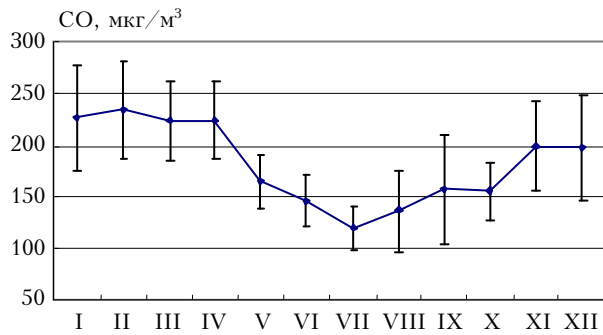


Рис. 3. Средний многолетний годовой ход оксида углерода в районе г. Томска

На годовой ход CO заметное влияние оказывают перенос воздуха из антропогенных источников, лесные пожары [118, 119]. Нарушение монотонности на рис. 3 в сентябре месяце и является результатом такого влияния. В этот же период наблюдается и наибольшее среднее квадратическое отклонение.

В урбанизированных районах и особенно в городах максимум концентрации CO сдвигается с весенних месяцев на зимние. Это обусловлено несколькими обстоятельствами. Помимо транспорта, выбросы усиливаются от отопления в зимний период. В этот же период, как правило, опускается уровень инверсий и, как следствие, уменьшается высота слоя перемешивания, в котором рассеиваются примеси. За счет появления снега во многих районах снижается скорость стока оксида углерода на подстилающую поверхность [120–122].

В силу того что основные источники оксида углерода находятся у поверхности Земли, а сток, за исключением осаднения на подстилающую поверхность, распределен в тропосфере, его вертикальное распределение отражает такой баланс [123].

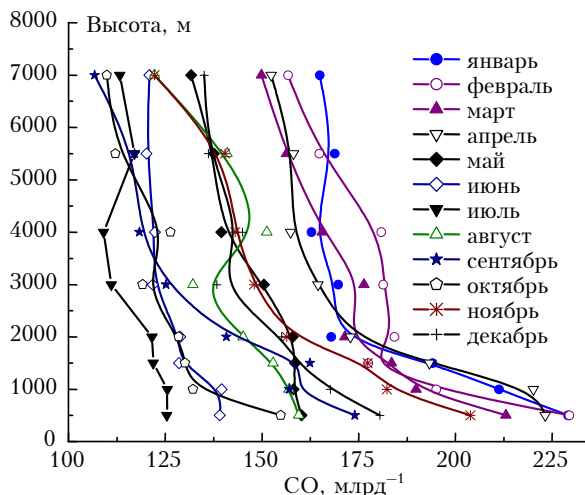


Рис. 4. Среднее многолетнее распределение оксида углерода над югом Западной Сибири

Из рис. 4 видно, что наибольшая концентрация CO во все месяцы наблюдается в пограничном слое. Затем происходит резкое уменьшение содержания

оксида углерода при переходе от пограничного слоя в свободную тропосферу (~2 км). Выше пограничного слоя наблюдается плавное уменьшение концентрации до высоты 7 км. Этот график построен по данным зондирования на самолете-лаборатории АН-30 «Оптик-Э» за период с июля 1997 по июль 2007 г., т.е. за 10 лет. Полеты выполнялись южнее г. Новосибирска, над лесным массивом в послеполуденное время.

С учетом важного значения оксида углерода в химии атмосферы исследование CO с помощью самолетов-лабораторий выполняется во многих ведущих организациях мира. В большинстве из них получены результаты [124–131], близкие к тем, которые показаны на рис. 4. Надо подчеркнуть, что эти результаты получены, во-первых, при отсутствии облачности, во-вторых, когда вблизи района полетов не наблюдалось лесных пожаров или других источников оксида углерода. В противном случае, как это показано в [132–134], «гладких» профилей получить не удастся.

Еще на один факт обращается внимание в работе [135]. Авторы обнаружили, что в окрестностях облака концентрация CO может изменяться от 15 до 30% в зависимости от расстояния до него.

Возможно, здесь срабатывает эффект, который теоретически предсказал И.П. Мазин в [136]. Проверка этого эффекта на примере аэрозоля [137] подтвердила наличие обмена воздухом между облаком и окружающим пространством. Причем обмен зависит от высоты. Ниже облака происходит вовлечение воздуха, над ним — выброс из облака в окружающую среду.

Завершая рассмотрение вертикального распределения оксида углерода в тропосфере, остановимся на результатах работы [138]. Авторы в ходе измерений получили вертикальные профили оксида углерода с нейтральным ходом или нулевым градиентом. Это может свидетельствовать о двух моментах. Первый заключается в том, что в Арктике нет источников CO вблизи поверхности. Второй, что если источники и есть, то в летний период, когда проводились измерения, наблюдалось хорошее вертикальное перемешивание. В пользу второго говорят и данные рис. 4 для июля. Видно, что в этот период вертикальное распределение CO даже в средних широтах близко к нейтральному.

И наконец, о тенденциях изменения концентрации оксида углерода.

По данным [139], из анализа долговременного тренда сделан вывод, что концентрация CO повышалась в Северном полушарии за предыдущие 30 лет на 1–2% в год. К этой работе примыкает и [140], в которой показано, что в период с октября 1984 по октябрь 1994 г. масса оксида углерода в атмосфере возросла на 24%. Причем рост был неравномерным: в Южном полушарии на 33%, в Северном — на 15%.

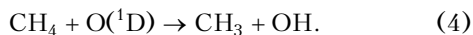
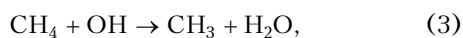
Противоположный результат получен в [141]. Показано, что в широтном диапазоне от 71° до 41° с.ш. в конце 80-х гг. XX в. наметилась тенденция к уменьшению концентрации CO. В Северном

полушарии уменьшение составляло в среднем $(7,3 \pm 0,9)$ млрд $^{-1}$ /год, в южном – $(4,2 \pm 0,5)$ млрд $^{-1}$ /год. Более поздняя публикация подтвердила подобную тенденцию [142].

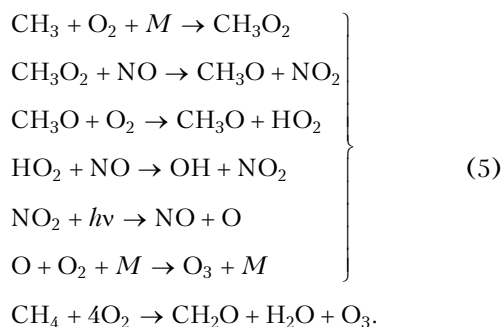
2. Метан

Значение метана для динамики тропосферного озона определяется его окислением имеющимся в атмосфере гидроксидом OH. В процессе окисления CH₄ может образоваться одна или несколько молекул озона.

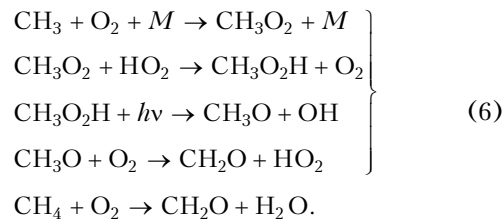
Окисление метана в атмосфере происходит по ветвящемуся механизму, в котором в роли переключателя цепей выступают оксиды азота [143]. Началом цикла, как правило, выступает образование радикала CH₃ по одной из следующих реакций:



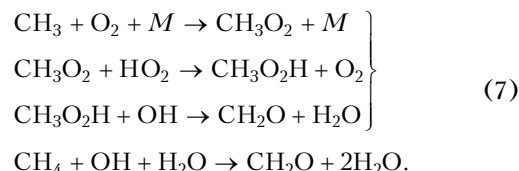
Образовавшийся по этим реакциям CH₃ вступает в дальнейшем в другие реакции, образуя разные циклы. Переход от одного цикла к другому зависит от концентрации NO и может включать до 200 элементарных стадий [144]. Если содержание NO близко или превышает 1 млрд $^{-1}$, то может реализоваться цикл:



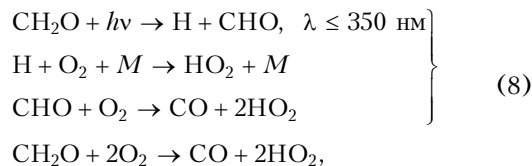
Когда концентрация NO лежит в пределах 1 млрд $^{-1}$... 1 трлн $^{-1}$, то развивается процесс



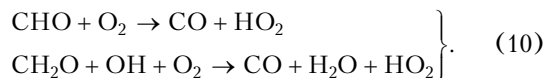
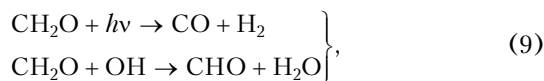
В случае очень низких концентраций NO (< 1 трлн $^{-1}$) реализуется следующая ветвь реакций:



В дальнейшем, при наличии ультрафиолетового излучения, образовавшийся формальдегид подвергается фотолизу или окислению с образованием CO:



или



Чаще для описания механизма окисления метана используется упрощенная схема [145], приведенная на рис. 5.

Видно, что при окислении одной молекулы CH₄ могут образоваться 4 молекулы озона и 3 молекулы гидроксила. Еще одна молекула O₃ может быть образована из монооксида углерода по реакциям (1), (2).

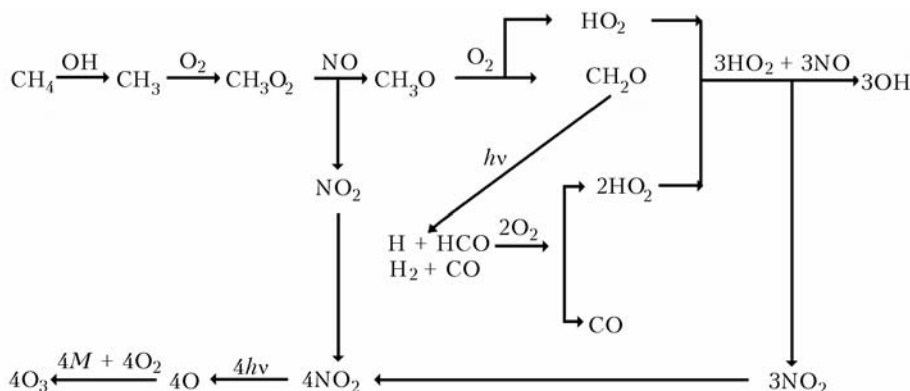


Рис. 5. Схема окисления метана в атмосфере

Реально при окислении одной молекулы метана образуется меньше 5 молекул озона, что связано с деструкцией O_3 у поверхности Земли и в реакциях его разрушения с другими газами.

Пройдя серию последовательных превращений, метан в тропосфере в конечном счете окисляется до углекислого газа [146]. Реакция метана с гидроксил-радикалами является основным стоком в тропосфере, и, по оценкам разных авторов, таким образом ежегодно окисляется от $2,9 \cdot 10^{14}$ до $5,5 \cdot 10^{14}$ г метана [147, 148].

В настоящее время имеется достаточно обширная литература [147–151], посвященная проблемам метана, где он рассматривается как один из основных парниковых газов. Ввиду значительности его вклада в интегральный парниковый эффект, пространственно-временная изменчивость CH_4 в атмосфере достаточно хорошо изучена.

Метан в атмосфере был обнаружен относительно недавно, в 40-х гг. XX в. [152]. Вначале А. Эйзель и М. Миджеоти предположили, что некоторые сильные полосы поглощения в инфракрасной области солнечного спектра могут быть вызваны атмосферным метаном. Первые непосредственные измерения концентрации CH_4 в тропосфере были выполнены в конце 1960-х гг., когда появились достаточно чувствительные методы анализа.

Средняя концентрация метана в тропосфере составляет $1,6–1,7$ млн⁻¹ и непрерывно возрастает. По данным [153], к настоящему времени среднеглобальная концентрация CH_4 приближается к $1,8$ млн⁻¹. Результаты измерений (как наземные [53, 55], так и спутниковые [154]) показывают, что его концентрация в континентальной тропосфере выше, чем в океанической. Повышение концентрации метана на континенте обусловлено наличием большего числа источников, как природных, так и антропогенных, и они мощнее.

По своему происхождению метан можно разделить на несколько типов [147]. Биогенный —

возникает в результате химической трансформации органического вещества; бактериальный (или микробный) — образуется в результате деятельности бактерий; термогенный — в результате термохимических процессов. Метан, возникший в результате химических реакций неорганических соединений, называется абиогенным.

К естественным источникам метана относятся его эмиссия из болот, тундры, водоемов, выделение животными, насекомыми, метангидраты, геохимические процессы. К антропогенным — рисовые поля, шахты, домашние животные, утечки при добыче полезных ископаемых, горение биомассы и разного рода топлив, свалки.

Согласно [148], основным природным источником метана в атмосфере служат анаэробные процессы деструкции органического вещества, происходящие при активном участии микроорганизмов. В ходе исследования потоков метана из подстилающей поверхности выяснилось, что поступление CH_4 в атмосферу зависит от типа почвы, температуры ее верхнего слоя, увлажнения, химического состава, кислотности, внесения удобрений и еще целого ряда параметров [155–163].

Измерение эмиссии метана из почвы осуществляется обычно следующими методами [164]: классический камерный метод, метод «гигантской» камеры, метод баланса массы, градиентный метод, вихревой метод (eddy correlation), метод накопления вихрей (eddy accumulation). Их достоинства и недостатки описаны в [164].

Некоторые данные измерений с помощью перечисленных методов представлены в табл. 8, из которой следует, что поступление метана в атмосферу из почвы может изменяться в очень широких пределах — от 0,01 до 32,8 мг/(м² · ч), т.е. почти на 4 порядка. Учитывая разнообразие распределения почв по территории земного шара, нетрудно прийти к выводу о сложности подсчета мощности этого источника в среднеглобальном разрезе.

Т а б л и ц а 8

Район	Участок	Поток метана, мг · м ⁻² · ч ⁻¹	Ссылка
Томская область	Пойма р. Иксы	3,1–6,1	
	Бакчарское болото	9,2–11,6	[165]
	Гавриловское болото	3,2–8,4	
	Карагайское болото	4,1–5,3	
Нидерланды, Рейкьявик	Пригород	2,5	[166]
Западная Сибирь	Малое болото	6,1–8,1	[167]
США, Онтарио	Озеро	0,01–0,3	[168]
Якутия, Чокурдах	Тундра	3,1	[169]
Ирландия (Mace Head)	Берег	0,35–0,54	[170]
Средиземноморье	Сосновый лес	0,06–0,07	[171]
Аляска, Юкон	Тундра (сухая)	0,1–0,6	
	Тундра (влажная)	4,0–17,7	[172]
	Вода озера	0,15–3,2	
Финляндия	Разные площадки	0,01–32,8	[173]
Канада, Шефервил	Болото	1,5–5,2	[174]
Монголия, р. Кеилин	Малое болото	0,05–9,6	[175]
Томская область, Плотниково	Березовый лес	0,09–0,28	[176]
Китай	Природные болота	2,9–19,6	[177]
Венесуэла	Саванна	0,04	[178]
Антарктида (восток)	Тундра	0,13–0,17	[179]

По мнению многих авторов, рисовые поля выделяют в атмосферу количество метана, соизмеримое с тем, которое поступает от заболоченной местности. По данным [180], поток CH_4 на рисовых чеках варьирует в пределах 2–25 мг/(м²·ч) и составляет в среднем в Китае, Индии и Индонезии 8–20 мг/(м²·ч). Средняя величина 30 мг/(м²·ч) за 7-летний период получена для провинции Сычуань (Китай) [181]. Такие величины потоков метана обуславливают значительный вклад эмиссий с рисовых полей в глобальный баланс CH_4 . По оценкам [182], мощность этого источника только в Индии колеблется от 21,16 до 60,96 Тг/год.

Метан образуется также в океанах и озерах [183–188]. По данным [181], скорость его образования в донных осадках относительно невелика: 6–300 мкг/(м²·сут). Но, учитывая площадь океанов, можно предположить, что вклад этого источника весьма значительный. Он может увеличиваться за счет появления вулканов на дне океана [189], выделения газогидратов [190], загрязнения прибрежных вод.

Одним из наиболее крупных источников атмосферного метана, по мощности выделения газа сравнимым с заболоченными территориями, рисовыми полями и океаном, являются жвачные животные. Метан образуется в их кишечнике в результате ферментных процессов. Одно животное за сутки выделяет 100–500 л CH_4 , а в целом травоядные животные поставляют в атмосферу 70–200 Тг метана в год [191, 192]. Зафиксировано даже заметное поступление метана из колоний пингвинов в Антарктиде [193].

Меньше, но в заметных количествах метан поступает из термитников [192, 194, 195].

Имеется ряд антропогенных источников метана. К ним относится добыча угля [196], добыча нефти и газа [197], утечки при транспортировке [198], некачественная работа оборудования при сжигании [199], а также другие промышленные выбросы [148–150].

Заметный вклад в баланс метана в атмосфере вносит поступление его в процессе выжигания растительности [200]. При сгорании 1 т древесины может выделяться от 2,9 до 7,8 кг метана [201, 202]. При этом выход CH_4 зависит от стадии пожара [203].

Более 20% поступления метана из всех антропогенных источников составляет выделение CH_4 от объектов захоронения твердых бытовых отходов [204, 205]. Сюда же надо отнести и поступление метана из всякого рода отстойников [206–208].

Сравнение изотопного состава воздушного метана с изотопным составом метана различных источников может дать ценную информацию. Об относительном вкладе их в глобальный бюджет CH_4 можно судить по данным работ [209–212]. При этом следует учесть два обстоятельства. Во-первых, из-за изотопного фракционирования в реакции окисления CH_4 гидроксильными радикалами, являющейся основным стоком метана, изотопный состав CH_4 отличается от средневзвешенной величины для его источников. Во-вторых, наблюдаемое

увеличение концентрации метана в атмосфере указывает на нестационарный характер современного баланса CH_4 .

Согласно экспериментальным данным [209–212], согласующимся с теоретическими расчетами [213], коэффициент фракционирования α реакции окисления CH_4 гидроксидом равен 0,990. Следовательно, средневзвешенный изотопный состав всех источников должен иметь более низкое значение ^{13}C по сравнению с воздушным метаном. С учетом эффекта фракционирования изотопный состав источников метана (бис) и метана атмосферы (атм) связан соотношением [213]:

$$^{13}\text{C}_{\text{бис}} = ^{13}\text{C}_{\text{атм}} + [F(\alpha - 1)(1 + 0,001\delta_{\text{атм}})] \cdot 1000, \quad (11)$$

где F — доля метана, выводимого из атмосферы по реакциям с гидроксидом, от общего его стока, по средним оценкам равная 0,91 + 0,05. Расчеты по (11) показывают, что изотопный состав источников должен быть на 8,6% легче метана и при этом $^{13}\text{C}_{\text{бис}} = 56,3\%$. Данные [213] указывают, что при неизменности времени пребывания CH_4 в атмосфере в течение последних 300 лет природные и антропогенные источники соотносятся как 42 и 58%.

Согласно измерениям изотопного состава атмосферного воздуха содержание ^{13}C находится в пределах от 39 до 47,7% в сельской местности [214], составляет 29,7% в загрязненном автомобильными выбросами воздухе и 47,6% в чистом воздухе на побережье моря [215]. Метан, образующийся из fossilized органического вещества возрастом больше 40–50 тыс. лет, практически не содержит ^{14}C . На этом основании в [146] сделан вывод, что доля fossilized источников метана составляет не более 20%.

Основными стоками метана являются окисление его в атмосфере до CO_2 и микробиологические процессы, происходящие в аэрированных почвах.

Значительная часть метана переносится в стратосферу в результате турбулентного переноса или восходящих упорядоченных движений. По оценкам тех же авторов [147], таким путем удаляется из тропосферы от 2,5–10¹³ до 2,1–10¹⁴ г метана в год.

Другим важным стоком метана являются микробиологические процессы, происходящие в аэрированных почвах. Результаты работ [158, 216] показывают, что влажные почвы быстро поглощают метан, тогда как в аэрированных, но не переувлажненных почвах устанавливается равновесная с атмосферой концентрация метана. По данным [147], этим путем выводится 1–3 · 10¹³ г метана в год, что составляет 10% от максимальных оценок фотохимического стока.

Конкретные величины потоков метана в почву приведены, например, в [66, 217, 218].

Схема окисления метана рассмотрена в начале разд. 2. Уточнение отдельных ее ветвей имеется в [219–221].

В результате действия процессов генерации метана, трансформации в тропосфере и стоков в атмосфере устанавливается его баланс. Оценки ба-

ланса метана, выполненные разными авторами, собраны в табл. 9.

Таблица 9

Глобальная эмиссия метана в атмосферу (10^{12} г/год)

Источник	[146]	[193]	[214]	[150]	[222]
Животные	100–200	120	78	70–100	90
Термиты	–	88	–	–	–
Рисовые поля	280	95	120	70–170	39
Болота	130–260	150	–	25–70	39
Пресноводные водоемы	1,2–2,5	10	–	–	50
Сухие почвы	10	–	–	–	50
Тундра	1,3–13	12	–	–	50
Лесные почвы	0,4	–	–	–	50
Сжигание растительности	–	25	45	55–100	60
Океан	4–6,7	13	–	15–35	65
Добыча газа	–	44	35	30–40	50
Добыча угля	6,3–22	44	20	35	–
Автотранспорт	0,5	44	–	–	–
Промышленные выбросы	7–21	44	–	–	–
Органические выбросы	–	44	50	–	817

Из табл. 9 видно, что разные авторы по-разному оценивают не только мощность того или иного источника, но и значимость каждого из них. Виден также существенный вклад антропогенной деятельности в общий баланс тропосферного метана.

В связи с этим представляют определенный интерес расчеты ожидаемого поступления метана, выполненные по модели известного экономиста В. Леонтьева, опубликованные в [223] и представленные в табл. 10.

Таблица 10

Эволюция антропогенного поступления метана в атмосферу (10^{12} г/год) по модели В. Леонтьева [223]

Источник	Год			
	1970	1980	1990	2000
Рисовые поля	57–278	57–278	57–278	57–278
Животные	55–131	60–174	67–234	75–314
Разработка месторождений	23–76	27–129	35–229	43–339
<i>Сумма</i>	135–485	144–581	159–740	175–931
Рост по сравнению с 1970 г., %	100	107–120	118–153	130–193
Темп роста, %/год	0	0,7–1,2	1,1–3,3	1,2–4,0

Данные табл. 10 показывают ежегодное увеличение интенсивности антропогенного поступления метана от 0,7 до 4%/год. Эти оценки в нижней части близки к фактически наблюдаемому росту концентрации метана [150]. При этом часть весьма мощных источников метана не учтена. Так, по данным [224] из общего количества метана, ежегодно поступающего в атмосферу, от 40 до 70% образуется исключительно вследствие антропогенной деятельности. Из них более 20% приходится на объекты захоронения твердых бытовых отходов. Исходя

из прогноза [224], при снижении эмиссии метана в атмосферу на 10% может стабилизироваться его концентрация, что сократит возможный парниковый эффект.

Географически источники и стоки метана распределены неоднородно, так же как и антропогенные источники [56, 225–227]. В результате в некоторых районах наблюдается повышенная пространственно-временная изменчивость концентрации метана. Рассмотрению этого вопроса посвящено достаточно много работ. Далеко не полный перечень содержится в [228–249]. Результаты таких работ можно кратко резюмировать следующим образом.

У метана выявлена сезонная изменчивость [148–150]. Минимальные концентрации метана наблюдаются в теплое время года, максимальные – в холодное. По мнению автора [148], это указывает на преимущественно биогенную природу его источников.

По данным [250], концентрация метана в приземном воздухе имеет выраженный суточный ход, что обусловлено большой динамикой содержания CH_4 в почвенном воздухе (табл. 11).

Таблица 11

Концентрация метана в приземном и почвенном воздухе в разное время суток [250]

Время суток, ч	Концентрация CH_4 , млн ⁻¹		Δ (почва–воздух), млн ⁻¹
	Приземный воздух	Воздух почвы	
13	2,2	53,0	+50,8
18	3,2	42,0	+38,8
22	2,6	3,2	+0,6
02	8,2	3,4	–4,8
08	9,6	3,3	–6,3

Из табл. 11 следует, что в зависимости от времени суток почва может выступать как стоком, так и источником метана.

В свободной атмосфере, выше пограничного слоя, вертикальное распределение метана почти однородно, вплоть до тропопаузы [130, 138, 251]. Выше тропопаузы концентрация метана значительно уменьшается [252–254].

Интересное исследование было выполнено в [255]. Считается, что значительная часть антропогенного метана является продуктом автотранспорта. По измерениям метана в 15 крупных городах мира и прилегающих к ним районам авторам удалось найти прямую зависимость между концентрацией CH_4 в фоновых районах C_{ϕ} и повышением ее в городской атмосфере $C_{\text{п}}$:

$$C_{\phi} = 0,05C_{\text{п}} + 1,52.$$

Это соотношение интерпретируется следующим образом. Фоновый уровень содержания метана в удаленной от промышленных центров атмосфере составляет 1,52 млн⁻¹, а превышение этой величины – результат антропогенной деятельности.

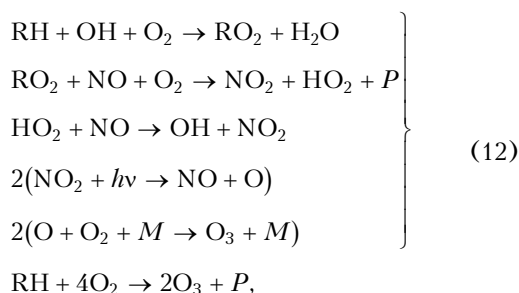
В заключение раздела остановимся на возможных тенденциях изменения концентрации метана в атмосфере.

В детальном обзоре [256] по трендам концентрации метана и возможному изменению интенсивности источников авторы приходят к выводу, что в ближайшем будущем рост содержания метана должен продолжаться. Согласно расчетам [257] возрастание содержания метана в атмосфере на 70% обусловлено увеличением выбросов, связанных с антропогенными источниками, и на 30% — в результате снижения концентрации ОН, являющегося основным стоком метана, связываемого с антропогенным увеличением концентрации СО, который, так же как и СН₄, активно взаимодействует с ОН. Учитывая, что концентрации СН₄, СО и ОН взаимосвязаны в атмосфере, авторы [258] на основе модельных расчетов пришли к выводу, что возрастание в тропосфере концентраций метана и оксида углерода приведет к уменьшению ОН и увеличению концентрации озона. Последующие оценки в основном подтвердили эти выводы [54, 258–262]. Более того, если будет потепление климата, то следует ожидать дополнительного поступления метана [263].

3. Углеводороды

Исследование состава органических атмосферных газов началось относительно недавно и было обусловлено в основном проблемой загрязнения воздуха, поскольку целый ряд из них относится к токсичным соединениям [264–266]. Уже первые обобщения показали, что в воздухе могут находиться свыше 500 органических соединений различной природы [267, 268]. Эти соединения в той или иной степени активно участвуют в атмосферных процессах. Дальнейшие исследования показали, что количество органических соединений в атмосфере еще больше [269–271]. Выполненные работы также свидетельствуют о том, что помимо воздействия на здоровье человека, углеводороды отрицательно влияют на растительность [272]. При этом они почти не вносят вклада в радиационный форсинг парникового эффекта. По оценкам [273], суммарный радиационный форсинг всех углеводородов (без метана) не превышает 0,015 Вт · м⁻², или менее 1% от суммарного. Для нашего анализа важно то, что углеводороды, являясь предшественниками тропосферного озона, вносят заметный вклад в его баланс [274–280].

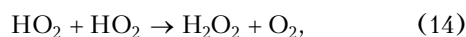
Согласно [281] независимо от типа углеводородов можно записать следующую схему их окисления гидроксилом с образованием озона:



где *P* — продукты в виде карбониллов или альдегидов.

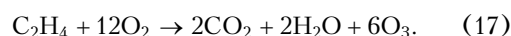
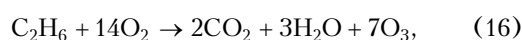
По циклу (12) при наличии высокой концентрации NO_x из одной молекулы углеводородов может образоваться 2 молекулы озона.

При низких концентрациях NO_x цикл может прерываться по одной из следующих реакций [282]:



Продукты реакций (13)–(15) быстро выводятся из атмосферы.

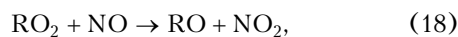
От общей схемы (12) могут быть незначительные отклонения. Так, в [283] приводятся реакции с большим выходом озона на одну окисленную ОН молекулу углеводородов:



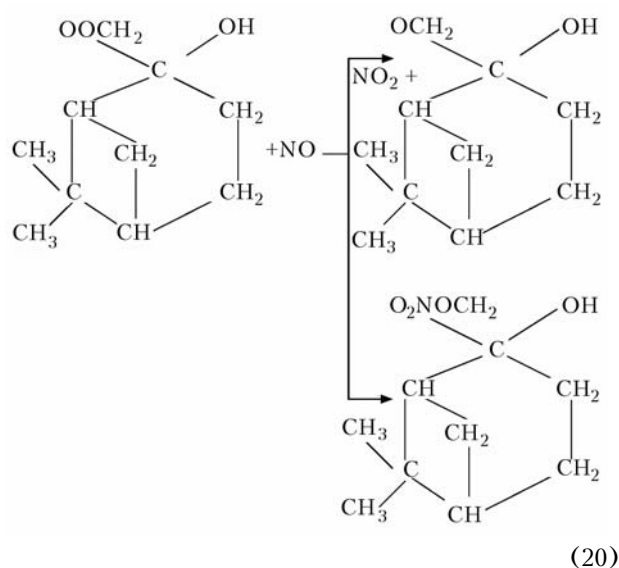
Исследования механизмов окисления углеводородов все время расширяются, в результате выявляются новые механизмы и открываются новые соединения (см., например, [284–292]).

Углеводороды участвуют не только в процессах генерации озона. Важной особенностью их поведения в атмосфере являются реакции с другими компонентами озоновых циклов, в частности с оксидами азота [293–297]. Ранее было отмечено, что в этих циклах оксиды азота выполняют функцию «переключателя цепей» [298].

Реакции углеводородов с оксидом азота можно записать в виде [299]:



Полный цикл выглядит следующим образом [300]:

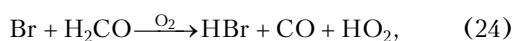
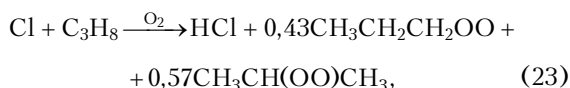
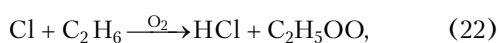
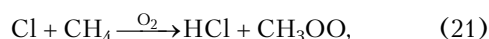


Более широкое представление возможных реакций можно найти в [301].

Продуктами подобных реакций (18)–(20) являются аэрозольные частицы органического происхождения [270]. Состав большинства из них уже известен, остальные находятся в стадии уточнения [302–313].

Реакции NO_x с углеводородами, по сути, являются стоком последних из тропосферы, т.е. это альтернативный механизм их вклада в генерацию озона, поскольку часть органических соединений фотолитизу не подвержена и, естественно, в фотохимические цепочки не возвращается.

Кроме оксидов азота, находящиеся в воздухе углеводороды активно реагируют и с имеющимися в нем галогенами Cl, Br, I [314–317]. В [318] приведены следующие виды реакций углеводородов с галогенами:



которые, конечно же, не исчерпывают все их разнообразие. Здесь они приводятся в качестве образца еще одного механизма стока углеводородов из тропосферы, уменьшающего их озонобразующий потенциал. Кроме этого следует подчеркнуть, что наличие в составе аэрозоля некоторых металлов может еще и ускорять подобные процессы [319].

Имеется как бы два подхода в оценке происхождения углеводородов в атмосфере. Один базируется на расчетах компонентов озоновых циклов по измерениям концентрации формальдегида в воздухе [320–323]. Он оказался не столь удобным и надежным. Второй опирается на изотопный анализ углерода, входящего в состав анализируемых углеводородов [324–327]. Работа [328] как бы объединяет эти подходы.

Проведенные с помощью обоих подходов анализы и их обобщения, сделанные в [264–270], показали, что все источники углеводородов, поступающих в воздух, можно разделить на две группы: природные и антропогенные, которые соизмеримы по мощности. Рассмотрим природные.

По имеющимся к настоящему времени оценкам [329–331], в выделениях растительности содержится более 70 органических компонентов, среди которых есть предельные (метан, этан, пропан и т.д.) и непредельные углеводороды, в том числе диеновые (этилен, пропилен, изопрен и т.д.), альдегиды (уксусный, кротоновый, изомазляный и т.д.), кетоны (ацетон, 3-бутенон и т.д.) и хлорсодержащие углеводороды.

Состав некоторых веществ специфичен для каждого вида, однако, по мнению В.А. Исидорова

[264, 270], можно отметить некоторые черты, характерные для отдельных групп растений. Особенности хвойных пород является выделение больших количеств терпеновых углеводородов $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$, на долю которых обычно приходится свыше 80% продуцируемых соединений. Напротив, для лиственных деревьев типично высокое содержание более легколетучих компонентов, хотя некоторые из них (тополь, эвкалипт и др.) также выделяют терпены. По данным Р.А. Расмуссена, в выделениях лиственных деревьев преобладает изопрен [332]. К деревьям, продуцирующим большое количество изопрена, относятся различные виды ивы, тополя, осины и дуба, а эмиссия его лиственной березы, ольхи, рябины, клена и хвойными незначительна [333, 334].

Помимо перечисленных выше, в воздухе лесов присутствуют более тяжелые компоненты, выделяемые растительностью – сесквитерпеновые углеводороды $\text{C}_{15}\text{H}_{24}$, *n*-алканы $\text{C}_{20}\text{--}\text{C}_{33}$, жирные кислоты нормального строения $\text{C}_{21}\text{--}\text{C}_{33}$, а также первичные и вторичные спирты $\text{C}_{21}\text{--}\text{C}_{33}$ [333].

По мнению Р.Д. Колесниковой и Ю.Г. Тагильцева [331], состав выделений растительностью зависит от стадии, на которой находится ее разновидность. Опираясь на схему [335], что биосинтез различных групп терпенов идет по цепи от ациклического терпена-мирцена до бициклических Δ^3 -карена, α - и β -пиненов, выделили различное соотношение концентраций углеводородов на разных этапах развития хвойных пород.

Изучение скорости выделения летучих органических соединений лиственной растительностью было начато еще в конце 20-х гг. работами В.И. Нилова [331]. Первые же результаты показали, что эмиссия углеводородов может быть очень значительной: единственный экземпляр древовидного можжевельника выделял в течение жаркого летнего дня до 30 г терпенов.

Скорость эмиссии в воздух терпенов хвойными деревьями оценивается по современным оценкам от 0,1 до 34,5 мкг/(г·ч) сухого веса [336–344]. Скорость эмиссии изопрена лиственными деревьями колеблется 0,3 до 100 мкг/(г·ч) сухой листвы [345–353].

Детальное исследование эмиссии углеводородов различными видами деревьев проведено в [354]. Из табл. 12 видно, что в одно и то же время, в одном и том же месте скорость эмиссии углеводородов может различаться, в зависимости от вида растений, в десятки раз.

Таблица 12

Эмиссия углеводородов деревьями разных пород (мкг/(г·ч)) по [354]

Вид	Диапазон	Вид	Диапазон
Сосна	0,1–4,3	Ель	0,09–1,12
Дуб	2,38–50,4	Осина	0,68–51,7
Береза	0,1–3,95	Липа	0,01–0,34
Клен	0,02–0,18	Орешник	0,02–0,44

Естественно, что при такой изменчивости получить оценки глобальной эмиссии углеводородов

весьма проблематично. Как отмечает В.А. Исидоров [334], даже у растений одного и того же вида наблюдаются существенные вариации скоростей продуцирования летучих выделений, зависящие от метеорологических условий и прежде всего от температуры. В частности, В.А. Исидоровым [334] была получена следующая зависимость изменения скорости эмиссии от температуры (табл. 13).

Таблица 13

Скорость эмиссии терпенов хвоей сосны в зависимости от температуры

Температура, °С	14	18	20	24	28
Эмиссия, мкг/(г·ч)	1,6±0,2	3,0±0,3	4,1±0,3	8,9±0,9	18,8±1,9

Помимо температуры воздуха, на скорость и объем эмиссии углеводородов влияют солнечный свет, влажность почвы и др. [355–358]. Причем воздействие солнечного света на параметры эмиссии одно время было дискуссионным. Были и положительные, и отрицательные показатели его влияния [359–363]. В последние годы установлена обратная связь между концентрацией тропосферного озона, образующегося, как мы видели выше, из углеводородов, и скоростью эмиссии последних [364, 365].

В зарубежной литературе при построении всевозможных моделей расчета эмиссии углеводородов часто применяется алгоритм, предложенный А. Гуентером [366]. Скорость эмиссии изопрена имеет вид

$$I = I_S C_L C_T, \quad (27)$$

где I – скорость эмиссии изопрена при температуре T и потоке фотосинтетически активной радиации (PAR); I_S – скорость эмиссии при стандартной температуре 30 °С и потоке PAR 1000 мкм·мол/(м²·с). Коррекционный поток C_L определяется по формуле

$$C_L = \frac{\alpha C_{L_1} L}{(1 + \alpha^2 L)^{1/2}}, \quad (28)$$

где L – поток PAR; $\alpha = 0,0027$ и $C_{L_1} = 1,066$ – эмпирические коэффициенты, учитывающие зависимость скорости эмиссии от других величин.

Фактор коррекции отклонения температуры задается в виде

$$C_T = \frac{\exp[C_{T_1}(T - T_S)/RT_S T]}{1 + \exp[C_{T_2}(T - T_M)/RT_S T]}, \quad (29)$$

где R – газовая постоянная (8,314 Дж/(К·моль); T – фактическая температура, К; $T_S = 303$ К – стандартная температура; $T_M = 314$ К; $C_{T_1} = 95$ Дж/моль; $C_{T_2} = 95$ Дж/моль.

Этот алгоритм, по-видимому, применим только к оценке скорости эмиссии изопренов, где он дает неплохие результаты [367]. Для остальных углеводородов расчетные и фактические данные не совпадают, о чем свидетельствуют результаты, приведенные в [359].

Несмотря на разброс данных о скорости и условиях эмиссии углеводородов растениями, предпринимаются попытки оценок региональной или глобальной эмиссии этих компонентов.

Первые оценки суммарной эмиссии органических соединений древесными растениями в атмосферу были сделаны Ниловым [331], а потом Армеевой [368]. На основании осреднения нескольких сотен значений скоростей выделения органики и учета биомассы ею установлено, что в сутки 1 га гектар хвойного леса на юге Крыма дает в среднем 4 кг, а 1 га лиственного – 2 кг органики. Подобный подход был использован и в [369], где получены близкие величины для юга Западной Сибири.

Имеется ряд работ, в которых авторы пытаются оценить суммарную эмиссию органических веществ для отдельных регионов. Так, например, в [370] общая эмиссия углеводородов для Швейцарии составила 870 Тг/год. В для Каталонии (Испания) поток монотерпенов составляет 23 477 Тг/год, изопренов – 16 614 Тг/год, всех других углеводородов – 10 809 Тг/год и общая сумма равна 50 900 Тг/год [371]. В [372] для всей Западной Европы поток органики оценивается всего в 450 Тг/год. Северная Америка, по данным [373], дает 83,9 ТгС/год.

Кроме наземной растительности, определенный вклад в поступление органических веществ в атмосферу вносят и водные растения. Качественный состав веществ, продуцируемых растениями, находящимися в воде, весьма разнообразен.

В [374] установлено, что синезеленые водоросли выделяют спирты, альдегиды, карбоновые кислоты, алкилфенолы, серосодержащие соединения, терпены и другие углеводороды.

Особенно большие количества органических компонентов поступают в период «цветения» пресноводных водоемов, что обуславливает появление специфического неприятного запаха [265].

Достаточно широкую фракцию органических веществ выявили в незагрязненных водах Атлантического и Индийского океанов Р. Эйхманн с соавт. [375, 376]. Общее содержание органических компонентов в поверхностном слое воды находилось в пределах 1,0–2,6 мг/л, а суммарная концентрация n -алканов C_{10} – C_{29} колебалась от 0,75 до 7,9 мкг/л. Оценив время жизни ряда углеводородов в атмосфере, авторы [375, 376] пришли к выводу, что обнаруженные ими углеводороды имеют природное (вероятнее всего – биогенное) происхождение и поступают в атмосферу из океана.

Наименее разработан вопрос о масштабах выделения в атмосферу органических соединений, продуцируемых водной растительностью. По-видимому, сказывается нехватка данных о количественном и качественном составе органических выделений. Тем не менее отдельные оценки эмиссии проводятся. Например, Р. Эйхманн с соавт. оценили общую эмиссию одних только n -алканов C_9 – C_{28} из океана в атмосферу, которая составляет 26 Тг/год [265].

Исследование распределения газовых компонентов в океане показывает, что их наивысшая концентрация определяется в верхнем 500-м слое,

там же, где и расположена биота [377]. Скорость эмиссии газов из океана в атмосферу существенно зависит от температуры воды и скорости ветра [188, 378]. При этом глобальные оценки поступления углеводородов из океана весьма противоречивы [379–382].

Второй по величине после высших растений объем живого вещества планеты составляют микроорганизмы, которые выделяют в окружающую среду соединения, являющиеся продуктами их деятельности. Среди этих метаболитов присутствуют летучие органические вещества, часть из которых уходит в атмосферу. В [265] достаточно подробно перечислены классы органических веществ и отдельных соединений, обнаруживаемых в выделениях почвенных микроорганизмов: бактерий, грибов, дрожжей и актиномицетов. Конечным продуктом метаболизма большинства микроорганизмов являются предельные и ненасыщенные углеводороды. Алканы C_1 – C_4 выделяются обычно анаэробными почвенными бактериями, алкены C_2 – C_4 продуцируются грибами. Грибами также эмитируются непредельные соединения терпенового ряда. Карбонильные соединения, обнаруженные в почвенных испарениях, представлены примерно 20 альдегидами и кетонами C_1 – C_9 . В припочвенном воздухе обнаружены также спирты C_1 – C_8 , карбоновые кислоты C_1 – C_7 , сложные эфиры, серосодержащие вещества, большое число аминов C_1 – C_7 .

Однако газовыделение самих почв исследовано крайне слабо, за исключением метана и серосодержащих производных. Поэтому эмиссию легколетучих органических соединений пока оценить не удалось.

Вклад вулканических источников в формирование органической составляющей земной атмосферы до недавнего времени считался пренебрежимо малым [265]. Ранее других в эруптивных и фумарольных газах, а также в остывающих лавовых потоках был обнаружен метан [383]. Наряду с метаном в вулканических газах всегда присутствуют гомологи C_2 – C_6 [384].

Дальнейшие исследования выбрасываемого при извержениях пирокластического материала показали наличие в нем сложной смеси малолетучих органических соединений [385]. Основную фракцию составляли алканы нормального строения C_{15} – C_{35} , изоалканы C_{18} – C_{36} и полиядерные ароматические углеводороды.

Сложная смесь органических соединений была обнаружена и в составе шлейфа извержения влк. Сент-Хеленс [386]. В составе газов обнаружены соединения, включающие предельные и олефиновые углеводороды от C_3 до C_{11} , диеновые (бутадиен, пентадиен, изопрен), ароматические (бензол, толуол, стирол, ксилол и др.), альдегиды (C_2 – C_6), кетоны (ацетон, бутенон), спирты (этанол), хлорорганические соединения и ряд других.

В районах повышенной вулканической активности органические соединения выделяются не только во время извержений и в период фумарольной активности вулканов. Как показали проведенные на Камчатке исследования, они являются по-

стоянными составляющими газов, поступающих в атмосферу из гидротермальных источников [265]. Источники можно разделить на 2 группы. Для первой характерно высокое содержание углеводородов – до 1%. Основным компонентом в обеих группах является метан. Относительное количество этана в смеси углеводородов обычно не превышает 10%, а углеводородов C_5 – C_6 не более 0,1%.

Масштабы эмиссии в атмосферу органических соединений вулканическими источниками достоверно оценить трудно. Д. Энхалт оценивал эмиссию метана 0,2 Тг/год [387]. Однако с учетом гидротермальных источников эта цифра явно занижена.

Если обратиться к оценкам Е.К. Мархинина [385], то при общей массе $3 \cdot 10^{15}$ – $6 \cdot 10^{15}$ г вулканического материала, извергаемого ежегодно более чем 800 действующими вулканами Земли, получится примерно 5 Тг/год органического вещества.

Земная кора содержит различные газы в свободном состоянии, сорбированные разными породами и растворенные в воде. Часть этих газов по глубинным разломам и трещинам достигает поверхности Земли и диффундирует в атмосферу.

Особенно большие количества углеводородных газов содержатся в пластовых водах нефтегазоносных бассейнов согласно [388], основными компонентами газовой смеси месторождений являются углеводороды, углекислый газ и азот, которые встречаются повсеместно в свободном, растворенном и сорбированном состояниях. В составе углеводородов газовых залежей доминирует метан. В меньших количествах присутствуют этан, пропан, изобутан, бутан и более тяжелые углеводороды. Растворенные в нефти газы обогащены тяжелыми углеводородами. В некоторых случаях суммарное содержание этих газов превышает содержание метана. Примерное соотношение для последнего случая видно из табл. 14.

Таблица 14
Состав газа некоторых месторождений США, %, по [388]

Месторождение	Глубина, м	Метан	Этан	Пропан	n-Бутан	≥C ₅
Южный Гленрок	1860	2,8	17,7	38,8	20,5	5,1
Там же	1930	9,0	33,7	35,1	10,3	4,0
Саид-Крик	2685	23,0	21,6	21,8	11,3	2,1

В углях различных марок содержится газ, основным компонентом которого является метан [388]. При этом большую роль играет сорбционная способность углей, благоприятствующая накоплению и сохранению газов в самих углях. Промышленные запасы каменных углей оцениваются в несколько триллионов тонн, это во много раз больше, чем промышленные запасы нефти. Содержание газа в относительно глубоко расположенных толщах углей (1 км и более) часто составляет несколько десятков м³ на 1 т угля. Средние оценки дают содержание газов в угле, равное 10¹¹ т по планете в целом.

Естественно, что состав газовой смеси зависит от глубины и географии месторождения. Об этом можно судить по данным табл. 15, составленной по материалам [388].

Из табл. 15 видно, что чем глубже расположено месторождение, тем большее количество неметановых углеводородов содержится в углях.

Определенная часть органических газов содержится в болотах, речных и озерных водах. Помимо метана здесь присутствуют и более тяжелые органические соединения (табл. 16).

В целом, по мнению В.А. Соколова [388], общее количество рассеянных газов в земной коре можно оценить в 10^{14} т. Однако трудно определить, какое количество из них может поступить в атмосферу и какая часть в выделениях будет относиться к органическим.

Кроме природных биологических и геохимических источников поступления органических веществ в атмосферу, еще одним мощным источником углеводородов являются лесные пожары, в ходе которых в воздух поступает значительное количество газообразных и аэрозольных примесей. Причем такой источник может относиться как к природным, так и к антропогенным, поэтому при рассмотрении его характеристик не будем разделять его на природный и антропогенный.

Ежегодно во всем мире происходит около 200 тыс. крупных лесных пожаров, в ходе которых леса выгорают на территории примерно $7 \cdot 10^6$ га [389]. При этом эффективность горения сырой растительности относительно невелика — только 20% растительного материала окисляется полностью [270]. Остальная часть попадает в атмосферу в ви-

де летучих органических соединений или в составе твердых частиц (пепла и конденсационного аэрозоля).

В настоящее время лесные пожары в основном связаны с деятельностью человека. На долю естественных причин приходится не более 1% всех возгораний. Среднестатистический пожар свободно развивается в течение 23 мин, за это время из 50 м^3 древесины выделяется около 6000 м^3 продуктов сгорания [390].

Согласно [391] 1 т сухой древесины при сгорании дает 1000–1750 кг CO_2 , 250–750 кг H_2O , 10–250 кг CO , 9–34 кг твердых частиц, 5–20 кг углеводородов, 1–3 кг $\text{N}_2\text{O} + \text{NO}$.

Среди углеводородов в [389, 390] идентифицировано в дымовых газах более 50 легколетучих соединений. Среди них метан и другие алканы $\text{C}_2\text{—C}_7$, алкены $\text{C}_2\text{—C}_5$, бензол и его гомологи, спирты $\text{C}_1\text{—C}_5$, карбонильные соединения $\text{C}_1\text{—C}_7$, в том числе некоторые непредельные альдегиды и кетоны.

Определению концентрации углеводородов, образующихся в ходе лесных пожаров, посвящено много исследований. Результаты некоторых из них сведены в табл. 17. В табл. 18 собраны сведения об относительном вкладе легколетучих соединений в общий выброс вещества при лесных пожарах.

Данные табл. 17 и 18, с одной стороны, отражают большое разнообразие самих пожаров, которое наблюдается в природе [401–406], с другой — дают представление о концентрации и количестве вещества, которое затем может участвовать в генерации тропосферного озона. Из табл. 17 также следует, что концентрация легколетучих органических соединений в факелах значительно (на порядки) превышает их концентрацию в фоновых условиях.

Таблица 15

Состав газов угольных пластов некоторых месторождений, %

Бассейн, месторождение	Глубина, м	CH_4	C_2H_6	C_3H_8	C_4H_{10}	C_5H_{12}
Донбасс	независимо от глубины	—	2,0	0,57	0,18	0,07
Печорский:						
Интинское	485	93,3	1,5	0,05	—	—
Воргашорское	312	96,8	0,2	0,1	—	—
	437	86,7	4,8	1,0	—	—
Воркутинское	400	94,8	4,6	0,05	—	—
	678	98,5	1,3	0,35	—	—
	1027	88,1	10,0	0,75	—	—

Таблица 16

Состав газов в воде болот, речек и озер

Место	CH_4	C_2H_6	C_2H_4	C_3H_8	$\text{C}_4\text{—C}_5$	$\text{C}_6\text{—C}_7$
р. Балаклея	25,4	$<10^{-5}$	0,0006	$<10^{-5}$	$<10^{-5}$	$<10^{-5}$
р. Днепр	68,5	$<10^{-5}$	0,0004	$<10^{-5}$	$<10^{-5}$	$<10^{-5}$
Скотный пруд	82,6	$<10^{-5}$	следы	0,002	0,0002	$<10^{-5}$
р. Ворскла	46,8	0,004	$<10^{-5}$	0,001	0,00002	0,0004
То же	83,4	$<10^{-5}$	$<10^{-5}$	0,001	0,003	$<10^{-5}$
Озеро у р. Ворскла	79,8	0,00009	$<10^{-5}$	0,00012	0,00009	$<10^{-5}$

Таблица 17

Концентрации некоторых органических соединений в шлейфах лесных пожаров, млрд⁻¹

Органический газ	[389]			[392]	[393]	[394]	[395]
	Наветренная сторона	В шлейфе	В 3,5 милях от очага			Высота, м	
						1970	3720
Этан	3,4	106,8	30,5	1–23	2,4	1,57	72,2
Этилен	0,5	138,1	42,6	–	2,0	1,35	234,9
Ацетилен	<0,5	22,5	6,6	0,1–6,7	1,44	0,44	55,6
Пропан	2,2	49,9	14,9	0,2–7,1	1,52	0,26	13,9
Пропилен	0,8	122,9	31,8	0,1–8,7	0,37	0,28	54,8
Изобутан	<1,0	4,9	2,1	–	0,46	0,02	–
<i>n</i> -Бутан	4,1	19,0	4,9	–	1,97	0,08	4,55
1-Бутан	<1,0	33,2	6,4	–	–	–	–
Изобутилен	<1,0	19,0	3,2	–	–	–	–
<i>n</i> -Пентан	<1,3	8,8	2,7	–	–	0,03	7,5
<i>n</i> -Гексан	<1,6	6,7	3,8	–	–	0,02	–
Бензол	<1,6	204,9	34,7	–	–	0,31	9,2
<i>n</i> -Гептан	<2,0	9,0	<2,0	–	–	–	–
Толуол	<2,0	91,8	12,4	–	–	0,13	–
Фурорурол	<1,3	34,5	<1,3	–	–	–	–
Этилбензол	<2,0	10,3	<2,0	–	–	–	–
Ксилол	<2,0	16,7	<2,0	–	–	–	–
Изопрен	–	–	–	–	–	1,83	–

Таблица 18

Состав газов сжигаемой растительности (относительно CO₂)

Органический газ	[396]			[397]	[398]	[399]	[400]
	Тундра	Пролив Беринга	Восточное побережье США	Колорадо, США	Западная Африка	Саванна, Африка	Северная Африка
Этан	0,006	0,010	0,04	0,20	0,06	0,08	0,58
Этилен	–	–	–	0,43	0,35	0,54	–
Ацетилен	0,002	0,002	0,002	–	0,18	0,24	0,25
Пропан	0,001	0,004	0,015	0,11	0,01	0,02	0,22
Пропилен	–	–	–	0,16	0,06	0,11	0,63
<i>n</i> -Бутан	0,0001	0,0046	–	–	–	0,002	0,07
1-Бутен	–	–	–	–	–	0,001	0,03
Бензол	–	–	–	0,13	–	–	–
Толуол	–	–	–	0,06	–	–	–

Многие углеводороды сразу же включаются в фотохимические процессы. Об этом свидетельствует повышение концентрации озона в дымовом шлейфе, что отмечалось многими авторами. Так, например, в [389] зафиксирована концентрация озона 280 мкг/м³.

При пожаре наряду с легколетучими углеводородами в атмосферу поступают полициклические ароматические углеводороды (ПАН), которые не только являются канцерогенными веществами, но еще и участвуют в трансформации легколетучих соединений [265, 268]. В [407] проведено измерение газообразных ПАН для ряда пожаров. Об их концентрации можно судить по данным табл. 19, заимствованной из [407].

Из табл. 19 видно, что концентрация ПАН при слабых пожарах возрастает в несколько раз, а при сильных – на 2–3 порядка.

В [39] предпринята оценка поступления всех углеводородов (в пересчете на углерод) от различных источников, включая общий баланс. Полученные в [39] результаты приведены в табл. 20.

Таблица 19

Концентрация, пг/м³, газообразных ПАН в атмосфере и шлейфе пожаров

Условия	Фоновая атмосфера	Слабый пожар	Сильный пожар
Нафталин	60	160	14000
Флуорин	30	130	10800
Фенантрин	40	80	5910
Антрацин	2	92	635
Пирен	15	63	1920
Флуорантин	4	16	1000

Таблица 20

Глобальное поступление углерода в атмосферу, Тг/год

Источник	Тропики	Вне тропиков	В пересчете на углерод
Лес	1260	1150	1080
Саванна	3690	–	1660
Древесный уголь	20	10	82
Пастбища	420	420	380
Органическое топливо	1720	220	880
<i>Итого</i>	7110	1800	4080

Тропосферный озон. 5. Газы – предшественники озона

Дж.Г. Голдаммер по такому же принципу оценил максимально возможное поступление углерода в атмосферу [408]. Эти оценки приведены в табл. 21.

Таблица 21

Ежегодное поступление и максимально возможное поступление в атмосферу, по К. Вейсу и Дж. Голдаммеру

Регион	Экосистема	Поступление, Тг/год	Максимально возможное поступление, Тг/год
Африка	Лес	905	4835
	Саванна	3822	4251
Южная Америка	Лес	460	2693
	Саванна	1496	3492
Азия	Лес	199	1256
	Саванна	1852	2074
Океания	Саванна	761	1601
<i>Итого</i>		9502	20234

Если принять, что легколетучие углеводороды составляют в общем поступлении примерно 1%, то можно получить 95 Тг/год.

Еще одним возможным источником поступления легколетучих углеводородов в атмосферу могут быть пожары, возникающие в результате катастрофических явлений, например кувейтские пожары (1991 г.) [409–411]. По-видимому, их вклад в общий баланс углеводородов в атмосфере невелик. Однако в региональном масштабе, по данным [410, 411], эффект от сжигания топлива был ощутим.

Как выявлено в [409–412], в их шлейфах концентрации легколетучих соединений соизмеримы с теми, которые наблюдаются в шлейфах лесных пожаров. Это видно из табл. 22, составленной по результатам, представленным в [412].

Таблица 22

Концентрация газов (млрд⁻¹), измеренная в шлейфе нефтяного пожара в Кувейте

Газ	№ пробы				
	1	2	3	4	5
Этан	4,82	—	—	—	—
Этилен	6,01	13,09	14,25	—	31,03
Ацетилен	3,85	3,26	12,72	8,27	9,50
Пропан	6,51	18,71	—	—	—
Пропилен	1,14	4,84	—	—	10,05
<i>n</i> -Бутан	—	16,04	—	—	—
Бензол	2,16	3,51	40,07	58,14	7,45
Толуол	1,69	4,65	28,52	48,71	5,85
<i>n</i> -Гексан	—	—	109,71	110,82	16,06
<i>n</i> -Гептан	—	—	71,55	72,03	18,53

Заметный вклад в общее поступление углеводородов в атмосферу вносят антропогенные источники. В [413] приведена их достаточно подробная классификация по 28 группам. Естественно, что интенсивность каждого из источников неодинакова. Об этом можно судить по данным табл. 23, заимствованной из [413].

Таблица 23

Источник	Процент от общей эмиссии
Сжигание топлива	20
Сжигание растительности	16
Добыча полезных ископаемых, их хранение, транспортировка и т.п.	16
Смешанные источники	7
Химическая промышленность	7
Растворители	7
Коммунальное хозяйство	8
<i>Итого</i>	81

В [413] приведены также карты распределения антропогенных источников по отдельным видам углеводородов.

П. Бримблкомб в своей монографии [414] дает следующую характеристику глобальной эмиссии продуктов сгорания (в пересчете на углерод):

Вид топлива	C, 10 ¹⁵ г/год
Нефть	2,25
Уголь	2,0
Газ	0,75
Древесина	0,5
Сельскохозяйственные процессы	2,0
Природные источники	100

В [415] дана оценка вклада антропогенных европейских источников в общий баланс легколетучих (неметановых) органических соединений. Результаты оценки приведены в табл. 24.

Из работы [415] следует несколько иное соотношение (%) между основными источниками по сравнению с глобальным балансом:

работа транспорта	— 34
использование растворителей	— 22
сжигание топлива	— 6
добыча и транспортировка топлива	— 6
промышленные процессы	— 5
коммунальное хозяйство	— 3
сельское хозяйство	— 3

В.А. Исидоров, рассматривая глобальные источники поступления органических соединений в атмосферу [265], пришел к выводу, что основным источником в настоящее время следует считать работу автотранспорта как в общем объеме выбросов,

Таблица 24

Европейские и глобальные атмосферные выбросы, млн т/год

Тип соединения	Европейские выбросы	Глобальные выбросы		Вклад Европы в антропогенные выбросы, %
		антропогенные	природные	
Неметановые углеводороды	25	100	1100	25

так и по количеству соединений, обнаруженных в выхлопных газах. По его обобщенным данным, выбросы от автомобилей дают 45–70% от всех выбросов органических соединений. В выбросах карбюраторных двигателей обнаружено до 500 органических соединений, в выбросах дизельных — до 200, но более тяжелых углеводородов.

Поскольку полный анализ всех антропогенных источников не является целью настоящего раздела, то ограничимся здесь только общими оценками. Для детального рассмотрения можно порекомендовать обзор [416], в котором собраны сведения и по другим источникам легколетучих соединений, а также серию публикаций конкретного характера [417–436].

Выполненные исследования показали, что в условиях повышенных концентраций ознообразующих веществ устанавливается динамическое равновесие между прекурсорами и продуктами реакций, охваченное значительным количеством пря-

мых и обратных связей. Схематично это показано на рис. 6, заимствованном из [437].

Из рис. 6 можно сделать простой вывод, что без контроля, а точнее без ограничения выбросов реакционноспособных органических газов и оксидов азота улучшить ситуацию в городах с наличием в них фотохимических смогов невозможно.

Выше рассматривались в основном источники углеводородов в атмосфере. Судя по их мощности, если бы не было стоков углеводородов из атмосферы, то их концентрация достигала бы значительных величин. Фактические концентрации не столь велики. Следовательно, поступление и сток углеводородов в атмосферу сбалансированы.

Поступающие в воздух углеводороды сразу же вступают в химические и фотохимические реакции. В результате появляются другие соединения, в том числе и не содержащиеся в первоначальных выбросах. При этом фотохимические реакции, как

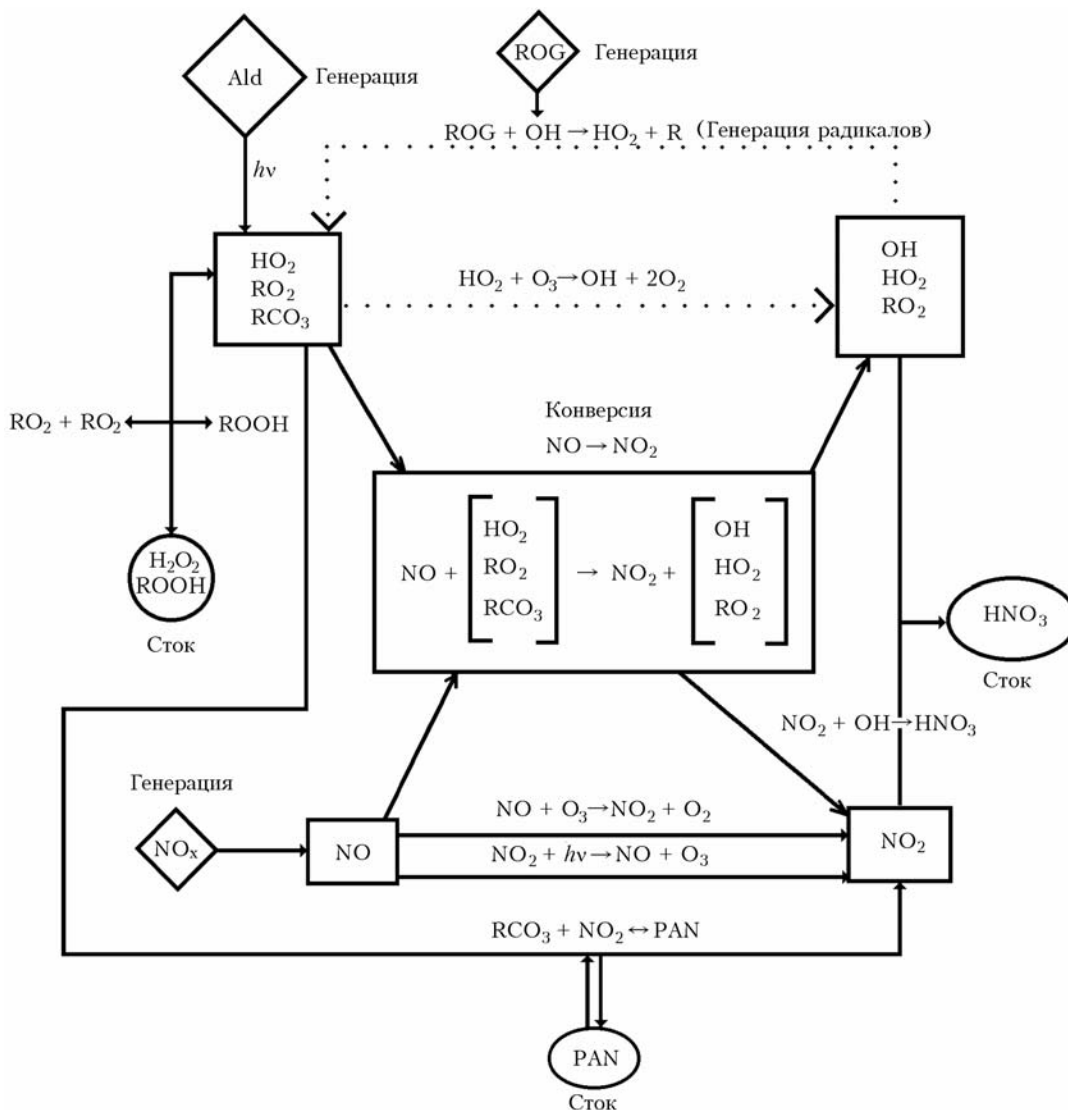


Рис. 6. Схема прохождения фотохимических процессов в городской атмосфере: ROG — реакционноспособные органические газы; Ald — альдегиды; PAN — пероксиацетилнитраты

правило, идут от тяжелых углеводородов к легким, о чем можно судить по рис. 7. В результате химических реакций обычно образуются более сложные или окисленные соединения, которые быстро превращаются в аэрозольные частицы с последующим выводом из атмосферы.

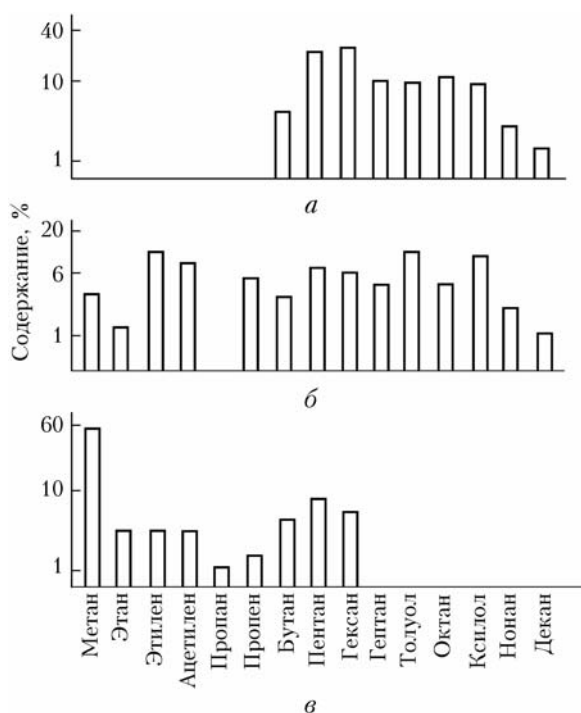
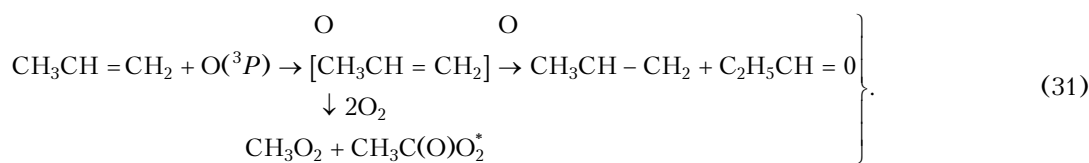


Рис. 7. Содержание углеводородов (а – в бензине, б – в выхлопах автомобилей, в – в атмосферном воздухе) после фотохимической трансформации [414]

В.А. Исидоров, анализируя трансформацию автомобильных выбросов [264], отмечает, что 47% от общего количества углеводородов приходится на

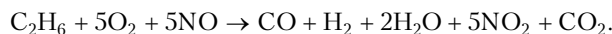
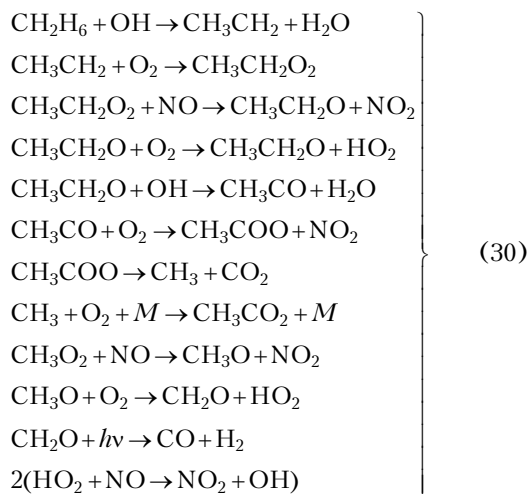


метан, ацетилен и этилен, которые не входят в состав жидкого моторного топлива. На основании этого он выводит коэффициент вклада продуктов деструктивных процессов в образование углеводородной составляющей отработавших газов, равный 67%.

В целом же скорость поступления органических компонентов в воздух и скорость стока являются аддитивными величинами. Скорость поступления определяется эмиссией из природных и антропогенных источников и скоростью образования *in situ* ряда соединений. Стоки включают в себя процессы переноса в другие резервуары, например в стратосферу или почву, осаждение на элементах зданий и растительность и процессы физической и химической трансформации в атмосфере.

К настоящему времени установлено, что основными соединениями, определяющими трансформацию углеводородов в атмосфере, являются: озон, атомарный и молекулярный кислород, гидроксильный и гидропероксидный радикалы, оксиды азота и галогены.

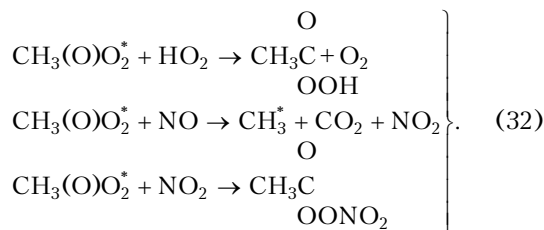
Выше уже рассматривалось окисление метана. Фотохимическое окисление гомологов метана происходит по механизму, близкому к рассмотренному. Вот схема окисления этана, по [438]:



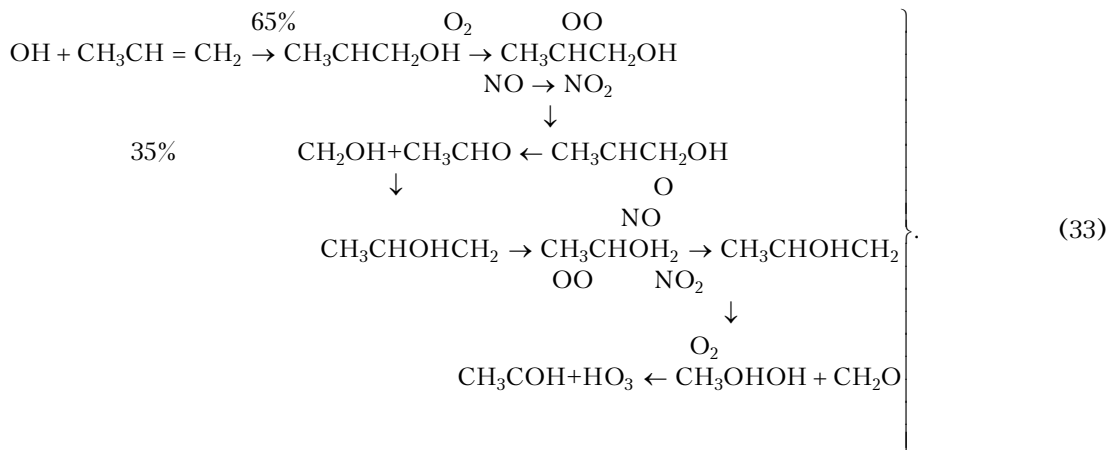
Вследствие ненасыщенности молекул алкенов они отличаются повышенной реакционной способностью и в их трансформации в атмосфере основными являются реакции, в которых происходит присоединение различных частиц, в первую очередь атомарного кислорода, гидроксильного радикала и озона [264].

Так, атомарный кислород в основном состоянии активно реагирует с пропиленом [267]:

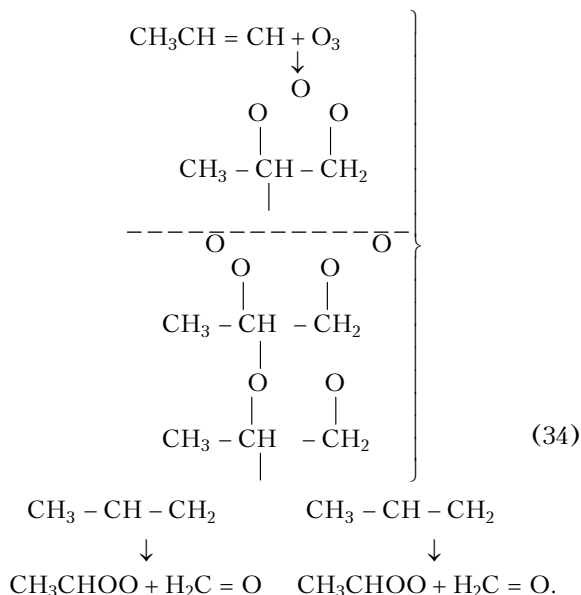
Дальнейшие превращения образовавшегося радикала происходят при его взаимодействии с гидропероксидным радикалом и с оксидами азота:



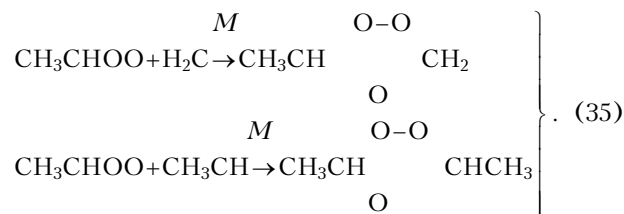
Присоединение гидроксильного радикала происходит по одному из атомов углерода двойной связи [267] с последующими преобразованиями:



Для объяснения состава продуктов, образующихся при взаимодействии озона с алкенами, предложен механизм, включающий образование на первой стадии молозонида и его последующую фрагментацию с образованием бирадикалов [267]:



Взаимодействие бирадикалов с карбонильными соединениями приводит к изоонидам:



Подобным же образом окисляются изопрен и монотерпеновые углеводороды, ароматические соединения [264, 267, 439–443].

Значительная часть продуктов фотохимических реакций переходит затем в аэрозольное состояние [444, 445]. До недавнего времени оценить это количество не представлялось возможным. Развитие методов анализа аэрозоля позволило подойти к решению этой проблемы. В табл. 25, заимствованной

из [446], приводятся сведения о содержании органического углерода в составе аэрозольных частиц.

Таблица 25

Средняя массовая концентрация аэрозоля, отношение органического компонента к общему объему и отношение элементарного и органического углерода в г. Генте (Бельгия) за 2-месячный период 12.01–11.03.1998 (число проб 34)

Заборник	Концентрация аэрозоля, мкг/м ³	Органика/аэрозоль	Элементарный углерод/органический углерод
PM2 (1-й каскад)	41±20	0,21±0,05	0,33±0,12
PM10 (1-й каскад)	58±28	–	–
PM10 (2-й каскад)	60±30	0,19±0,04	0,31±0,10
PM (2-й каскад)	58±32	0,21±0,06	0,19±0,12

Кроме стока углеводородов по химическим и фотохимическим реакциям внутри атмосферы, объемы которого до сих пор никем не оценены, в литературе обсуждаются еще два возможных механизма деструкции легколетучих органических соединений: стоки на подстилающую поверхность и в океан.

Так, авторами [447] сделана оценка поступления углеводородов из воздуха в Мировой океан, равная 3,3 млн т/год. В [448] исследовано поглощение этилена почвой, которое оказалось меньше, чем поглощение SO₂ и NO₂. Тем не менее для США величина стока составляет 7 · 10⁶ т/год. Подобное исследование, выполненное для ацетиленов в [449], дает скорость его поглощения 3,12 моль/(г · сут). Близкие значения получены также в [450–453], где отмечается, что более эффективно ацетилен выводится кислыми почвами.

Этот же вопрос также рассматривался в работе [454], где показано, что почвы могут быть как стоком, так и источником легколетучих углеводородов. Это зависит от вегетационного периода.

В [396], на примере Субарктики, показано, что есть регионы, в которых сток углеводородов, превышает источники. Это видно из табл. 26.

Таблица 26

Соотношение источников и стоков углеводородов летом в Субарктике

Газ	Концентрация	Источник/сток	Вклад антропогенной фракции, %
C ₂ H ₂	83 трлн ⁻¹	1,00	32
C ₂ H ₆	745 трлн ⁻¹	0,73	29
C ₃ H ₈	74 трлн ⁻¹	0,65	36
<i>n</i> -C ₄ H ₁₀	8 трлн ⁻¹	0,81	51
C ₆ H ₆	38 трлн ⁻¹	0,64	29
CO	105 млрд ⁻¹	1,17	25

Помимо стока на почву, углеводороды могут удаляться из атмосферы осадками [455–457], разлагаться под действием солнечного света, подвергаясь фотолизу [458–462]. Появилось также сообще-

ние об их окислении заряженными частицами – ионами [463].

Несмотря на неопределенность оценок величины потоков удаления углеводородов из атмосферы, в ней все же устанавливается баланс между источниками и стоками, о чем можно судить по многочисленным данным измерений концентрации ряда компонент, выполненных в разных точках земного шара и собранных нами в табл. 27–29.

При этом концентрация углеводородов испытывает заметный годовой ход, как это следует из табл. 29. У большинства из рассмотренных углеводородов максимум концентрации наблюдается в холодное время года и минимум – в теплое [473–483]. Исключение из этого правила составляют изопрен и монотерпены, максимум содержания которых фиксируется в теплое время года и минимум – в холодное [370].

Таблица 27

Концентрация углеводородов, млрд⁻¹, в Южном полушарии [464]

Соединение	Высота, м				Все случаи	Страна				
	30	61	152	305		Бразилия		Нигерия	Кения	
	17	18	18	15		1980 г.	1984 г.	1984 г.	1983 г.	1986 г.
Метан	1567	1665	1660	1647	1657	1830	1801	1643	1747	1643
CO	210	204	214	173	207	229	167	138	227	80
Этан	1,17	1,01	0,98	0,66	0,98	2,092	1,10	0,73	0,65	0,26
Этилен	1,24	0,92	0,85	0,65	0,97	1,89	0,70	0,29	0,33	0,09
Ацетилен	0,33	0,18	0,27	0,16	0,30	0,88	0,26	0,20	0,58	0,08
Пропан	0,48	0,34	0,38	0,23	0,37	0,45	0,16	0,10	0,11	0,05
Пропилен	0,28	0,33	0,29	0,20	0,31	0,31	0,17	0,07	0,12	0,05
Изобутан	0,09	0,08	0,08	0,08	0,08	<0,01	<0,01	0,02	<0,01	<0,01
<i>n</i> -Бутан	0,13	0,10	0,09	0,06	0,09	0,24	0,02	0,04	0,08	<0,01
Изопентан	0,25	0,11	0,13	0,09	0,13	<0,01	0,02	0,03	<0,01	<0,01
Неопентан	0,11	0,05	0,09	<0,01	0,11	<0,01	<0,01	0,02	<0,01	0,02
<i>n</i> -Пентан	0,09	0,06	0,06	0,08	0,07	<0,01	0,07	0,03	0,04	<0,01
Изопрен	2,65	2,04	1,78	1,73	2,04	2,40	5,45	1,21	0,04	<0,01
2- <i>me</i> -Пентан	0,01	0,01	<0,01	<0,01	<0,01	–	–	–	–	–
3- <i>me</i> -Пентан	0,02	0,01	0,01	0,01	0,01	–	–	–	–	–
1-Гепсен	0,01	0,02	0,01	0,01	0,01	<0,01	0,03	0,01	<0,01	<0,01
<i>n</i> -Гексан	0,03	0,03	0,02	0,02	0,02	<0,01	0,02	0,08	0,09	<0,01
Бензин	0,1	0,08	0,11	0,07	0,09	0,50	0,17	0,07	0,16	0,04
1-Гептен	0,01	0,01	0,01	<0,01	0,01	0,04	0,02	0,01	<0,01	<0,01
<i>n</i> -Гептан	0,02	0,03	0,02	0,03	0,03	0,04	0,03	0,03	0,03	<0,01
<i>me</i> -Циклогексан	0,01	<0,01	<0,01	<0,01	0,01	–	–	–	–	–
Толуэн	0,72	0,61	0,57	1,06	0,74	0,12	0,27	0,10	0,16	0,04
<i>n</i> -Октан	0,02	0,02	0,01	0,02	0,02	0,16	0,03	0,01	0,02	<0,01
1-Октен	0,02	0,02	0,01	0,02	0,02	–	–	–	–	–
Этилбензин	0,12	0,06	0,07	0,06	0,07	0,08	0,01	0,01	0,05	<0,01
<i>m</i> -Ксилен и										
<i>p</i> -Ксилен	0,03	0,03	0,04	0,04	0,05	0,12	0,04	0,04	0,09	<0,01
0-Ксилен	0,03	0,04	0,04	0,04	0,04	0,08	0,04	0,04	0,02	<0,01
1-Нонен	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	–	–	–	–	–
<i>n</i> -Нонан	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,01	0,02	0,02	0,03	<0,01
Изопропил-бензин	0,03	0,02	0,02	0,04	0,03	–	–	–	–	–
<i>n</i> -Декан	0,01	0,02	0,02	0,03	0,02	<0,01	0,03	0,03	<0,01	<0,01
α -Нинен	0,13	0,11	0,08	0,07	0,10	<0,01	0,02	0,20	<0,01	<0,01
Самрфене	0,04	0,02	0,02	0,03	0,03	<0,01	0,04	0,04	<0,01	<0,01
β -Пинен	0,03	0,03	0,02	0,02	0,03	0,27	0,10	0,10	<0,01	<0,01
δ -3-Карин	0,02	<0,01	<0,01	0,01	0,01	0,24	0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Общие:										
терпены	0,27	0,20	0,18	0,15	0,23	–	–	–	–	–
алканы	7,53	6,95	7,32	7,89	7,88	–	–	–	–	–
алкены	20,77	16,64	14,09	13,15	17,41	–	–	–	–	–
ароматические	6,58	6,66	0,48	9,79	8,43	–	–	–	–	–
биогеохимические	15,69	12,94	10,32	10,66	12,63	–	–	–	–	–
Общий углерод	52,25	51,63	36,75	40,09	46,37	–	–	–	–	–

Концентрация (млрд⁻¹) углеводородов в атмосфере Северного полушария

Газ	Место отбора													
	[465]		[466]		[467–469]									
	Лето	Зима	Лето	Зима	Лето	Зима	Лето	Зима	Лето	Зима	Лето	Зима	Лето	Зима
	Саскачеван (Канада)		Онтарио (Канада)		Норвегия		Латвия		Германия		Чехия		Швейцария	
Этан	0,9–2,0	4–6	0,7–1,6	2,2–3,5	1,1	2,4	1,7	2,5	1,5	2,9	1,6	2,9	1,5	3,2
Пропан	0,08–0,7	1–3	0,1–0,6	0,9–2,0	0,28	1,1	0,35	1,4	0,45	1,6	0,5	1,5	0,5	1,7
<i>n</i> -Бутан	0,02–0,09	0,6–0,9	0,6–0,9	0,4–0,9	0,21	0,7	0,17	0,66	0,21	0,87	0,28	0,76	0,6	1,5
<i>i</i> -Бутан	0,009–0,06	0,04–0,06	0,005–0,1	0,2–0,4	0,12	0,34	0,09	0,33	0,11	0,46	0,14	0,41	0,2	0,67
<i>n</i> -Пентан	0,01–0,05	0,12–0,30	0,003–0,1	0,2–0,32	0,09	0,24	0,06	0,21	0,06	0,28	0,11	0,31	0,22	0,44
<i>i</i> -Пентан	0,008–0,06	0,2–0,4	0,006–0,15	0,3–0,5	0,12	0,31	0,07	0,26	0,11	0,42	0,21	0,44	0,57	1,1
<i>n</i> -Гентан	0,005–0,008	0,04–0,06	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
<i>n</i> -Октан	0,006–0,008	0,01–0,03	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
Ацетилен	0,07–0,12	0,06–0,08	0,05–0,25	0,5–1,3	0,19	0,73	0,43	1,2	0,5	1,6	0,63	2,0	0,8	4,0
Этилен	0,08–0,11	0,04–0,06	0,06–0,08	0,2–1,1	0,27	0,58	0,19	0,8	0,22	1,4	0,3	1,8	0,5	3,3
Пропен 1,3-	0,04–0,06	0,04–0,06	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
Бутадиен	0,001–0,003	0,005–0,008	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
Изопрен	0,9–5,0	0,004–0,008	0,7–8,0	0,003–0,008	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
Бензин	0,05–0,09	0,12–0,20	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–

Таблица 29

Концентрация (млрд⁻¹) углеводородов в фоновых районах

Соединение	Источник							
	[469]	[470]	[471]	[472]				
	Место							
	Антарктида	Тихий океан	Атлантический океан	Атлантический океан, 1985				
				Восточное побережье		Бермуды		
			ПСА	Свободная атм.	ПСА	Свободная атм.		
Этан	0,9 ± 0,1	0,3–3,2	0,1–4,4	3,45	1,77	2,16	1,33	
Этилен	0,9 ± 0,1	0,1–0,15	0,1–0,6	0,32	0,06	0,07	0,04	
Ацетилен	–	–	–	0,90	0,42	0,62	0,28	
Пропан	0,5 ± 0,3	0,2–1,6	0,15–4,9	1,57	0,50	0,68	0,20	
Пропилен	0,5 ± 0,3	0,1–0,6	0,02–0,37	0,08	0,05	0,04	0,03	
Изобутан	0,8 ± 0,05	0,2–0,7	0,02–1,2	0,45	0,10	0,17	0,64	
Бутан	0,6 ± 0,3	0,4–1,3	0,02–3,4	1,06	0,17	0,28	0,05	
Пентан	–	0,5–1,3	0,03–4,1	–	–	–	–	

Интересные данные по соотношению разных углеводородов в их общей массе (%) в разные месяцы получены в [484, 485] (табл. 30).

Таблица 30

Соединение	Май	Июнь	Июль	Август	Сентябрь	Октябрь
α -Пинен	75	46	27	32	52	37
Карен	10	11	7	8	13	13
Изопрен	2	28	43	45	12	10
Лимонен	3	3	7	4	7	20

Из этого следует, что в воздухе, в зависимости от времени года, может доминировать тот или иной газ биологического происхождения.

Еще один факт, обусловленный сезонной изменчивостью, зафиксирован в [486]. Оказалось, что в середине ноября после сильных заморозков в Центральных Альпах появились особые виды легколетучих органических соединений, источниками которых являлись замерзшие листья. Это означает, что лиственные леса способны осенью выде-

лять значительные количества активных органических соединений.

Имеются свои различия и в суточном ходе концентрации углеводородов. Так, по данным [473, 474] максимум концентрации летучих углеводородов наблюдается в дневное время. Концентрация метана, наоборот, максимальна ночью.

Вертикальное распределение рассматриваемых здесь газов изучено пока не достаточно. Так, в [475] приводится много профилей концентрации этана, этилена, пропана, бутана, полученных в Африке, которые демонстрируют явное увеличение концентрации с ростом высоты, что, по-видимому, отражает отсутствие на этой территории источников перечисленных газов. В работах [476–478, 487–491] вертикальные профили этих же газов демонстрируют четкий максимум концентрации в пограничном слое атмосферы и ее уменьшение в свободной атмосфере. Над удаленными районами океанов получают профили, подобные приведенным в [475], т.е. имеющие отдельные максимумы или рост концентрации с высотой [492, 493]. Очевидно, что это

возможно лишь в отсутствие значимых источников у поверхности Земли.

Достаточно много работ посвящено пространственной неоднородности распределения углеводородов. Эту информацию можно найти, например, в работах [494–502].

Остановимся на вопросе о тренде концентрации углеводородов, для чего обратимся к данным табл. 31, составленной по результатам [468] и [479].

Таблица 31

Тренд концентрации (%/год) неметановых углеводородов в г. Бьеркнесе [468] и Делфи [479]

Газ	Бьеркнес (1988–1993)	Делфи (1971–1977; 1982–1984)
C ₂ H ₆	-0,07 ± 1,30	-4,0 ± 2,9
C ₂ H ₄	-5,36 ± 1,16	-4,4 ± 3,2
C ₂ H ₂	10,10 ± 2,06	-3,7 ± 1,2
C ₃ H ₈	4,75 ± 1,70	-3,6 ± 2,4
C ₃ H ₆	-6,97 ± 3,27	-3,9 ± 2,1
<i>n</i> -C ₄ H ₁₀	-0,44 ± 1,95	-3,6 ± 2,1
<i>i</i> -C ₄ H ₁₀	3,66 ± 1,98	-3,9 ± 1,7
<i>n</i> -C ₅ H ₁₂	-7,27 ± 2,46	—
<i>i</i> -C ₅ H ₁₂	0,03 ± 2,80	—
Σ	2,55 ± 1,46	—

Как видно из табл. 31, вопрос о тренде легколетучих углеводородов также неоднозначен. Даже в близко расположенных районах некоторые газы изменяют свою концентрацию в противофазе, поэтому делать какие-либо выводы о тенденции изменения неметановых углеводородов пока преждевременно.

В завершение этой части обзора остановимся на общих оценках перечисленных источников углеводородов. Такие оценки приведены в табл. 31 из [480].

Из данных табл. 32 следует, что основными источниками углеводородов являются растительность, сжигание биомассы и антропогенный вклад.

Таблица 32

Эмиссия ряда углеводородов, Тг/год, от различных источников

Источник	Вещество					
	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₆	C ₅ H ₈	C ₈ H ₁₀	<i>n</i> -C ₄ H ₁₀
Антропогенный	10	13	10	—	15	28,5
Растительность	20	25,2	20	450	—	16,9
Сжигание биомассы	10	12	5	—	2	2
Океаны	1,9	1,8	1,6	—	—	—

Глобальные оценки начались с работы Ф. Вента, расчеты которого дали величину 175 Тг/год [481]. Затем Р. Расмуссен и Ф. Вент на основании измерений концентрации терпенов в воздухе оценили их годовую продукцию в 437 Тг/год [482]. П. Циммерман с соавт. на основании скоростей выделения изопрена и терпенов разными растениями и экстраполяции их на всю древесную растительность планеты Земля рассчитали, что в атмосферу ежегодно поступает около 396 Тг/год изопрена и 545 Тг/год терпенов. В сумме это дает 941 Тг/год [336]. В.А. Исидоров после учета всех возможных источников получил 1550 Тг/год [264].

Заключение

В данной статье рассмотрена только часть компонентов озоновых циклов в тропосфере, а именно прекурсоры — газы, из которых озон может образовываться. Из приведенного материала видно, что их поведение в атмосфере отличается исключительной изменчивостью, а баланс определяется в основном поступлением и стоком на подстилающую поверхность. Заметный вклад в содержание озонобразующих газов вносят антропогенные источники. Для получения более общей картины нужно рассмотреть и другие компоненты озоновых циклов, чему будет посвящена следующая статья.

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

1. Белан Б.Д. Тропосферный озон. 3. Содержание озона в тропосфере. Механизмы и факторы, его определяющие // Оптика атмосф. и океана. 2008. Т. 21. № 7. С. 600–618.
2. Fishman J., Seiler W. Correlative nature of ozone and carbon monoxide in the troposphere: Implications for the tropospheric ozone budget // J. Geophys. Res. С. 1983. V. 88. N 6. P. 3662–3670.
3. Chin M., Jacob D.J., Munger W.J., Parrish D.D., Doddridge B.C. Relationship of ozone and carbon monoxide over North America // J. Geophys. Res. D. 1994. V. 99. N 7. P. 14565–14573.
4. Marengo A. Variations of CO and O₃ in the troposphere: evidence of O₃ photochemistry Atmos. Environ. 1986. V. 20. N 5. P. 911–918.
5. Levy H.II. Normal atmosphere: Large radical and formaldehyde concentrations predicted // Science. 1971. V. 173. N 3992. P. 141–143.
6. Crutzen P.J. A discussion of the chemistry of some minor constituents in the stratosphere and troposphere // Pure and Appl. Geophys. 1973. V. 106–108. N 1. P. 1385–1399.
7. Crutzen P.J. Photochemical reactions initiated by and influencing ozone in unpolluted tropospheric air // Tellus. 1974. V. 26. N 1. P. 47–57.
8. Delmas R.Y., Legrand M. Trends recorded in Greenland in relation with northern hemisphere anthropogenic pollution // IGActiv. Newslett. 1998. N 14. P. 19–22.
9. Assonov S.S., Brenninkmeijer C.A.M., Jöckel P., Mulvaney R., Bernard S., Chappellaz J. Evidence for CO increase in the SH during the 20th century based on firn air samples from Berkner Island, Antarctica // Atmos. Chem. Phys. 2007. V. 7. N 2. P. 295–308.
10. Atmosphere trace gases that are radiatively active and significance to global change // Earth Quest. 1990. V. 4. N 2. P. 10–11.
11. Кароль И.Л. Современное состояние проблемы малых примесей в атмосфере и оценка их влияния на изменение глобального климата // Изменения климата и их последствия. СПб.: Наука, 2002. С. 36–44.
12. Cicerone R.J. How has the atmospheric concentration of CO changed? // In the Changing Atmosphere. N.Y.: John Willey and Sons Ltd. 1988. P. 49–61.
13. Смит У.Х. Лес и атмосфера. М.: Прогресс, 1985. 430 с.

14. *The Global Tropospheric Carbon Monoxide Observations System // Qual. Assurance and Applicat. WMO GAW. 2006. N 166. 36 p.*
15. *Röckmann T., Jöckel P., Gros V., Bräunlich M., Possnert G., Brenninkmeijer C.A.M. Using ¹⁴C, ¹³C, ¹⁸O and ¹⁷O isotopic variations to provide insights into the high northern latitude surface CO inventory // Atmos. Chem. Phys. 2002. V. 22. N 2. P. 147–159.*
16. *Brenninkmeijer C.A.M., Röckmann T., Bräunlich M., Jöckel P., Bergamaschi P. Review of progress in isotope studies of atmospheric carbon monoxide // Chemosphere: Global Change Sci. 1999. V. 1. N 1. P. 33–52.*
17. *Jöckel P., Brenninkmeijer C.A.M., Lawrence M.G., Siegmund P. The detection of solar proton produced ¹⁴CO // Atmos. Chem. Phys. 2003. V. 3. N 4. P. 999–1005.*
18. *Добровольский Г.В., Никитин Е.Д. Функции почв в биосфере и экосистемах. М.: Наука, 1990. 261 с.*
19. *Semple K.T., Doick K.J., Wick L.Y., Harms H. Microbial interactions with organic contaminants in soil: Definitions, processes and measurement // Environ. Pollut. 2007. V. 150. N 1. P. 166–176.*
20. *Conrad R. Soil microbial processes and the cycling of atmospheric trace gases // Phil. Trans. Roy. Soc. London. A. 1995. V. 351. N 1696. P. 219–230.*
21. *Sanhueza E., Gardenas L., Donoso L., Santana M. Effect of plowing on CO₂, CO, CH₄, N₂O and NO fluxes from tropical savannah soils // J. Geophys. Res. D. 1994. V. 99. N 8. P. 16429–16434.*
22. *Sanhueza E., Donoso L., Scharffe D., Crutzen P.J. Carbon monoxide fluxes from natural, managed, or cultivated savannah grass lands // J. Geophys. Res. D. 1994. V. 99. N 8. P. 16421–16427.*
23. *Wilks S.S. Carbon monoxide in green plants // Science. 1959. V. 129. N 3354. P. 964–966.*
24. *Seiler W., Giehl H., Bunse G. The influence of plants on atmospheric carbon monoxide and dinitrogen oxide // Pageoph. 1978. V. 116. N 2–3. P. 439–451.*
25. *Lüttge U., Fischer K. Light-dependent net CO₂ evolution by C₃ and C₄ plants // Planta. 1980. V. 49. N 1. P. 59–63.*
26. *Tarr M.A., Miller W.L., Zepp R.G. Direct carbon monoxide photoproduction from plant matter // J. Geophys. Res. D. 1995. V. 100. N 6. P. 11403–11413.*
27. *Keller M., Melillo J., Zamboni de Mello W. Trace gas emissions from ecosystems of the Amazon basin // Ciencia e Cultura. 1997. V. 49. N 1–2. P. 87–97.*
28. *Granier C., Petron G., Müller J.-F., Brasseur G. The impact of natural anthropogenic hydrocarbons on the tropospheric budget of carbon monoxide // Atmos. Environ. 2000. V. 34. N 29–30. P. 5255–5270.*
29. *Crutzen P.J., Delany A.C., Greenberg J., Haagen-son P., Heidt L., Lueb R., Seiler W., Wartburg A., Zimmerman P. Tropospheric chemical composition measurements in Brazil during the dry season // J. Atmos. Chem. 1985. V. 2. N 3. P. 233–256.*
30. *Springer-Young M., Erickson D.J.III., Carsey T. Carbon monoxide gradients in the marine boundary layer of the Atlantic Ocean // J. Geophys. Res. D. 1996. V. 101. N 2. P. 4479–4484.*
31. *Atlas E., Lueb R., Madronich S., Prezelin B., Smith R. Dissolved trace gas measurements and UV effects near Antarctic Peninsula during ICECOLORS'93 // EOS. 1994. V. 75. N 33. P. 378–386.*
32. *Erickson D.J.III. Ocean to atmosphere carbon monoxide flux: Global inventory and climate implications // Global Biogeochem. Cycles. 1989. V. 3. N 4. P. 305–314.*
33. *Bates T.S., Kelly K.C., Johnston J.E., Gammon R.H. Regional and seasonal variations in the flux of oceanic carbon monoxide to the atmosphere // J. Geophys. Res. D. 1995. V. 100. N 11. P. 23093–23101.*
34. *Zuo Y., Jones R.D. Formation of carbon monoxide by photolysis of dissolved marine organic material and its significance in the carbon cycling of the oceans // Naturwissenschaften. 1995. V. 82. P. 472–474.*
35. *Haan D., Zuo Y., Gros V., Brenninkmeijer C.A.N. Photochemical production of carbon monoxide in snow // J. Atmos. Chem. 2001. V. 40. N 3. P. 217–230.*
36. *Van der Werf G.R., Randerson J.T., Giglio L., Collatz G.J., Kasibhatla P.S., Arellano A.F. Interannual variability in global biomass burning emissions from 1997 to 2004 // Atmos. Chem. Phys. 2006. V. 6. N 11. P. 3423–3441.*
37. *Yurganov L.N., Blumenstock T., Grechko E.I., Hase F., Hyer E.J., Kasischke E.S., Koike M., Kondo Y., Kramer I., Leung F.-Y., Mahieu E., Mellqvist J., Notholt J., Novelli P.C., Rinsland C.P., Scheel H.E., Schultz A., Stranberg A., Sussmann R., Tanimoto H., Velasco V., Zander R., Zhao Y. A quantitative assessment of the 1998 carbon monoxide emission anomaly in the Northern Hemisphere based on total column and surface concentrations measurements // J. Geophys. Res. 2004. V. 109. D15305, doi: 10.1029/2004JD004559.*
38. *Jain A.K. Global estimation of CO emissions using three sets of satellite data for burned area // Atmos. Environ. 2007. V. 41. N 33. P. 6931–6940.*
39. *Jain A.K., Tao Z., Yang X., Gillespie C. Estimates of global biomass burning emissions for reactive greenhouse gases (CO, NMHCs and NO_x) and CO₂ // J. Geophys. Res. 2006. V. 111. D06304, doi: 10.1029/2005JD006237.*
40. *Helas G. Emissions of atmospheric trace gases from vegetation burning // Phil. Trans. Roy. Soc. London. A. 1995. V. 351. N 1696. P. 297–311.*
41. *Горчаков Г.И., Аникин П.П., Волох А.А., Емиленко А.С., Исаков А.А., Копейкин В.М., Пономарева Е.Я., Семутникова Е.Г., Свириденков М.А., Шукуров К.А. Исследование состава задымленной атмосферы Москвы во время пожаров торфяников летом–осенью 2002 г. // Изв. РАН. Физ. атмосфер. и океана. 2004. Т. 40. № 3. С. 366–380.*
42. *Киселев А.А., Кароль И.Л., Фролькис В.А. Модулирование атмосферных последствий крупномасштабных лесных пожаров последних лет в Сибири и на Дальнем Востоке // Proc. «Ecological Chemistry», Moldova, Chisinau. 2005. P. 393–400.*
43. *Pfister G., Petron G., Emmons L.K., Gille J.C., Edwards D.P., Lamarque J.-F., Attie J.-L., Granier C., Novelli P.C. Evaluation of CO simulations and the analysis of the CO budget for Europe // J. Geophys. Res. 2004. V. 109. D19304, doi: 10.1029/2004JD004691.*
44. *Meszaros T., Haszpra L., Gelencser A. Tracking changes in carbon monoxide budget over Europe between 1995 and 2000 // Atmos. Environ. 2005. V. 39. N 38. P. 7297–7306.*
45. *Wiedinmyer Ch., Quayle B., Geron Ch., Belote A., McKenzie D.M., Zhang X., O'Neill S., Wynne K.K. Estimating emissions from fires in North America for air quality modeling // Atmos. Environ. 2006. V. 40. N 19. P. 3419–3432.*
46. *Turquetly S., Logan J.A., Jacob D.J., Hudman R.C., Leung F.Y., Heald C.L., Yantosca R.M., Wu S. Inventory of boreal fire emissions for North America in 2004: Importance of peat burning and pyroconvective*

- injection // *J. Geophys. Res.* 2007. V. 112. D12S03, doi: 10.1029/2006JD007281.
47. *Sinha P., Hobbs P.V., Yokelson R.J., Blake D.R., Gao S., Kirchstetter T.W.* Distributions of trace gases and aerosols during the dry biomass burning season in Southern Africa // *J. Geophys. Res.* 2003. V. 108. D17.4536, doi: 10.1029/2003JD003691.
 48. *Palacios-Orueta A., Pazza A., Chuvieco E., Carmona-Mareno C.* Remote sensing and geographic information systems methods for global spatiotemporal modeling of biomass burning emissions: Assessment in the African continent // *J. Geophys. Res.* 2004. V. 109. D14S09, doi: 10.1029/2004JD004734.
 49. *Ito A., Penner J.E.* Estimates of CO emissions from open biomass burning in Southern Africa for the year 2000 // *J. Geophys. Res.* 2005. V. 110. D19306, doi: 10.1029/2004JD005347.
 50. *Lü A., Tian M., Liu M., Liu J., Melillo J.M.* Spatial and temporal patterns of carbon emissions from forest fires in China from 1950 to 2000 // *J. Geophys. Res.* 2006. V. 111. D05313, doi: 10.1029/2005JD006198.
 51. *Stavrakou T., Müller J.-F.* Grid-based versus big region approach for inverting CO emissions using Measurement of Pollution in the Troposphere (MOPITT) data // *J. Geophys. Res.* 2006. V. 111. D15304, doi: 10.1029/2005JD006896.
 52. *Streets D.G., Bond T.C., Carmichael G.R., Fernandes S.D., Fu Q., He D., Klimont Z., Nelson S.M., Tsai N.Y., Wang M.Q., Woo J.-H.* An inventory of gaseous and primary aerosol emissions in Asia in the year 2000 // *J. Geophys. Res.* 2003. V. 108. D21, 8809, doi: 10.1029/2002JD003093.
 53. *Müller J.-F.* Geographical distribution and seasonal variation of surface emissions and deposition velocities of atmospheric trace gases // *J. Geophys. Res.* D. 1992. V. 97. N 4. P. 3787–3804.
 54. *Ohara T., Akimoto H., Kurokawa J., Horii N., Yamaji K., Yan X., Hayasaka T.* An Asian emission inventory of anthropogenic emission sources for the period 1980–2020 // *Atmos. Chem. Phys.* 2007. V. 7. N 16. P. 4419–4444.
 55. *Киевский доклад по оценке: резюме недавно сделанных выводов по странам – участницам Европейского агентства по окружающей среде (ЕАОС) // ООН. Специальная рабочая группа по мониторингу окружающей среды.* 2002. 20 с.
 56. *Грицевич И.Г., Колесов А.Ю.* Национальная инвентаризация выбросов парниковых газов от энергетических процессов в России // Бюл. «На пути к устойчивому развитию России». 2004. № 27. С. 34–37.
 57. *Solberg S., Lazaridis M., Walker S.-E., Knudsen S., Semb A.* The contribution to nitrogen deposition and ozone formation in South Norway from atmospheric emissions related to the petroleum activity in the North Sea // *Water, Air, and Soil Pollut.* 2003. V. 148. N 1. P. 289–321.
 58. *Bian H., Chin M., Kawa S.R., Duncan B., Arellano A., Kasibhalta P.* Sensitivity of global CO simulations in biomass burning sources // *J. Geophys. Res.* 2007. V. 112. D23308, doi: 10.1029/2006JD008376.
 59. *Logan J.A., Prather M.J., Wofsy S.C., McElroy M.B.* Tropospheric chemistry: a global perspective // *J. Geophys. Res.* D. 1981. V. 86. N 3. P. 7210–7254.
 60. *Smit W.X.* Pollution fixation of plants // *Pollution and plant life.* N.Y.: John Wiley and Sons, 1984. P. 460–469.
 61. *Bidwill R.G.S., Fraser D.E.* Carbon monoxide uptake and metabolism by leaves // *Can. J. Botan.* 1972. V. 50. N 7. P. 1435–1439.
 62. *Ingersoll R.B., Inman R.E., Fisher W.R.* Soils potential as a sink for atmosphere carbon monoxide // *Tellus.* 1974. V. 26. N 1. P. 151–158.
 63. *Seiler W.* The cycle of atmospheric CO // *Tellus.* 1974. V. 26. N 1. P. 116–135.
 64. *Granier C., Müller J.-F., Madronich S., Brasseur G.P.* Possible causes for the 1990–1993 decrease in the global tropospheric CO abundances: A three-dimensional sensitivity study // *Atmos. Environ.* 1996. V. 30. N 10/11. P. 1673–1682.
 65. *Müller J.-F., Stavroukou T.* Inversion of CO and NO_x emissions using the adjoint of the IMAGES model // *Atmos. Chem. Phys.* 2005. V. 5. N 5. P. 1157–1186.
 66. *Yonemura S., Miyata A., Yokozawa M.* Concentrations of carbon monoxide and methane at two heights above a grass field and their deposition onto the field // *Atmos. Environ.* 2000. N 29–34. P. 5007–5014.
 67. *Connors V.S., Gormsen B.B., Nolf S., Reichle H.G.* Space borne observations of the global distribution of carbon monoxide in the middle troposphere during April and October 1994 // *J. Geophys. Res.* D. 1999. V. 104. N 17. P. 21455–21470.
 68. *Reichle H.G., Anderson B.E., Connors V.S., Denkins T.C., Forbes D.A., Gormsen B.B., Langenfelds R.L., O'Neil D., Nolf S.R., Novelli P.C., Pougatchev N.S., Roell M.M., Steele L.P.* Space shuttle based global CO measurements during April and October 1994. MAPS instrument, data reduction, and data validation // *J. Geophys. Res.* D. 1999. V. 104. N 17. P. 21443–21454.
 69. *Jones D.B.A., Bowman K.W., Palmer P.I., Worden J.R., Jacob D.J., Hoffman R.N., Bey I., Yantosca R.M.* Potential of observations from the tropospheric Emission Spectrometer to constrain continental sources of carbon monoxide // *J. Geophys. Res.* D. 2003. V. 108. D4.4789, doi: 10.1029/2003JD003702.
 70. *Bremer H., Kaz J., Drummond J.R., Nichitu F., Zou J., Liu J., Gille J.C., Deeter M.N., Francis G., Ziskin D., Warner J.* Spatial and temporal variation of MOPITT CO in Africa and South America: A comparison with SHADOZ ozone and MODIS aerosol // *J. Geophys. Res.* 2004. V. 109. D12304, doi: 10.1029/2003JD004234.
 71. *Lee S., Choi G.-H., Lim H.-S., Lee J.-H.* Global and regional distribution of carbon monoxide from MOPITT: seasonal distribution at 700 hPa // *Environ. Monit. and Assess.* 2004. V. 92. N 1. P. 35–42.
 72. *Ho S.-P., Edwards D.P., Gille J., Ziskin D., Francis G.L., Deeter M.N., Drummond J.R.* Estimates of 4.7 μm surface emissivity and their impact on the retrieval of tropospheric carbon monoxide by Measurements of Pollution in the Troposphere (MOPITT) // *J. Geophys. Res.* 2005. V. 110. D21308, doi: 10.1029/2005JD005946.
 73. *Shindell D.T., Faluvegi G., Emmons L.K.* Inferring carbon monoxide pollution changes from space-based observations // *J. Geophys. Res.* 2005. V. 110. D23303, doi: 10.1029/2005JD006132.
 74. *Velasco V., Notholt J., Warneke T., Lawrence M., Bremer H., Drummond J., Schulz A., Krieg J., Schrems O.* Latitude and altitude variability of carbon monoxide in the Atlantic detected from ship-borne Fourier transform spectrometry, model, and satellite data // *J. Geophys. Res.* 2005. V. 110. D09306, doi: 10.1029/2004JD005351.
 75. *Frankenberg C., Platt U., Wagner T.* Retrieval of CO from SCIAMACHY on board EVISAT: detection of strongly polluted areas and seasonal patterns in global CO abundances // *Atmos. Chem. Phys.* 2005. V. 5. N 6. P. 1639–1644.

76. Yurganov L.N., Duchatelet P., Dzhola A.V., Edwards D.P., Hase F., Kramer I., Mahieu E., Mellqvist J., Notholt J., Novelli P.C., Rockmann A., Scheel H.E., Schneider M., Schulz A., Stranberg A., Sussmann R., Tanimoto H., Velasco V., Drummond J.R., Gille J.C. Increased Northern Hemispheric carbon monoxide burden in the troposphere in 2002 and 2003 detected from the ground and from space // *Atmos. Chem. Phys.* 2005. V. 5. N 2. P. 563–573.
77. Choi S.-D., Chang Y.-S. Carbon monoxide monitoring in Northeast Asia using MOPITT: Effects of biomass burning and regional pollution in April 2000 // *Atmos. Environ.* 2006. V. 40. N 4. P. 686–697.
78. Pradier S., Attie J.-L., Escobar J., Peuch V.-H., Lamarque J.-F., Khattatov B., Edwards D. Evaluation of 2001 springtime CO transport over West Africa using MOPITT CO measurements assimilated in a global chemistry transport model // *Tellus.* 2006. V. 58B. N 3. P. 163–176.
79. Liu J., Drummond J.R., Jones D.B.A., Cao Z., Bremer H., Kar J., Zou J., Nichituu F., Gille J.C. Large horizontal gradients in atmospheric CO at the synoptic Scale Space borne Measurements of Pollution in the Troposphere // *J. Geophys. Res.* 2006. V. 111. D23306, doi: 10.1029/2005JD006076.
80. Edwards D.P., Petron G., Novelli P.C., Emmons L.K., Gille J.C., Drummond J.R. Southern Hemisphere carbon monoxide interannual variability observed by Terra / Measurements of Pollution in the Troposphere (MOPITT) // *J. Geophys. Res.* 2006. V. 111. D16303, doi: 10.1029/2006JD007079.
81. Luo M., Rinsland C.P., Rodgers C.D., Logan J.A., Worden H., Kulawik S., Eldering A., Goldman A., Shephard M.W., Gunson M., Lampel M. Comparison of carbon monoxide measurements by TES and MOPITT: Influence of a priori data and instrument characteristics on nadir atmospheric species retrievals // *J. Geophys. Res.* 2007. V. 112. D09303, doi: 10.1029/2006JD007663.
82. Buchwitz M., Khlystova I., Bovensmann H., Burrows J.P. Three years of global carbon monoxide from SCIAMACHY: comparison with MOPITT and first results related to the detection of enhanced CO over cities // *Atmos. Chem. Phys.* 2007. V. 7. N 9. P. 2399–2411.
83. Аришинов М.Ю., Белан Б.Д., Давыдов Д.К., Ковалевский В.К., Плотников А.П., Покровский Е.В., Складнева Т.К., Толмачев Г.Н. Автоматический пост для контроля качества воздуха // *Метеорол. и гидрол.* 1999. № 3. С. 110–118.
84. Белан Б.Д., Мелешкин В.Е., Мелешкина И.Е., Толмачев Г.Н. Результаты климато-экологического мониторинга на TOR-станции. 4.2. Газовый состав приземного воздуха // *Оптика атмосфер. и океана.* 1995. Т. 8. № 6. С. 875–879.
85. Панченко М.В., Терпугова С.А., Козлов В.С., Полькин В.В., Яушева Е.П. Годовой ход конденсационной активности субмикронного аэрозоля в приземном слое атмосферы Западной Сибири // *Оптика атмосфер. и океана.* 2005. Т. 18. № 8. С. 678–683.
86. Kirchhoff V.W.J.H., Marinho E.V.A. Surface Carbon Monoxide Measurements in Amazonia // *J. Geophys. Res.* D. 1990. V. 95. N 10. P. 16933–16943.
87. Quesada J., Grossmann D., Fernandez E., Romero J., Sanhueza E., Moortgat G., Crutzen P.J. Ground Based Gas Phase Measurements in Surinam during the LBA-Claire 98 Experiment // *J. Atmos. Chem.* 2001. V. 39. N 1. P. 15–36.
88. Fischer H., Kormann R., Klüpfel T., Gurk Ch., Königstedt R., Parchatka U., Mühle J., Rhee T.S., Brenninkmeijer C.A.M., Bonasoni P., Stohl A. Ozone production and trace gas correlations during the June 2000 MINATROC intensive measurement campaign at Mt. Cimone // *Atmos. Chem. Phys. Discuss.* 2002. V. 2. N 5. P. 1509–1543.
89. Stohl A., Trickl T. Experimental Evidence for Trans-Atlantik Transport of Air Pollution // *IGACTiv. Newslett.* 2001. N 24. P. 10–12.
90. Zhang M., Uno I., Carmichael G.R., Akimoto H., Wang Z., Tang Y., Woo J.-H., Streets D.C., Sachse G.W., Avery M.A., Weber R.J., Talbot R.W. Large-scale structure of trace gas and aerosol distributions over the western Pacific Ocean during the transport and Chemical Evolution Over the Pacific (TRACE-P) experiment // *J. Geophys. Res.* 2003. V. 108. D21.8820, doi: 10.1029/2002JD002946.
91. Tang Y., Carmichael G.R., Woo J.-H., Thongboonchoo N., Kurata G., Uno I., Streets D.C., Blake D.R., Weber R.J., Talbot R.W., Kondo Y., Singh H.B., Wang T. Influence of biomass burning during the Transport and Chemical Evolution Over the Pacific (TRACE-P) experiment identified by the regional chemical transport model // *J. Geophys. Res.* 2003. V. 108. D21. 8824, doi: 10.1029/2002JD003110.
92. Liang Q., Jaegle L., Jaffe D.A., Weiss-Penzias P., Heckman A., Snow J.A. Long-range transport of Asian pollution to the northeast Pacific: Seasonal variations and transport pathways of carbon monoxide // *J. Geophys. Res.* 2004. V. 109. D23S07, doi: 10.1029/2003JD004402.
93. Pochanart P., Akimoto H., Kajii Y., Sukasem P. Carbon monoxide, regional-scale transport, and biomass burning in tropical continental Southeast Asia: Observations in rural Thailand // *J. Geophys. Res.* 2003. V. 108. D17. 4552, doi: 10.1029/2002JD003360.
94. Honrath R.E., Owen R.C., Val Martin M., Reid J.S., Lapina K., Fialho P., Dziobak M.P., Kleissl J., Westphal D.L. Regional and hemispheric impacts of anthropogenic and biomass burning emissions on summertime CO and O₃ in the North Atlantic lower free troposphere // *J. Geophys. Res.* 2004. V. 109, D24310, doi: 10.1029/2004JD005147.
95. Sawa Y., Tanimoto H., Yonemura S., Matsueda H., Wada A., Taguchi S., Hayasaka T., Tsuruta H., Tohjima Y., Mukai H., Kikuchi N., Katagiri S., Tsuboi K. Widespread pollution events of carbon monoxide observed over the western North Pacific during the East Asian Regional Experiment (EAREX) 2005 campaign // *J. Geophys. Res.* 2007. V. 112. D22S26, doi: 10.1029/2006JD008055.
96. Kaiser A., Scheifinger H., Spangl W., Weiss A., Gilge S., Fricke W., Ries L., Cemas D., Jesenovec B. Transport of nitrogen oxides, carbon monoxide and ozone to the Alpine Global Atmosphere Watch stations Jungfrauoch (Switzerland), Zugspitze and Hohenpreissenberg (Germany), Sonnblick (Austria) and Mt. Kravavec (Slovenia) // *Atmos. Environ.* 2007. V. 41. N 40. P. 9273–9287.
97. Koppmann R., Plass-Dülmer C., Ramacher B. Measurements of carbon monoxide and nonmethane hydrocarbons during POPCORN // *J. Atmos. Chem.* 1998. V. 31. N 1–2. P. 53–72.
98. Qinbin Li., Jacob D.J., Yantosca R.M., Field B.D., Logan J.A., Fiore A.M., Martin R.V., Duncan B.N. Source of ozone over the North Atlantic and trans-Atlantic transport of pollution: A global model perspective // *IGACTiv. Newslett.* 2001. N 24. P. 12–17.

99. Nowak J.B., Parrish D.D., Neuman J.A., Holloway J.S., Cooper O.R., Ryerson T.B., Nicks Jr.D.K., Flocke F., Roberts J.M., Atlas E., de Gouw J.A., Donnelly S., Dunlea E., Hübler G., Huey L.G., Schauffler S., Warneke C., Fehsenfeld F.C. Gas-phase chemical characteristics of Asian emission plumes observed during ITCT 2K2 over the eastern North Pacific Ocean // *J. Geophys. Res.* 2004. V. 109. D23S19, doi: 10.1029/2003JD004488.
100. Boian C., Kirchhoff V.W.J.H. Measurements of CO in an aircraft experiment and their correlation with biomass burning and air mass origin in South America // *Atmos. Environ.* 2004. V. 38. N 37. P. 6337–6347.
101. Hobbs P.V., Sinha P., Yokelson R.J., Christion T.J., Blake D.R., Gao S., Kirchstetter T.W., Novakov T., Pilewskie P. Evolution of gases and particles from a savanna fire in South Africa // *J. Geophys. Res.* 2003. V. 108. D13. 8485, doi: 10.1029/2002JD002352.
102. Белан Б.Д., Вавер В.И., Ковалевский В.К., Мелешкин В.Е., Микушев М.К., Панченко М.В., Поданев А.В., Рассказчикова Т.М., Сибирко А.В., Толмачев Г.Н. Загрязнение воздушного бассейна г. Нижневартовска. 3. Соотношение действующих факторов // *Оптика атмосфер. и океана.* 1993. Т. 6. № 5. С. 586–592.
103. Горчаков Г.И., Семутникова Е.Г., Зоткин Е.В., Карпов А.В., Лезина Е.А., Ульяненко А.В. Вариации газовых компонент загрязнения в воздушном бассейне г. Москвы // *Изв. РАН. Физ. атмосфер. и океана.* 2006. Т. 42. № 2. С. 176–190.
104. Журавлев А.А., Теттин Г.М., Хуторова О.Г. Исследование антропогенной составляющей суточной изменчивости концентрации газовых составляющих и аэрозоля в городском воздухе // *Оптика атмосфер. и океана.* 2002. Т. 15. № 10. С. 929–934.
105. Mao H., Talbot M. O₃ and CO in New England: Temporal Variations and Relationships // *J. Geophys. Res.* 2004. V. 109. D21304, doi: 10.1029/2004JD004913.
106. Schnitzhofer R., Beauchamp J., Dunkl J., Wisthaler A., Weber A., Hansel A. Long-term measurements of CO, NO, NO₂, benzene, toluene and PM₁₀ at a motorway location in an Austrian valley // *Atmos. Environ.* 2008. V. 42. N 5. P. 1012–1024.
107. Pires J.C.M., Sousa S.I.V., Pereira M.C., Alvim-Ferraz M.C.M., Martins F.G. Management of air quality monitoring using principal component and cluster analysis – Part II: CO, NO₂ and O₃ // *Atmos. Environ.* 2008. V. 42. N 6. P. 1261–1274.
108. Linden J., Thorsson S., Eliasson I. Carbon Monoxide in Ougadougou, Burkina Faso – A Comparison between Urban Background, Roadside and In-traffic measurements // *Water, Air and Soil Pollut.* 2008. V. 188. N 1–4. P. 345–353.
109. Еланский Н.Ф. Примеси в атмосфере континентальной России // *Природа.* 2002. № 2. С. 32–43.
110. Тарасова О.А., Бренникмайер К.А.М., Еланский Н.Ф., Кузнецов Г.И., Асонов С.С. Исследование изменчивости концентрации монооксида углерода над Россией по данным экспедиций TROICA // *Оптика атмосфер. и океана.* 2005. Т. 18. № 5–6. С. 511–516.
111. Беликов И.Б., Бренникмайер К.А.М., Еланский Н.Ф., Ралько А.А. Приповерхностная концентрация метана и оксидов углерода над континентальной территорией России по результатам эксперимента TROICA // *Изв. РАН. Физ. атмосфер. и океана.* 2006. Т. 42. № 1. С. 50–63.
112. Tarasova O.A., Brennikmeijer C.A.M., Assonov S.S., Elansky N.F., Röckmann T., Sofiev M.A. Atmospheric CO along the Trans-Siberian Railroad and River Ob: source identification using isotope analysis // *J. Atmos. Chem.* 2007. V. 57. N 2. P. 135–152.
113. Yurganov L.N., Jaffe D.A., Pullman E., Novelli P.C. Total column and surface densities of atmospheric carbon monoxide in Alaska, 1995 // *J. Geophys. Res. D.* 1998. V. 103. N 15. P. 19337–19345.
114. Curtis R.P., Nicholas J.B., Brian C.J. Northern and southern hemisphere ground-based infrared spectroscopic measurements of tropospheric carbon monoxide and ethane // *J. Geophys. Res. D.* 1998. V. 103. N 21. P. 28197–28217.
115. Subbaraya B.H., Lal S. Tropospheric Chemistry // *PINSA.* 1998. V. 64A. N 3. P. 277–288.
116. Barret B., De Maziere M., Mahieu E. Ground-based FTIR measurements of CO from the Jungfrauoch: characterization and comparison with in situ surface and MOPITT data // *Atmos. Chem. Phys. Discuss.* 2003. V. 3. N 5. P. 4857–4878.
117. Макарова М.В., Поберовской А.В., Тимофеев Ю.М. Временная изменчивость общего содержания окиси углерода в атмосфере в районе Санкт-Петербурга // *Изв. РАН. Физ. атмосфер. и океана.* 2004. Т. 40. № 3. С. 359–369.
118. Weiss-Penzias P., Jaffe D.A., Jaegle L., Liang Q. Influence of long-range-transported pollution on the annual and diurnal cycles of carbon monoxide and ozone at Cheeka Peak Observatory // *J. Geophys. Res.* 2004. V. 109. D23S14, doi: 10.1029/2004JD004505.
119. Kato S., Pochanart P., Hirokawa J., Kajii Y., Aki-moto H., Ozaki Y., Obi K., Katsuno T., Streets D.J., Minco N.P. The influence of Siberian forest fires on carbon monoxide concentrations at Happono, Japan // *Atmos. Environ.* 2002. V. 32. N 2. P. 385–390.
120. Conrad R., Seiler W. Destruction and production rates of carbon monoxide in arid soils under field conditions // *In Planet. Ecol. N.Y.:* Van Nostrand Reinhold, 1984. P. 112–119.
121. Branis M. Long Term Trends in Concentration of Major Pollutants (SO₂, CO, NO, NO₂, O₃ and PM₁₀) in Prague – Czech Republic (analysis of Data Between 1992 and 2005) // *Water, Air and Soil Pollut.: Focus.* 2008. V. 8. N 1. P. 49–60.
122. Wang T., Wong C.H., Cheung T.F., Blake D.R., Arimoto R., Baumann K., Tang J., Ding G.A., Yu X.M., Li Y.S., Streets D.G., Simpson I.J. Relationships of trace gases and aerosols and the emission characteristics at Lin an, a rural site in eastern China, during spring 2001 // *J. Geophys. Res.* 2004. V. 109. D19S05, doi: 10.1029/2003JD004119.
123. Belan B.D., Fofonov A.F., Sklyadneva T.K., Tolmachev G.N. Study of Long-term Variations of CO₂ and CO Concentrations in the Ground Atmospheric Layer Nearby Tomsk City (West Siberia) // *Advance in the geological storage of carbon dioxide.* New York: Kluwer Academic Publishers, 2006. V. 65. P. 11–16.
124. Novelli P.C., Masarie K.A., Long P.M. Distributions and recent changes of carbon monoxide in the lower troposphere // *J. Geophys. Res. D.* 1998. V. 103. N 15. P. 19015–19033.
125. De Rous M., Krejci R., Williams J., Fischer H., Scheele R., Ström J. Vertical and horizontal distributions of the aerosol number concentration and size distribution over the northern Indian Ocean // *J. Geophys. Res. D.* 2001. V. 106. N 22. P. 28629–28641.
126. Nedelec P., Cammas J.-P., Thouret V., Athier G., Cousin J.-M., Legrand C., Abonne C., Lecoer F., Cayez G., Marizy C. An improved infrared carbon

- monoxide analyzer for routine measurements aboard commercial Airbus aircraft: technical validation and first scientific results of the MOZAIC III programme // *Atmos. Chem. Phys.* 2003. V. 3. N 5. P. 1551–1564.
127. Sawa Y., Matsueda H., Makino Y., Inoue H.Y., Murayama S., Hirota M., Tsutsumi Y., Zaizen Y., Ikegami M., Okada K. Aircraft observation of CO₂, CO, O₃ and H₂ over the North Pacific during the PACE-7 campaign // *Tellus*. 2004. V. 56B. N 1. P. 2–20.
 128. Kotchenruther R.A., Jaffe D.A., Beine H.J., Anderson T.L., Bottenheim J.W., Harries J.M., Blake D.R., Schmitt R. Observations of ozone and related species in the northeast Pacific during the PHOBEA campaigns. 2. Airborne observations // *J. Geophys. Res.* D. 2001. V. 106. N 7. P. 7463–7483.
 129. Pickering K.E., Dickerson R.R., Luke W.T., Nunnemacker L.J. Clear-sky Vertical Profiles of Trace Gases as Influenced by Upstream Convective Activity // *J. Geophys. Res.* D. 1989. V. 94. 12. P. 14879–14892.
 130. Nakazawa T., Sugawara S., Inoue G., Machida T., Makshyutov S., Mukai H. Aircraft measurements of the concentrations of CO₂, CH₄, N₂O, and CO and the carbon and oxygen isotopic ratios of CO₂ in the troposphere over Russia // *J. Geophys. Res.* D. 1997. V. 102. N 3. P. 3843–3859.
 131. Wang Y.X., McElroy M.B. Asian emissions of CO and NO_x: Constraints from aircraft and Chinese station data // *J. Geophys. Res.* 2004. V. 109. D24304, doi: 10.1029/2004JD005250.
 132. Jonquieres I., Marenco A. Redistribution by deep convection and long-range transport of CO and CH₄ emissions from the Amazon basin, as observed by the airborne campaign TROPOZ II during the wet season // *J. Geophys. Res.* D. 1988. V. 103. N 15 P. 19075–190191.
 133. Penkett S.A., Reeves C.E., Evans M.J., Pyle J.A., Bauguitte S., Green T.J., Bandy B.J., Mills G.P., Barjat H., Kley D., Schmitgen S., Monks P.S., Edwards G.D., Kent J.M., Dewey K., Kaye A. Evidence for anthropogenic influence over the central North Atlantic // *IGACTiv. Newslett.* 2001. N 24. P. 17–20.
 134. Bertschi I.T., Jaffe D.A., Jaegle L., Price H.U., Dennison J.B. PHOBEA/ITCT 2002 airborne observations of transpacific transport of ozone, CO, volatile organic compounds and aerosols to the northeast Pacific: Impact of Asian anthropogenic and Siberian boreal fire emissions // *J. Geophys. Res.* 2004. V. 109. D23S12, doi: 10.1029/2003JD004328.
 135. Crawford J., Olson J., Davis D., Chen G., Barrick J., Shetter R., Lefer B., Jordan C., Anderson B., Clarke A., Sachse G., Blake D., Singh H., Sandolm S., Tan D., Kondo Y., Avery M., Flocke F., Eisele F., Mauldin L., Zondlo M., Brune W., Harter H., Martinez M., Talbot R., Bandy A., Thornton D. Clouds and trace gas distributions during TRACE-P // *J. Geophys. Res.* 2003. V. 108. D21. 8818, doi: 10.1029/2002JD003177.
 136. Мазин И.П. О взаимодействии облаков с окружающей их аэрозольной средой // *Метеорол. и гидрол.* 1982. № 1. С. 54–61.
 137. Белан Б.Д., Задде Г.О., Рассказчикова Т.М. Атмосферный аэрозоль в облачных условиях // *Метеорол. и гидрол.* 1987. № 4. С. 38–45.
 138. Harriss R.C., Sachse G.W., Hill G.F., Wade L., Bartlett K.B., Collins J.E., Steele L.P., Novelli P.C. Carbon Monoxide and Methane in the North American Arctic and Subarctic Troposphere: July–August 1988 // *J. Geophys. Res.* D. 1992. V. 97. N 15 P. 16589–16599.
 139. Reischle Jr. H.G., Connors V.S. The Mass of CO in the Atmosphere during October 1984. April 1994 and October 1994 // *J. Atmos. Sci.* 1999. V. 56. N 2. P. 307–310.
 140. Novelli P.C., Masarie K.A., Tans P.P., Lang P.M. Recent Changes in Atmospheric Carbon monoxide // *Science*. 1994. V. 263. N 5153. P. 1587–1590.
 141. Novelli P.C., Masarie K.A., Lang P.M., Hall B.D., Myers R.C., Elkins L.W. Reanalysis of tropospheric CO trends: Effects of the 1997–1998 wildfires // *J. Geophys. Res.* 2003. V. 108. D15, 4464, doi: 10.1029/2002JD003031.
 142. Duncan B.N., Logan J.A., Bey I., Megretskaya I.A., Yantosca R.M., Novelli P.C., Jones N.B., Rinsland C.P. Global budget of CO, 1988–1997: Source estimates and validation with a global model // *J. Geophys. Res.* 2007. V. 112. D22301, doi: 10.1029/2007JD008459.
 143. Wayne R.P. Atmospheric chemistry // *Sci. Progr.* 1990. V. 74. N 4. P. 379–409.
 144. Пененко В.В., Скубневская Г.И. Математическое моделирование в задачах химии атмосферы // *Успехи химии*. 1990. Т. 59. Вып. 11. С. 1757–1776.
 145. Гершензон Ю.М., Звенигородский С.Г., Розентштейн В.Б. Химия радикалов ОН и НО₂ в земной атмосфере // *Успехи химии*. 1990. Т. 59. Вып. 10. С. 1601–1626.
 146. Enhalt D.H. The atmospheric cycle of methane // *Tellus*. 1974. V. 26. N 1–2. P. 58–70.
 147. Bingemer H.G., Crutzen P.J. The production of methane from solid waster // *J. Geophys. Res.* D. 1987. V. 92. N 2. P. 2181–2187.
 148. Seiler W. Conceivable perturbation of the CH₄ and H₂ production by «microbial energy conversion» on the cycle of atmospheric trace gases // *Microbial energy conversion*. E. Goltze. 1976. P. 483–497.
 149. Бажин Н.М. Метан в атмосфере // *Сорос. образ. ж.* 2000. Т. 6. № 3. С. 52–57.
 150. Савенко В.С. Метан в атмосфере Земли: оценки и прогнозы. М.: ВИНТИ. Сер. «Научные и технические аспекты охраны окружающей среды». 1995. Вып. 2. С. 1–32.
 151. Enhalt D.H. How Has the Atmospheric Concentration of CH₄ Changed? // *The Changing Atmosphere*. N.Y.: John Wiley and Sons, 1988. P. 25–32.
 152. Бойе Х.Дж., Зейлер У., Болин Б. Прочие газы, влияющие на парниковый эффект, и аэрозоли // *Парниковый эффект, изменение климата и экосистемы*. 1989. С. 196–241.
 153. Заварзин Г.А. Микробный цикл метана в холодных условиях // *Природа*. 1995. № 6. С. 3–14.
 154. Warneck P. *Chemistry of the Natural Atmosphere*. N.Y.: Acad. Press, 1988. 757 p.
 155. WMO Greenhouse Gas Bulletin. 2006. N 1. 4 p.
 156. Global methane distribution by Envisat // *EGU Newslett.* 2005. N 12. P. 10–11.
 157. Panikov N.S., Dedys S.N., Kolesnikov O.M., Mardini A.I., Sizova M.V. Metabolic and environmental control on methane emission from soils: mechanistic studies of mesotrophic fen in West Siberia // *Water, Air, and Soil Pollut.: Focus*. 2001. V. 1. N 5–6. P. 415–428.
 158. Андропова Н.Г. Зависимость интенсивности наземных источников CH₄ от климатических, экологических и антропогенных факторов // *Тр. ГГО*. 1990. Вып. 531. С. 75–80.

159. Reay D.S., Nedwell D.B., McNamara N. Physical determinants of methane oxidation capacity in a temperate soil // *Water, Air, and Soil Pollut.: Focus*. 2001. V. 1. N 5–6. P. 401–414.
160. Goulding K.W.T., Hütsch B.W., Webster C.P., Willison T.W., Powelson D.S. The effect of agriculture on methane oxidation in soil // *Phil. Trans. Roy. Soc. London. A*. 1995. V. 351. N 1696. P. 313–325.
161. Clymo R.S., Pearce D.M.E. Methane and carbon dioxide production in transport through, and efflux from a peat land // *Phil. Trans. Roy. Soc. London. A*. 1995. V. 351. N 1696. P. 249–259.
162. Hindrichsen I.K., Wettstein H.-R., Machmüller A., Jörg B., Kreuzer M. Effect of the carbohydrate composition of feed concentrates on methane emission from dairy cows and their slurry // *Environ. Monit. and Assess.* 2005. V. 107. N 3. P. 329–350.
163. Hendriks D.M.D., van Huissteden J., Dolman A.J., van Molen M.K. The full greenhouse gas balance of an abandoned peat meadow // *Biogeoscience*. 2007. V. 4. N 5. P. 411–424.
164. Глазoleв М.В., Шнырев Н.А. Технические средства мониторинга эмиссии метана из болот (на примере Томской области) // Мат-лы VI Сибирск. совещ. по климато-экологическому мониторингу. Томск: КЦ, 2005. С. 434–438.
165. Паников Н.С. Таежные болота – глобальный источник атмосферного метана // *Природа*. 1995. № 6. С. 14–25.
166. Kroon P.S., Hensen A., Jonker H.J.J., Zahniser M.S., van't Veen W.H., Vermeulen A.T. Suitable and quantum cascade laser spectroscopy for CH₄ and N₂O eddy covariance flux measurements // *Biogeoscience*. 2007. V. 4. N 5. P. 715–728.
167. Repo M.E., Huttunen J.T., Naumov A.V., Chichulin A.V., Lapshina E.D., Bleuten W., Martikainen P.J. Release of CO₂ and CH₄ from small wetlands lakes in Western Siberia // *Tellus*. 2007. V. 59B. N 5. P. 788–796.
168. Edwards G.C., Dias G.M., Thurtell G.W., Kidd G.E., Roulet N.T., Kelly C.A., Rudd J.W.M., Moore A., Halfpenny-Mitchell L. Methane fluxes from a wetland using the flux-gradient technique // *Water, Air, and Soil Pollut.: Focus*. 2001. V. 1. N 5–6. P. 447–454.
169. Van der Molen M.K., van Huissteden J., Parmentier F.J.W., Petrescu A.M.R., Dolman A.J., Maximov T.C., Kononov A.V., Karsanaev S.V., Suzdalov D.A. The growing season greenhouse gas balance of a continental tundra site in the Indigirka lowlands, NE Siberia // *Biogeoscience*. 2007. V. 4. N 6. P. 985–1003.
170. Biraud S., Ciais P., Ramonet M., Simmonds P., Kazan V., Monfray P., O'Doherty S., Spain T.G., Jennings S.G. European greenhouse gas emission estimated from continuous atmospheric measurements and radon 222 at Mace Head, Ireland // *J. Geophys. Res.* D. 2000. V. 105. N 1. P. 1351–1366.
171. Rosenkranz P., Brüggemann N., Papen H., Xu Z., Seufert G., Butterbach-Bahl K. N₂O, NO and CH₄ exchange and microbial N turnover over a Mediterranean pine forest soil // *Biogeoscience*. 2006. V. 3. N 2. P. 121–133.
172. Bartlett K.B., Grill P.M., Sass R.L., Harriss R.C., Dise N.B. Methane emissions from tundra environments in the Yukon-Kuskokwin Delta, Alaska // *J. Geophys. Res.* D. 1992. V. 97. N 5. P. 16645–16660.
173. Huttunen J.T., Nykanen H., Turunen J., Martikainen P.J. Methane emissions from natural peat lands in the northern boreal zone in Finland, Fennoscandia // *Atmos. Environ.* 2003. V. 37. N 1. P. 147–151.
174. Moore T., Roulet N., Knowles R. Spatial and temporal variations of methane flux from subarctic/northern boreal fens // *Glob. Biogeochem. Cycl.* 1990. V. 4. N 1. P. 29–46.
175. Wang Z.-P., Han X.-G., Li L.-H., Chen Q.-S., Duan Y., Cheng W.H. Methane emission from small wetlands and implications for semiarid region budgets // *J. Geophys. Res.* 2005. V. 110. D13304, doi: 10.1029/2004JD005548.
176. Nakano T., Inoue G., Fukuda M. Methane consumption and soil respiration by a birch forest soil in West Siberia // *Tellus*. 2004. V. 56B. N 3. P. 223–229.
177. Ding W., Cai Z., Wang D. Preliminary budget of methane emissions from natural wetlands in China // *Atmos. Environ.* 2004. V. 38. N 5. P. 751–759.
178. Sanhueza E., Donoso L. Methane emission from tropical savanna *Trachypogon* sp. Grasses // *Atmos. Chem. Phys.* 2006. V. 6. N 12. P. 5315–5319.
179. Zhu R., Lin Y., Sun L., Xu H. Methane emissions from two tundra wetlands in eastern Antarctica // *Atmos. Environ.* 2007. V. 41. N 22. P. 4711–4722.
180. Cao M., Gregson K., Marshall S. Global methane emission from wetlands and its sensitivity to climate change // *Atmos. Environ.* 1998. V. 32. N 19. P. 3299–3309.
181. Khalil M.A.K., Rasmussen R.A., Shearer M.J. Measurements of methane emissions from rice fields in China // *J. Geophys. Res.* D. 1998. V. 103. N 19. P. 25181–25210.
182. Pathak H., Li C., Wassmann R. Greenhouse gas emissions from Indian rice fields: calibration and up scaling using the DNDC model // *Biogeoscience*. 2005. V. 2. N 2. P. 113–123.
183. Гальченко В.Ф. Бактериальный цикл метана в морских экосистемах // *Природа*. 1995. № 6. С. 35–49.
184. Niemann H., Elvert M., Hovland M., Orcutt B., Judd A., Suck I., Gutt J., Joye S., Damm E., Kinstler K., Boetius A. Methane emission and consumption at a North Sea gas seep (Tommeliten area) // *Biogeoscience*. 2005. V. 2. N 4. P. 335–351.
185. Kourtidis K., Kiotsioulis I., McGinnis D.F., Rapsomanikis S. Effects of methane outgassing on the Black Sea atmosphere // *Atmos. Chem. Phys.* 2006. V. 6. N 12. P. 5173–5182.
186. Larmola T., Alm J., Juutinen S., Huttunen J.T., Martikainen P.J., Silvola J. Contribution of vegetated littoral zone to winter fluxes of carbon dioxide and methane from boreal lakes // *J. Geophys. Res.* 2004. V. 109. D19102, doi: 10.1029/2004JD004875.
187. Wang H., Lu J., Wang W., Yang L., Yin C. Methane fluxes from the littoral zone of hypereutrophic Taihu Lake, China // *J. Geophys. Res.* 2006. V. 111. D17109, doi: 10.1029/2005JD006864.
188. Mau S., Rehder G., Arroyo I.G., Gossler J., Saess E. Indications of a links between seismotectonics and CH₄ release from seeps off Costa Rica // *Geochem. Geophys. Geosys.* 2007. V. 8. Q04003, doi: 10.1029/2006GC001326.
189. Трофимук А.А., Черский Н.В., Царев В.П. Ресурсы биогенного метана Мирового океана // Докл. АН СССР. 1975. Т. 225. № 4. С. 936–939.
190. Pacyna J.M., Hov θ. Sea to air transport of trace gases in the coastal zone: a literature review // *Reg. Environ. Change*. 2002. V. 2. N 4. P. 185–200.
191. Романовская А.А. Выбросы метана и закиси азота в аграрном секторе России // *Метеорол. и гидрол.* 2008. № 2. С. 87–97.
192. Khalil M.A.K., Rasmussen R.A. Sources, sink and seasonal cycles of atmospheric methane // *J. Geophys. Res.* 1983. V. 88. N 9. P. 5131–5144.

193. Zhu R., Liu Y, Xu H., Ma J., Gong Z., Zhao S. Methane emissions from three sea animal colonies in the maritime Antarctic // *Atmos. Environ.* 2008. V. 42. N 6. P. 1197–1205.
194. Rasmussen R.A., Khalil M.A.K. Global production of methane, by termites // *Nature*. 1983. V. 301. N 5902. P. 700–702.
195. Zimmerman P.R., Greenberg J.P., Wandiga S.O., Crutzen P.J. Termites: a potentially large source of atmospheric methane, carbon dioxide and molecular hydrogen // *Science*. 1982. V. 218. N 4572. P. 563–565.
196. Зайденварг В.Е., Айруни А.Т. Роль добычи угля в глобальном загрязнении биосферы метаном // *Уголь*. 1993. № 1. С. 6–10.
197. Зинченко А.В., Парамонова Н.Н., Привалов В.И., Решетников А.И., Титов В.С. Оценка источников метана на основе измерений его концентрации в районе добычи газа на севере Западной Сибири // *Метеорол. и гидрол.* 2008. № 1. С. 51–64.
198. Lechtenböhmer S., Dienst C., Fischedick M., Hanke T., Fernandez R., Robinson D., Kantamaneni R., Gilles B. Tapping the leakages: Methane losses, mitigation options and policy issues for Russian long distance gas transmission pipelines // *Int. J. Greenhouse Gas Cont.* 2007. V. 1. N 4. P. 387–395.
199. Tsupari E., Monni S., Tormonen K., Pellikka T., Syre S. Estimation of annual CH₄ and N₂O emissions from fluidized bed combustion: An advanced measurement-based method and its application to Finland // *Int. J. Greenhouse Gas Cont.* 2007. V. 1. N 3 P. 289–297.
200. Kim Y., Tanaka N. Effect of forest fire on the fluxes of CO₂, CH₄ and N₂O in boreal forest soil, interior Alaska // *J. Geophys. Res.* 2003. V. 108. D1. 8154, doi: 10.1029/2001JD000663.
201. Hegg D.A., Radke L.F., Hobbs P.V., Rasmussen R.A., Riggan P.J. Emission of some trace gases from biomass fires // *J. Geophys. Res. D.* 1990. V. 95. N 5. P. 5669–5675.
202. Benner W.H., Iron P., McMahon C.K. Photochemical potential of forest fire smoke // *Air Pollut. Contr. Assoc.* 1977. V. 1. P. 531–535.
203. Cofer W.R., Levine J.S., Winstead E.L., Stocks B.J. Gaseous emissions from Canadian boreal forest fires // *Atmos. Environ.* 1990. V. 24A. N 7. P. 1653–1659.
204. Ножевникова А.Н. Мусорные залежи – «метановые бомбы» планеты // *Природа*. 1995. № 6. С. 25–34.
205. Зинченко А.В., Решетников А.И., Парамонова Н.Н., Привалов В.И., Титов В.С., Казакова К.В., Качельсон Б.П. Исследование эмиссии метана и диоксида углерода на полигонах захоронения твердых бытовых отходов в окрестностях Санкт-Петербурга // *Тр. НИИЦ ДЗА*. 2002. Вып. 4(552). С. 126–138.
206. Ding W., Cai Z., Tsuruta H. Methane concentration and emission as affected by methane transport capacity of plants in freshwater // *Water, Air, and Soil Pollut.* 2004. V. 158. N 1. P. 99–111.
207. Ding W., Cai Z., Tsuruta H. Plant species effects on methane emissions from freshwater marshes // *Atmos. Environ.* 2005. V. 39. N 18. P. 3199–3207.
208. El-Fadel M., Massoud M. Methane emissions from wastewater management // *Environ. Pollut.* 2001. V. 114. N 2. P. 177–185.
209. Moriizumi J., Takahashi Y., Maksyutov S., Sorokin M., Yoneda M., Shibata Y., Morita M., Inoue G. Identification of Methane Sources with Carbon Isotopic Analysis of West Siberian Airborne Samples // *Proc. 7 Symp. on the Joint Siberian Permafrost Studies between Japan and Russia in 1998*. Tsukuba, 1999. P. 149–157.
210. Lassey K.R., Etheridge D.M., Lowe D.C., Smith A.M., Ferretti D.F. Centennial evolution of the atmospheric methane budget: what do the carbon isotopes tell us? // *Atmos. Chem. Phys.* 2007. V. 7. N 8. P. 2119–2139.
211. Ferretti D.F., Miller J.B., White J.W.C., Lassey K.R., Lowe D.C., Etheridge D.M. Stable isotopes provide revised global limits of aerobic methane emissions from plants // *Atmos. Chem. Phys.* 2007. V. 7. N 1. P. 237–241.
212. Bergmaschi P., Lubina C., Königstedt R., Fischer H., Veltkamp A.C., Zwegstra O. Stable isotopic signatures (¹³C) of methane from European landfill sites // *J. Geophys. Res. D.* 1998. V. 103. N 7. P. 8251–8265.
213. Stevens Ch.M., Engelkemeir A. Stable carbon isotopic composition of methane from some natural and anthropogenic sources // *J. Geophys. Res. D.* 1998. V. 93. N 1. P. 725–733.
214. Stevens Ch.M., Rust F.E. The carbon isotopic composition of atmospheric methane // *J. Geophys. Res. C.* 1982. V. 87. N 7. P. 4879–4882.
215. Lowe D.C., Wallace G., Sparks R.J. Applications of AMS in the atmospheric and oceanographic sciences // *Nucl. Instrum. And Meth. Phys. Res. B.* 1987. V. 29. N 1–2. P. 291–296.
216. Wholen S.C., Reeburgh W.S. Consumption of atmospheric methane by tundra soil // *Nature*. 1990. V. 346. N 6280. P. 160–162.
217. Yonemura S., Kaweishima S., Tsuruta H. Carbon monoxide, hydrogen, and methane uptake by soils in a temperate arable field and a forest // *J. Geophys. Res. D.* 2000. V. 105. N 11. P. 14347–14362.
218. Liu C., Holst J., Brüggemann N., Butterbach-Bahl K., Yao Z., Yue J., Han S., Han X., Krümmelbein J., Horn R., Zheng X. Winter-grazing reduces methane uptake by soil of a typical semi-arid steppe in Inner Mongolia, China // *Atmos. Environ.* 2007. V. 41. N 28. P. 5948–5958.
219. Johnston H., Kinnison D. Methane photooxidation in the atmosphere: Contrast between two methods analysis // *J. Geophys. Res. D.* 1998. V. 103. N 17. P. 21967–21984.
220. Allan W., Lowe D.C., Gomez A.J., Struthers H., Brailsford G.W. Interannual variation of ¹³C in tropospheric methane: Implications for a possible atomic chlorine sink in the marine boundary layer // *J. Geophys. Res.* 2005. V. 110. D11306, doi: 10.1029/2004JD005650.
221. Allan W., Struthers H., Lowe D.C. Methane carbon isotope effects caused by atomic chlorine in the marine boundary layer: Global model results compared with Southern Hemisphere measurements // *J. Geophys. Res.* 2007. V. 112. D04306, doi: 10.1029/2006JD007369.
222. Sheppard J.C., Westberg H., Hopper J.F., Ganesan K., Zimmerman P. Inventory of global methane sources and their production rates // *J. Geophys. Res.* 1982. V. 87. N 2. P. 1305–1312.
223. Радиационно-фотохимические модели в атмосфере / Ред. И.Л. Кароль. Л.: Гидрометеоздат, 1986. 192 с.
224. Rotmans J., Elsen M.G.J., Den Rol M.S. Stabilizing Atmospheric Concentrations: Towards International Methane Control // *AMBIO*. 1992. V. 21. N 6. P. 404–413.
225. Bridges E.M., Batjes N.H. Soil Gaseous Emissions and Global Climatic Change // *Geography*. 1996. V. 81. N 2. P. 155–169.

226. *Emissions of Greenhouse Gases in the United States 2001*. Executive Summary. U.S. Department of Energy. Washington, 2003. № DOE/EIA-0573. 10 p.
227. Израэль Ю., Назаров И., Нахутин А., Яковлев А., Гитарский М. Эмиссия парниковых газов в России // Бюл. по атомной энергии. 2002. № 3. С. 33–37.
228. Mosier A.R., Duxbury J.M., Freney J.R., Heinemeyer O., Johnson D.E. Mitigating agricultural emissions of methane // *Clim. Change*. 1998. V. 40. N 1. P. 38–80.
229. Dlugokencky E.J., Masarie K.A., Lang P.M., Tans P.P. Continuing decline in the growth rate of the atmospheric methane burden // *Nature*. 1998. V. 393. N 6684. P. 447–450.
230. Антонова Н.Б., Туманова Н.А. Оценки источников и стоков парниковых газов в Швеции // Проблемы окружающей среды и природных ресурсов. М.: ВИНТИ, 1994. Вып. 2. С. 1–15.
231. Парамонова Н.Н., Привалов В.И., Решетников А.И. Мониторинг углекислого газа и метана в России // Изв. РАН. Физ. атмосфер. и океана. 2001. Т. 37. № 1. С. 38–43.
232. Зинченко А.В., Парамонова Н.Н., Привалов В.И., Решетников А.И. Анализ измерений концентрации атмосферного метана в окрестности Санкт-Петербурга // Изв. РАН. Физ. атмосфер. и океана. 2004. Т. 40. № 1. С. 90–95.
233. Кашин Ф.В., Арефьев В.Н., Баранов Ю.И., Баранова Е.Л., Бугрим Т.И., Каменоградский Н.Е. Изменчивость содержания метана в приземном слое и в толще атмосферы // Изв. РАН. Физ. атмосфер. и океана. 2004. Т. 40. № 3. С. 403–409.
234. Макарова М.В., Поберовский А.В., Яговкина С.В., Кароль И.Л., Лазун В.Е., Парамонова Н.Н., Решетников А.И., Привалов В.И. Исследование процессов формирования поля метана в атмосфере северо-западного региона Российской Федерации // Изв. РАН. Физ. атмосфер. и океана. 2006. Т. 42. № 2. С. 237–249.
235. Виноградова А.А., Федорова Е.И., Беликов И.Б., Гинсбург А.С., Еланский Н.Ф., Скороход А.И. Временные изменения концентрации углекислого газа и метана в городских условиях // Изв. РАН. Физ. атмосфер. и океана. 2007. Т. 43. № 5. С. 651–663.
236. Sikar E., La Scala N.Jr. Methane and Carbon Dioxide Seasonal Cycles at Urban Brazilian Inland Sites // *J. Atmos. Chem.* 2004. V. 47. N 2. P. 101–106.
237. Juutinen S., Alm J., Larmola T., Saarnio S., Martikainen P.J., Silvola J. Stand-specific diurnal dynamics of CH₄ fluxes in boreal lakes: Patterns and controls // *J. Geophys. Res.* 2004. V. 109. D19313, doi: 10.1029/2004JD004782.
238. Lowe D.C., Koshy K., Bromley T., Allan W., Struthers H., Mani F., Maata M. Seasonal cycles of mixing ratio and ¹³C in atmospheric methane at Suva, Fiji // *J. Geophys. Res.* 2004. V. 109. D23308, doi: 10.1029/2004JD005166.
239. Delmotte M., Chappellaz J., Brook E., Yiou P., Barnola J.M., Goujon C., Raynaud D., Lipenkov V.I. Atmospheric methane during the last four glacial-interglacial cycles: Rapid changes and their link with Antarctic temperature // *J. Geophys. Res.* 2004. V. 109. D12104, doi: 10.1029/2003JD004417.
240. Xiao Y., Jacob D.J., Wang J.S., Logan J.A., Palmer P.I., Suntharalingam P., Yantosca R.M., Sachse G.W., Blake D.R., Streets D.G. Constraints on Asian and European source of methane from CH₄ – C₂H₆ – CO correlations in Asian outflow // *J. Geophys. Res.* 2004. V. 109. D15S16, doi: 10.1029/2003JD004475.
241. Tyler S.C., Rice A.L., Ajie H.O. Stable isotope ratios in atmospheric CH₄: Implications for seasonal source and sinks // *J. Geophys. Res.* 2007. V. 112. D03303, doi: 10.1029/2006JD007231.
242. Mühle J., Lueker T.J., Su Y., Miller B.R., Prather K.A., Weiss R.F. Trace gas and particulate emissions from the 2003 southern California wildfires // *J. Geophys. Res.* 2007. V. 112. D03307, doi: 10.1029/2006JD007350.
243. Artuso F., Chamard P., Placentino S., di Sarra A., Meloni D., Monteleone F., Sferiazio D.M., Thierry F. Atmospheric methane in the Mediterranean: Analysis of measurements at the island of Lampedusa during 1995–2005 // *Atmos. Environ.* 2007. V. 41. N 18. P. 3877–3888.
244. Duenas C., Fernandez M.C., Carretero J., Liger E. Methane and carbon dioxide fluxes in soils evaluated by ²²²Rn flux and soil air concentrations profiles // *Atmos. Environ.* 1999. V. 33. N 27. P. 4495–4502.
245. Mills A.R., Wilson S.R., Jolley D.F. Monitoring Emissions of Carbon Monoxide and Methane from an Estuarine Sediment // *IGACTiv. Newslett.* 2007. N 36. P. 2–5.
246. Lary D.J., Muller M.D., Mussa H.Y. Using neural networks to describe tracer correlations // *Atmos. Chem. Phys.* 2004. V. 4. N 1. P. 143–146.
247. Аконова Г.С., Соловьева Н.А. О фоновом содержании метана в атмосферном воздухе Бованенковского и Харасавейского месторождений // Тр. ВНИИГАЗ. 1994. Вып. 41. С. 11–15.
248. Jaffe D.A., Honrath R.E., Furness D., Conway T.J., Dlugokencky E., Steele L.P. A determination of the CH₄, NO_x and CO₂ Emission from the Prudhoe Bay, Alaska Oil Development // *J. Atmos. Chem.* 1995. V. 20. N 3. P. 213–227.
249. Bartlett K.B., Sachse G.W., Slate T., Harward C., Blake D.R. Large-scale distribution of CH₄ in the western North Pacific: Sources and transport from the Asian continent // *J. Geophys. Res.* 2003. V. 108. D20. 8807, doi: 10.1029/2002JD003076.
250. Гулиев И.С., Дадашев Ф.Г., Понов А.И. К изучению суточных вариаций метана в приземном слое атмосферы // Докл. АН АзССР. 1986. Т. 42. № 5. С. 53–55.
251. Francey R.J., Steele L.P., Langenfelds R.L., Pak B.C. High Precision Long-Term Monitoring of Radiatively Active and Related Trace Gases at Surface Sites and from Aircraft in the Southern Hemisphere Atmosphere // *J. Atmos. Sci.* 1999. V. 56. N 1. P. 279–285.
252. Van Aalst M.K., van den Broek M.M.P., Bregman A., Bruhl C., Steil B., Toon G.C., Garcelon S., Haksford G.M., Jones R.L., Gardiner T.D., Roelofs G.J., Lelieveld J., Crutzen P.J. Trace gas transport in the 1999/2000 Arctic winter: comparison of nudged GCM runs with observations // *Atmos. Chem. Phys. Discuss.* 2003. V. 3. N 3. P. 2465–2497.
253. Buchwitz M., de Beek R., Burrows J.P., Bovensmann H., Warneke T., Notholt J., Meirink J.F., Goede A.P.H., Bergamaschi P., Korner S., Heimann M., Schulz A. Atmospheric methane and carbon dioxide from SCIAMACHY satellite data: initial comparison with chemistry and transport models // *Atmos. Chem. Phys.* 2005. V. 5. N 4. P. 941–962.
254. Richard E.C., Tuck A.F., Aikin K.C., Kelly K.K., Herman R.L., Troy R.F., Hovde S.J., Rosenlof K.H., Thompson T.L., Ray E.A. High-resolution airborne profiles of CH₄, O₃ and water vapor near tropical Cen-

- tral America in late January to early February 2004 // *J. Geophys. Res.* 2006. V. 111. D13304, doi: 10.1029/2005 JD006513.
255. *Blake D.R., Woo V.H., Tyler S.C., Rowland F.S.* Methane concentration and source strengths in urban location // *Geophys. Res. Lett.* 1984. V. 11. N 12. P. 1211–1214.
256. *Khalil M.A.K., Rasmussen R.A.* Trends of atmospheric methane // *Pure and Appl. Chem.* 1994. V. 346. N 1. P. 143–147.
257. *Khalil V.A.K., Rasmussen R.A.* Causes of increasing atmospheric methane: depletion of hydroxyl radicals and the rise of emissions // *Atmos. Environ.* 1985. V. 19. N 3. P. 397–407.
258. *Thompson A.M., Cicerone R.J.* Atmospheric CH₄, CO and OH from 1860 to 1985 // *Nature (Gr. Brit.)*. 1985. V. 321. N 6066. P. 148–150.
259. *Koch J., Dayan U., Amir S.* Stabilization of atmospheric concentrations of greenhouse gases // *Clim. Change*. 2003. V. 57. N 1. P. 227–241.
260. *Unger N., Shindell D.T., Koch D.M., Amann M., Cofala J., Streets D.G.* Influences of man-made emissions and climate changes on tropospheric ozone, methane and sulfate at 2030 from a broad range of possible futures // *J. Geophys. Res.* 2006. V. 111. D12313, doi: 10.1029/2005 JD006518.
261. *Golub A., Strukova E.* Russia and GHG Market // *Clim. Chang.* 2004. V. 63. N 1. P. 223–243.
262. *Киселев А.А., Кароль И.Л.* Отклик газового состава тропосферы северных умеренных широт на возможный прорыв метана из недр Земли в атмосферу // *Изв. РАН. Физ. атмосф. и океана*. 2003. Т. 39. № 5. С. 579–588.
263. *Величко А.А., Борисова А.К., Зеликсон Э.М., Кременецкий К.В., Нечаев В.П.* К оценке эмиссии метана при глобальном потеплении, // *Докл. РАН*. 1997. Т. 356. № 3. С. 387–389.
264. *Исидоров В.А., Кондратьев К.Я.* Биогенные выбросы малых газовых компонентов в атмосферу на поверхности суши // *Экол. химия*. 2001. Т. 10. № 1. С. 1–20.
265. *Исидоров В.А.* Экологическая химия. СПб.: Химиздат, 2001. 304 с.
266. *Тулупов П.Е.* Органические загрязняющие вещества в объектах внешней среды. Обнинск: ВНИИГМИ-МЦД, 1985. Вып. 4. 48 с.
267. *Исидоров В.А.* Органическая химия атмосферы. Л.: Химия, 1985. 264 с.
268. *Duce R.A., Mohnen V.A., Zimmerman P.R., Grosjen D., Cautreels W., Chatfield R., Jaenicke R., Ogren J.A., Pellizzari E.D., Wallace G.T.* Organic Material in the Global Troposphere // *Rev. Geophys.* 1983. V. 21. N 4. P. 921–952.
269. *Seinfeld J.H., Pandis S.N.* Atmospheric chemistry and physics: from air pollution to climate change. N.Y.: Wiley and sons, 1998. 1327 p.
270. *Исидоров В.А.* Органическая химия атмосферы. СПб.: Химиздат, 2001. 352 с.
271. *Mannschreck K., Bachmann K., Barnes I., Becker K.H., Heil T.H., Kurtenbach R., Memmesheimer M., Mohonen V., Obermeier A., Poppe D., Steinbrecher R., Schmitz Th., Volz-Thomas A., Zabel F.* A Database for Volatile Organic Compounds // *J. Atmos. Chem.* 2002. V. 42. N 1. P. 281–286.
272. *Cape J.N.* Effects of airborne volatile organic compounds on plants // *Environ. Pollut.* 2003. V. 122. N 1. P. 145–157.
273. *Highwood E.J., Shine K.P., Hurley M.D., Wallington T.J.* Estimation of direct radiative forcing due to non-methane hydrocarbons // *Atmos. Environ.* 1999. V. 33. N 5. P. 759–767.
274. *Price D.W., Martson G.* Correlation-type structure activity relationships for the kinetics of gas-phase RO₂ self-reactions and reaction with HO₂ // *Atmos. Environ.* 2004. V. 38. N 10. P. 1447–1458.
275. *Lee B.-S., Wang J.-L.* Concentration variation of isoprene and its implications for peak ozone concentration // *Atmos. Environ.* 2006. V. 40. N 28. P. 5486–5495.
276. *Berkowitz C.M.* Hydrocarbon observations and ozone production rates in Western Houston during the Texas 2000 Air Quality study // *Atmos. Environ.* 2005. V. 39. N 19. P. 3383–3396.
277. *Chang C.-C., Chen T.-Y., Lin C.-Y., Yuan C.-S., Liu S.-C.* Effect of reactive hydrocarbons on ozone formation in southern Taiwan // *Atmos. Environ.* 2005. V. 39. N 16. P. 2867–2878.
278. *Bohn B.* Solar spectral actinic flux and photolysis frequency measurements in deciduous forest // *J. Geophys. Res.* 2006. V. 111. D15303, doi: 10.1029/2005 JD006902.
279. *Starn T.K., Shepson P.B., Bertman S.B., White J.S., Splawn B.G., Riemer D.D., Zika R.G., Olszyna K.* Observation of isoprene chemistry and its role in ozone production at a semirural site during the 1995 southern Oxidants Study // *J. Geophys. Res. D*. 1998. V. 103. N 17. P. 22425–22435.
280. *Von Kuhlmann R., Lawrence M.G., Pöschl U., Crutzen P.J.* Sensitivities in global scale modeling of isoprene // *Atmos. Chem. Phys.* 2004. V. 4. N 1. P. 1–17.
281. *Sillman S., Logan J.A., Wofsy S.C.* The sensitivity of ozone to nitrogen oxides and hydrocarbons in regional ozone episodes // *J. Geophys. Res. D*. 1990. V. 95. N 2. P. 1837–1851.
282. *Simpson D.* Hydrocarbon Reactivity and Ozone Formation in Europe // *J. Atmos. Chem.* 1995. V. 20. N 2. P. 163–177.
283. *Jenkin M.E., Saunders S.M., Derwent R.G., Pilling M.J.* Development of a reduced VOC degradation mechanism for use in ozone models // *Atmos. Environ.* 2002. V. 36. N 30. P. 4725–4734.
284. *Aumont B., Szopa S., Madronich S.* Modelling the evolution of organic carbon during its gas-phase tropospheric oxidation of an explicit model based on a self generating approach // *Atmos. Chem. Phys.* 2005. V. 5. N 9. P. 2497–2517.
285. *Szopa S., Aumont B., Madronich S.* Assessment of the reduction methods used to develop chemical schemes: building of a new chemical scheme for VOC oxidation suited to three-dimensional multiscale HO_x–NO_x–VOC chemistry simulations // *Atmos. Chem. Phys.* 2005. V. 5. N 9. P. 2519–2538.
286. *Solignac G., Magneron I., Mellouki A., Munoz A., Reviejo M., Wirtz K.* A study of the Reaction of OH Radicals with N-Methyl Pyrrolidinone, M-Methyl Succinimide and N-Formyl Pyrrolidinone // *J. Atmos. Chem.* 2006. V. 54. N 2. P. 89–102.
287. *Zhao J., Zhang R.* Proton transfer reaction rate constant between hydronium ion (H₃O⁺) and volatile organic compounds // *Atmos. Environ.* 2004. V. 38. N 2. P. 89–102.
288. *Derwent R.G., Jenkin M.E., Saunders S.M., Pilling M.J., Passant N.R.* Multi-day ozone formation for alkenes and carbonyls investigated with a master chemical mechanism under European conditions // *Atmos. Environ.* 2005. V. 39. N 4. P. 627–635.
289. *Wagner V., Jenkin M.E., Saunders S.M., Stanton J., Wirtz K., Pilling M.J.* Modeling of the photooxida-

- tion of toluene: conceptual ideas for validating detailed mechanisms // *Atmos. Chem. Phys.* 2003. V. 3. N 1. P. 89–106.
290. *Rosado-Reyes C.M., Francisco J.S.* Atmospheric oxidation pathways of propane and its by-products: Acetone, acetaldehyde, and propionaldehyde // *J. Geophys. Res.* 2007. V. 112. D14310, doi: 10.1029/2006JD007566.
 291. *Atkinson R.* Rate constants for the atmospheric reactions of alkoxy radicals: An updated estimation method // *Atmos. Environ.* 2007. V. 41. N 38. P. 8468–8485.
 292. *Pasiuk-Bronikowska W., Bronikowski T., Ulejczyk M.* Inhibition of the S (IV) Autoxidation in the Atmosphere by secondary Terpenic Compounds // *J. Atmos. Chem.* 2003. V. 44. N 1. P. 97–111.
 293. *Barket D.J.Jr., Grossenbacher J.W., Hurst J.M., Shepson P.B., Olszyna K., Thornberry T., Carroll M.A., Roberts J., Straud C., Bottenheim J., Biesenthal T.* A study of the NO_x dependence of isoprene oxidation // *J. Geophys. Res.* 2004. V. 109. D11310, doi: 10.1029/2003JD003965.
 294. *Hozowitz L.W., Fore A.M., Milly G.P., Cohen R.C., Perring A., Wooldridge P.J., Hess P.G., Emmons L.K., Lamarque Y.-F.* Observational constraints on the chemistry of isoprene nitrates over the eastern United States // *J. Geophys. Res.* 2007. V. 112. D12S08, doi: 10.1029/2006JD007747.
 295. *Agelakopoulou T., Bassiotis I., Metaxa E., Roubani-Kalantzopoulou F.* Benzene and Toluene influence with or without nitrogen dioxide in organic pigments of works of art-Part II // *Atmos. Environ.* 2007. V. 41. N 9. P. 2009–2018.
 296. *Pfrang C., King M.D., Canosa-Mas C.E., Flugge M., Wayne R.P.* Gas-Phase rate coefficients for the reactions of NO₃, OH and O₃ with α, β-unsaturated esters and ketones: Structure-activity relations (SARs) // *Atmos. Environ.* 2007. V. 41. N 8. P. 1792–1802.
 297. *Forkel R., Klemm O., Graus M., Rappenglück B., Stockwell W.R., Grabmer W., Held A., Hansel A., Steinbrecher R.* Trace gas exchange and gas phase chemistry in a Norway spruce forest: A study with a coupled 1-dimensional canopy atmospheric chemistry emission model // *Atmos. Environ.* 2006. V. 40. Suppl. 1. P. 28–42.
 298. *Белан Б.Д., Складнева Т.К.* Тропосферный озон. 4. Фотохимическое образование тропосферного озона: роль солнечной радиации // *Оптика атмосф. и океана.* 2008. Т. 21. № 10. С. 858–868.
 299. *Atherton C.S., Penner J.E.* The effects of Biogenetic Hydrocarbons on the Transformation of Nitrogen Oxides in the Troposphere // *Geophys. Res. D.* 1990. V. 95. N 9. P. 14027–14038.
 300. *Arey J., Atkinson R., Aschmann S.M.* Product Study of the Gas-Phase Reactions of Monoterpenes with the OH Radical in the Presence of NO_x // *J. Geophys. Res. D.* 1990. V. 95. N 11. P. 18539–18546.
 301. *Lloyd A.C., Atkinson F.W., Lurmann F.W., Nitta B.* Modeling potential ozone impacts from natural hydrocarbons, 1. Development and testing of a chemical mechanism for the NO_x-air photooxidations of isoprene and alpha-pinene under ambient conditions // *Atmos. Environ.* 1983. V. 17. N 10. P. 1931–1950.
 302. *Smith D.F., McIver C.D., Kleindienst T.E.* Primary product distribution from the reaction of hydroxyl radicals with toluene at ppb NO_x mixing ratios // *J. Atmos. Chem.* 1998. V. 30. N 2. P. 209–228.
 303. *Olivotto C., Bottenheim J.W.* Canadian NO_x/VOC Science Assessment: science and policy linkages // *Environ. Pollut.* 1998. V. 51. N 1. P. 619–624.
 304. *Nouaime G., Bertman S.B., Seaver C., Elyea D., Huang H., Shepson P.B., Starn T.K., Riemer D.D., Zika R.G., Olszyna K.* Sequential oxidation products from tropospheric isoprene chemistry: MACR and MPAN at a NO_x-rich forest environment in the southeastern United States // *J. Geophys. Res. D.* 1998. V. 103. N 17. P. 22463–22471.
 305. *Starn T.K., Shepson P.B., Bertman S.B., Riemer D.D., Zika R.G., Olszyna K.* Nighttime isoprene chemistry at an urban-impacted forest site // *J. Geophys. Res. D.* 1998. V. 103. N 17. P. 22437–22447.
 306. *Sanhueza E., Holzinger R., Kleiss B., Donoso L., Crutzen P.J.* New insights in the global cycle of acetonitrile: release from the ocean and dry deposition in the tropical savanna of Venezuela // *Atmos. Chem. Phys.* 2004. V. 4. N 1. P. 275–280.
 307. *Grossenbacher J.W., Barket D.J.Jr., Shepson P.B., Carroll M.A., Olszyna K., Apel E.* A comparison of isoprene nitrate concentrations at two forest-impacted sites // *J. Geophys. Res.* 2004. V. 109. D11311, doi: 10.1029/2003JD003966.
 308. *Giacopelli P., Ford K., Espada C., Shepson P.B.* Comparison of the measured and simulated isoprene nitrate distributions above a forest canopy // *J. Geophys. Res.* 2005. V. 110. D01304, doi: 10.1029/2004JD005123.
 309. *Alonso C., Gasmi T., Urena A.* Dial Remote Sensed Ethylene and Ozone-Ethylene Correlation in Presence of Urban NO_x // *J. Atmos. Chem.* 2005. V. 50. N 2. P. 159–169.
 310. *Filella I., Penuelas J.* Daily, weekly and seasonal relationships among VOCs, NO_x and O₃ in a semi-urban area near Barcelona // *J. Atmos. Chem.* 2006. V. 54. N 2. P. 189–201.
 311. *Wang L., Atkinson R., Arey J.* Formation of 9.10-phenanthrenequinone by atmospheric gas-phase reactions of phenanthrene // *Atmos. Environ.* 2007. V. 41. N 10. P. 2025–2035.
 312. *Pfrang C., Baezo Romero M.T.* Night-time tropospheric chemistry of the unsaturated alcohols (Z)-pent-2-en-1-ol and pent-1-en-3-ol: Kinetic studies of reactions of NO₃ and N₂O₅ with stress-induced plant emissions // *Atmos. Environ.* 2007. V. 41. N 8. P. 1652–1662.
 313. *Bartenbach S., Williams J., Plass-Dulmer C., Berresheim H., Lelieveld J.* In-situ measurement of reactive hydrocarbons at Hohenpeissenberg with comprehensive two-dimensional gas chromatography (GC×GC-FID): use in estimating HO and NO₃ // *Atmos. Chem. Phys.* 2007. V. 7. N 1. P. 1–14.
 314. *Wingenter O.W., Kubo M.K., Blake N.J., Smith T.W., Blake D.R., Rowland F.S.* Hydrocarbon and halocarbon measurements as photochemical and dynamical indicators of atmospheric hydroxyl, atomic chlorine, and vertical mixing obtained during Lagrangian flights // *J. Geophys. Res. D.* 1996. V. 101. N 2. P. 4331–4340.
 315. *Canosa-Mas C.E., Hutton-squire H.R., King M.D., Stewart D.J., Thompson K.C., Wayne R.D.* Laboratory Kinetic Studies of The Reactions of Cl Atoms with Species of Biogenic Origin: Δ³-Carene, Isoprene, Methacrolein and Methyl Vinyl Ketone // *J. Atmos. Chem.* 1999. V. 34. N 1. P. 163–170.
 316. *Platt U., Peters C., Crowley J., Heumann K.G., Barnes I., Sander R., Zetzsch C., Arnold F.* Sources, Distribution and Effects of Reactive Halogen Species in the Troposphere (REHATROP) // *AFO2000 Newsletter.* 2004. V. 8. N 9. P. 3–6.
 317. *Cavender A.E., Biesenthal T.A., Bottenheim J.W., Shepson P.B.* Volatile organic compound ratios as

- probes of halogen atom chemistry in the Arctic // Atmos. Chem. Phys. 2008. V. 8. N 6. P. 1737–1750.
318. *Toyota K., Kanaya Y., Takahashi M., Akimoto H.* A box model study on photochemical interactions between VOCs and reactive halogen species in the marine boundary layer // Atmos. Chem. Phys. 2004. V. 4. N 7. P. 1961–1987.
 319. *Teschner D., Borsodi J., Wootsch A., Revay Z., Havercker M., Knop-Gericke A., Jackcon S.D., Schlogl R.* The Roles of Subsurface Carbon and Hydrogen in Palladium-Catalyzed Alkyne Hydrogenation // Science. 2008. V. 320. N 5872. P. 86–89.
 320. *Carshaw N., Bell N., Lewis A.C., McQuaid J.B., Pilling M.J.* A detailed case study of isoprene chemistry during the EASE 96 Mace Head campaign // Atmos. Environ. 2000. V. 34. N 18. P. 2827–2836.
 321. *Wagner V., von Glasow R., Fisher H., Crutzen P.J.* Are CH₂O measurements in the marine boundary layer suitable for testing the current understanding of CH₄ photooxidation? // J. Geophys. Res. D. 2002. V. 107. N 3. P. ACH3/1–ACH3/14.
 322. *Riedel K., Allan W., Weller R., Schrems O.* Discrepancies between formaldehyde measurements and methane oxidation model predictions in the Antarctic troposphere: An assessment of other possible formaldehyde sources // J. Geophys. Res. 2005. V. 110. D15308, doi: 10.1029/2005JD005859.
 323. *Stickler A., Fischer H., Williams J., de Rous M., Lawrence M.G., Growley J.N., Levievel J.* Influence of summertime deep convection on formaldehyde in the middle and upper troposphere over Europe // J. Geophys. Res. 2006. V. 111. D14308, doi: 10.1029/2005JD007001.
 324. *Iannone R., Anderson R., Vogel A., Eby P., Whitticar M., Rudolph J.* The Hydrogen Kinetic Isotope Effects of the Reactions of *n*-Alkanes with Chlorine atoms in the Gas Phase // J. Atmos. Chem. 2005. V. 50. N 2. P. 121–138.
 325. *Anderson R., Huang L., Iannone R., Rudolph J.* Laboratory measurements of the ¹²C/¹³C kinetic isotope effects in the gas-phase reactions of unsaturated hydrocarbons with Cl atoms at (298 ± 3) K // J. Atmos. Chem. 2007. V. 56. N 3. P. 275–291.
 326. *Nara H., Toyoda S., Yoshida N.* Measurements of stable carbon isotopic composition of ethane and propane over the western North Pacific and eastern Indian Ocean: A useful indicator of atmospheric transport process // J. Atmos. Chem. 2007. V. 56. N 3. P. 293–314.
 327. *Iannone R., Koppmann R., Rudolph J.* A technique for atmospheric measurements of stable carbon isotope ratios of isoprene, methacrolein, and methyl vinyl ketone // J. Atmos. Chem. 2007. V. 58. N 3. P. 181–202.
 328. *Nilsson E.J.K., Johnson M.S., Taketani F., Matsumi Y., Hurley M.D., Wallington T.J.* Atmospheric deuterium fractionation: HCHO and HCDO yields in the CH₂DO + O₂ reaction // Atmos. Chem. Phys. 2007. V. 7. N 22. P. 5873–5881.
 329. *Хасанов А.А., Исидоров В.А., Зенкевич И.Г.* О составе летучих выделений арчи *juniperus serawshamica* // ДАН Узб. ССР. 1982. Вып. 2. № 10. С. 34–36.
 330. *Степень Р.А., Конев В.А., Хребтов Б.А.* Некоторые компоненты летучих фитоорганических продуцентов лесных массивов // Изв. СО АН СССР. 1978. Вып. 2. № 10. С. 34–36.
 331. *Колесникова Р.Д., Тагильцев Ю.Г.* Эфирные масла дальневосточных хвойных деревьев. Хабаровск: ДВЦПЗ, 1999. 228 с.
 332. *Rasmussen R.A.* Isoprene: Identified as a forest type of emission to the atmosphere // Environ. Sci. and Technol. 1970. V. 4. N 6. P. 667–671.
 333. *Isidorov V.A., Zenkevich I.G., Ioffe B.V.* Volatile organic compounds in the atmosphere of forest // Atmos. Environ. 1985. V. 19. N 1. P. 1–8.
 334. *Исидоров В.А.* Летучие выделения растений: состав, скорость эмиссии и экологическая роль. СПб.: Алга, 1994. 188 с.
 335. *Полтавченко Ю.А., Рудаков Г.А.* Эволюция биосинтеза монотерпенов в семействе сосновых // Растит. ресурс. 1973. Т. 9. Вып. 4. С. 481–493.
 336. *Zimmerman P.R., Chalfield R.E., Fishman J.E., Crutzen P.J., Hanst P.L.* Estimates on the Production of CO and H₂ from Oxidation of Hydrocarbon Emissions from Vegetation // Geophys. Res. Lett. 1978. V. 5. N 8. P. 679–682.
 337. *Haapala S., Rinne J., Hakola H., Hellen H., Laksso L., Lihavainen H., Janson R., O'Dowd C., Kulmala M.* Boundary layer concentrations and landscape scale emissions of volatile organic compounds in early spring // Atmos. Chem. Phys. 2007. V. 7. N 7. P. 1869–1878.
 338. *Backstrand K., Crill P.M., Mastepanov M., Christensen T.R., Bastviken D.* Non-methane volatile organic compound flux from a subarctic mire in Northern Sweden // Tellus. 2008. V. 60B. N 2. P. 226–237.
 339. *Holzinger R., Lee A., McKay M., Goldstein A.H.* Seasonal variability of monoterpene emission factors for a Ponderosa pine plantation in California // Atmos. Chem. Phys. 2006. V. 6. N 5. P. 1267–1274.
 340. *Simon V., Clement B., Riba M.-L., Torres L.* The Landes experiment: Monoterpenes emitted from the maritime pine // J. Geophys. Res. D. 1994. V. 99. N 8. P. 16501–16510.
 341. *Hayward S., Muncey R.J., James A.E., Hall-sall C.J., Hewitt C.N.* Monoterpene emissions from soil in a Sitka spruce forest // Atmos. Environ. 2001. V. 35. N 24. P. 4081–4087.
 342. *Vuorinen T., Reddy G.V.P., Nerg A.M., Holopainen J.K.* Monoterpene and herbivore-induced emissions from cabbage plants grown at elevated atmospheric CO₂ concentration // Atmos. Environ. 2004. V. 38. N 5. P. 675–682.
 343. *Peterson E.W., Tingey B.* An Estimate of the Possible Contribution of Biogenic Sources to Airborne Hydrocarbon Concentrations // Atmos. Environ. 1980. V. 14. N 1. P. 79–81.
 344. *Janson R.* Monoterpene concentrations in and above a forest of scots pine // J. Atmos. Chem. 1992. V. 14. N 1–4. P. 385–394.
 345. *Martin R., Westberg H., Allwine E., Ashman L., Farmer C., Lamb B.* Measurement of Isoprene and its Atmospheric Oxidation Products in a Pennsylvanian Deciduous Forest // J. Atmos. Chem. 1991. V. 13. N 1. P. 1–32.
 346. *Baldoechi D., Guentner A., Harley P.* The fluxes and air chemistry of isoprene above a deciduous hardwood forest // Phil. Trans. Roy. Soc. London. A. 1995. V. 351. N 1696. P. 279–296.
 347. *Monzka S.A., Trainez M., Goldan P.D., Kuster W.C., Fehsenfeld F.C.* Isoprene and its oxidation products, methyl vinyl ketone and methacrolein in the rural troposphere // J. Geophys. Res. D. 1993. V. 98. N 1. P. 1101–1111.
 348. *Nunes T.V., Pio C.A., Alves C.A.* Abies borisii regis: A Strong Isoprene Emitting Mediterranean Copifer Species // Proc. EUROTRAC Symp.-98. WIT-PRESS. Southampton. 1999. V. 2. P. 116–120.

349. Singh A.P., Varshney C.K., Singh U.K. Seasonal Variations in Isoprene Emission from Tropical Deciduous Tree Species // Environ. Monit. and Assess. 2007. V. 131. N 1–3. P. 231–235.
350. Geron C., Harley P., Guenther A. Isoprene emission capacity for US tree species // Atmos. Environ. 2001. V. 35. N 19. P. 3341–3352.
351. Pattey E., Desjardins R.L., Westberg H., Lamb B., Zhu T. Measurements of Isoprene Emissions over a Black Spruce Stand Using a Tower-Based Relaxed Eddy-Accumulation System // J. Appl. Meteorol. 1999. V. 38. N 7. P. 870–877.
352. Wiedinmyer C., Greenberg J., Guenther A., Hopkins B., Baker K., Geron C., Palmer P.I., Long B.R., Turner J.R., Petron G., Harley P., Pierce T.E., Lamb B., Westberg H., Baugh W., Korerber M., Janssen M. Ozarks Isoprene Experiment (OZIE): Measurements and modeling of the «isoprene volcano» // J. Geophys. Res. 2005. V. 110. D18307, doi: 10.1029/2005JD005800.
353. Arneth A., Niinemets U., Pressley S., Back J., Hari P., Karl T., Noe S., Prentice I.C., Serca D., Hickler T., Wolf A., Smith B. Process-based estimates of terrestrial ecosystem isoprene emissions: incorporating the effects of a direct CO₂-isoprene interaction // Atmos. Chem. Phys. 2007. V. 7. N 1. P. 31–53.
354. Армаиц С.Ю., Нука А.К. Некоторые результаты измерений эмиссии углеводородов деревьями // Физика атмосферы (Вильнюс). 1984. Вып. 9. С. 74–78.
355. Kim J.C. Factors controlling natural VOC emissions in a southeastern US pine forest // Atmos. Environ. 2001. V. 35. N 19. P. 3279–3292.
356. Tarvainen V., Hakola H., Hellen H., Back J., Hari P., Kulmala M. Temperature and light dependence of the VOC emissions of Scots pine // Atmos. Chem. Phys. 2005. V. 5. N 4. P. 989–998.
357. Sabillon D., Cremades L.V. Diurnal and seasonal variation of monoterpene emissions rates for two typical Mediterranean species (*Pinus pinea* and *Quercus ilex*) from field measurements-relationship with temperature and PAR // Atmos. Environ. 2001. V. 35. N 26. P. 4419–4431.
358. Manninen A.M., Pasanen P., Holopainen J.K. Comparing the VOC emissions between air-dried and heat-treated Scots pine wood // Atmos. Environ. 2002. V. 36. N 11. P. 1763–1768.
359. Schuh G., Heiden A.C., Hoffmann Th., Kahl J., Rockel P., Rudolph J., Wildt J. Emissions of volatile organic compounds from sunflower and beech: Dependence on temperature and light intensity // J. Atmos. Chem. 1997. V. 27. N 3. P. 291–318.
360. Owen S.M., Boissard C., Hagenlocher B., Hewitt N.C. Field studies of isoprene emissions from vegetation the Northwest Mediterranean region // J. Geophys. Res. D. 1998. V. 103. N 19. P. 25499–25511.
361. Janson R., De Serves C. Isoprene emissions from boreal wetlands in Scandinavia // J. Geophys. Res. D. 1998. V. 103. N 19. P. 25513–25517.
362. Harley R., Fridd-Stround V., Greenberg J., Guenther A., Vasconcellos P. Emission of 2-methyl-3-buten-2-ol by pines: A potentially large natural source of reactive carbon to the atmosphere // J. Geophys. Res. D. 1998. V. 103. N 19. P. 25479–25486.
363. Owen S.M., Harley P., Guenther A., Hewitt C.N. Light dependency of VOC emissions from selected Mediterranean plant species // Atmos. Environ. 2002. V. 36. N 19. P. 3147–3159.
364. Penuelas J., Llusia J., Gimeno B.S. Effects of ozone concentrations on biogenic volatile organic compounds emissions in the Mediterranean region // Environ. Pollut. 1999. V. 105. N 1. P. 17–23.
365. Rinna R., Rinna A., Holopainen T., Holopainen J.K., Pasanen P. Emission of non-methane volatile organic compounds (VOCs) from boreal peat land microcosms-effects of ozone exposure // Atmos. Environ. 2005. V. 39. N 5. P. 921–930.
366. Geron Ch.D., Guenther A.B., Pierce T.E. An improved model for estimating emissions of volatile organic compounds from forest in the eastern United States // J. Geophys. Res. D. 1994. V. 99. N 6. P. 12773–12791.
367. San Rose R., Rollan M., Romero A. The Importance of Landuse Classification in Biogenic Emissions in the Madrid Area // Proc. EUROTRAC Sympos.-98. Southampton: WITPRESS. 1999. V. 2. P. 39–44.
368. Брянцева З.Н. О выделении живыми растениями летучих органических веществ в воздухе // Уч. зап. Горьков. ун-та. 1951. № 21. С. 34–38.
369. Протопопов В.В., Пержикина К.И., Черняева Г.Н. Фитонцидные свойства некоторых типов леса Средней Сибири // Средаобразующая роль леса. Красноярск, 1974. С. 155–180.
370. Andreani-Aksoyogly S., Keller J. Estimates of Monoterpene and Isoprene Emissions from the Forests in Switzerland // J. Atmos. Chem. 1995. V. 20. N 1. P. 71–87.
371. Gomez O., Baldasano J.M. Biogenic VOC Emission Inventory for Catalonia, Spain // Proc. of EUROTRAC Symposium-98. Southampton: WITPRESS. 1999. V. 2. P. 109 – 115.
372. Lubkert B., De Tilly S. The OECD map emission inventory for SO₂, NO_x and VOC in Western Europe // Atmos. Environ. 1989. V. 23. N 1. P. 3–15.
373. Guenther A., Geron C., Pierce T., Lamb B., Harley P., Fall R. Natural emissions of non-methane volatile organic compounds, carbon monoxide, and oxides of nitrogen from North America // Atmos. Environ. 2000. V. 34. N 12–14. P. 2205–2230.
374. Сакевич А.И. Летучие биологически активные соединения биогенного происхождения. М.: Изд-во МГУ, 1971. С. 48–50.
375. Eichmann R., Neuling P., Ketseridis G., Hahn J., Jaenicke R., Junge C. N-alkanes Studies in the troposphere. 1. Gas and particulate concentration in North Atlantic air // Atmos. Environ. 1979. V. 13. N 5. P. 587–599.
376. Eichmann R., Ketseridis G., Schebeske G., Jaenicke R., Hahn J., Warneck P., Junge C. N-alkanes studies Indian Ocean air // Atmos. Environ. 1980. V. 14. N 6. P. 695–703.
377. Гарвей Дж. Атмосфера и океан. М.: Прогресс, 1982. 184 с.
378. Бютнер Э.К. Планетарный газообмен. Л.: Гидрометеоиздат, 1986. 240 с.
379. Palmer P.I., Shaw S.L. Quantifying global marine isoprene fluxes using MODIS Chlorophyll observations // Geophys. Res. Lett. 2005. V. 32. L09805, doi: 10.1029/2005GL022592.
380. Sinha V., Williams J., Meyerhofer M., Riebesell U., Paulino A.I., Larsen A. Air-sea fluxes of methanol, acetone, acetaldehyde, isoprene and DMS from a Norwegian fjord following a phytoplankton bloom in a mesocosm experiment // Atmos. Chem. Phys. 2007. V. 7. N 3. P. 739–755.
381. Matsunaga S., Mochida M., Saito T., Kawamura K. In situ measurement of isoprene in the marine air and surface seawater from the western North Pacific // Atmos. Environ. 2002. V. 36. N 39–40. P. 6051–6057.

382. *Pszenny A.A.P., Prinn R.G., Kleiman G., Shi X.* Nonmethane hydrocarbons in surface waters, their sea-air fluxes and impact on OH in the marine boundary layer during the First Aerosol Characterization experiment (ACE1) // *J. Geophys. Res. D.* 1999. V. 104. N 17. P. 21785–21801.
383. *Мархинин Е.К.* Роль вулканизма в формировании земной коры. М.: Наука, 1967. 255 с.
384. *Мархинин Е.К.* Вулканизм и жизнь. М.: Мысль, 1980. 196 с.
385. *Мархинин Е.К.* Вулканизм. М.: Недра, 1985. 288 с.
386. *Cronn D.R., Nutmaql W.* Characterization of Trace Gases in 1980 volcanic Plumes of Helens // *J. Geophys. Res. C.* 1982. V. 87. N 13. P. 11153–11160.
387. *Ehhalt D.H.* Methane in the global atmosphere // *Environment.* 1987. V. 27. N 10. P. 7–33.
388. *Соколов В.А.* Геохимия природных газов. М.: Недра, 1971. 336 с.
389. *Westberg H., Sexton K., Flyckt K.* Hydrocarbon Production and Protochemical Ozone Formation in forest Burn Plumes // *J. Air Pollut. Contr. Assoc.* 1981. V. 31. N 6. P. 661–664.
390. *Базухов Г., Герганов В.* Пожары и экология // *Защита природы (болг.).* 1990. Т. 16. № 5. С. 29–30.
391. *Miller P.* Shrubland Management effects on air quality // *Water Resour. Cent. Contribut.* 1984. N 191. P. 122–128.
392. *Nance D.J., Hobbs P.V., Radke L.F.* Airborne measurements of gases and particles from an Alaskan Wildfire // *J. Geophys. Res. D.* 1993. V. 98. N 8. P. 14873–14882.
393. *Ahdrae M.O., Anderson B.E., Blake D.R., Bradshaw J.D., Collins J.E., Gregory G.L., Sachse G.W., Shipham M.C.* Influence of plumes from biomass burning on atmospheric chemistry over equatorial and tropical South Atlantic during CITE-3 // *J. Geophys. Res. D.* 1994. V. 99. N 6. P. 12793–12808.
394. *Blake D.R., Smith T.V., Chen T.Y., Whipple W.J., Rowland F.S.* Effects of biomass burning on summertime nonmethane hydrocarbon concentrations in the Canadian wetlands // *J. Geophys. Res. D.* 1994. V. 99. N 1. P. 1699–1719.
395. *Hurst D.F., Griffith D.W.T., Carras J.N., Williams D.J., Fraser P.J.* Measurements of Trace Gases Emitted by Australian Savanna Fires During the 1990 Dry Season // *J. Atmos. Chem.* 1994. V. 18. N 1. P. 33–56.
396. *Wotsy S.C., Fan S.M., Blake D.R., Bradshaw J.R., Sandholm S.T., Singh H.B., Sachse G.W., Harriss R.C.* Factors influencing atmospheric composition over subarctic North America during summer // *J. Geophys. Res. D.* 1994. V. 99. N 1. P. 1887–1897.
397. *Crutzen P.J., Heidt L.E., Kransnec J.P.* Gas Chromatographic Studies of Methane Emissions in Troposphere // *Nature.* 1979. V. 282. N 5736. P. 252–256.
398. *Rudolph J., Khedim A., Koppmann B.* Field Study of the Emissions of Methyl chloride and Other Halocarbons from Biomass Burning in Western Africa // *J. Atmos. Chem.* 1995. V. 22. N 1–2. P. 67–80.
399. *Bonsang B., Boissard C., Cloarec M.F., Rudolph J., Lacaux J.P.* Monoxide and Light Non-Methane Hydrocarbon Emissions from African savanna Burning During the FOS/DECAFE Experiment // *J. Atmos. Chem.* 1995. V. 22. N 1–2. P. 149–162.
400. *Laurson K.K., Hobbs P.V., Radke L.F., Rasmussen R.A.* Some trace gas emissions from North American biomass fires with an assessment of regional and global fluxes from biomass burning // *J. Geophys. Res. D.* 1992. V. 97. N 18. P. 20687–20701.
401. *Гришин А.М.* Математическое моделирование лесных пожаров и новые способы борьбы с ними. Новосибирск: Наука, 1992. 408 с.
402. *Google J.G., Yokelson R.J., Susott R.A., Ward D.E.* Trace gas emissions from laboratory biomass fires measured by open-path Fourier transform infrared spectroscopy: Fires in grass and surface fuels // *J. Geophys. Res. D.* 1999. V. 104. N 17. P. 21237–21245.
403. *Zou L.Y., Zhang W., Atkison S.* The characterization of polycyclic aromatic hydrocarbons emissions from burning of different firewood species in Australia // *Environ. Pollut.* 2003. V. 124. N 2. P. 283–289.
404. *Schultz M.G.* One the use of ATSR fire count data to estimate the seasonal and inter annual variability of vegetation fire emissions // *Atmos. Chem. Phys.* 2002. V. 2. N 5. P. 387–395.
405. *Greenberg G.P., Friedli H., Guenther A.B., Hanson D., Harley P., Karl T.* Volatile organic emissions from the distillation and pyrolysis of vegetation // *Atmos. Chem. Phys.* 2006. V. 6. N 1. P. 81–91.
406. *Yokelson R.J., Urbanski S.P., Atlas E.L., Toohay D.W., Alvarado E.C., Crouse J.D., Wennberg P.O., Fisher M.E., Wold C.E., Campos T.L., Adachi K., Buseck P.R., Hao W.M.* Emissions from forest fires near Mexico City // *Atmos. Chem. Phys.* 2007. V. 7. N 21. P. 5569–5584.
407. *Masclat P., Cachier H., Lioussé C., Wotham H.* Emissions of Polycyclic Aromatic Hydrocarbon by Savanna Fires // *J. Atmos. Chem.* 1995. V. 22. N 1–2. P. 41–54.
408. *Goldammer J.G.* Historical biogeography of fire in the environment: Tropical and subtropical // *In Fire in the environment: the ecological, atmosphere, and climatic importance of vegetation fires.* N 4. Wiley, 1993. P. 297–314.
409. *Herring J.A., Ferek R.J., Hobbs P.V.* Heterogeneous chemistry in the smoke plume from the 1991 Kuwait oil fires // *J. Geophys. Res. D.* 1996. V. 101. N 9. P. 14451–14463.
410. *Laurson K.K., Ferek R.J., Hobbs P.V.* Emissions factors for particles, elemental carbon, and trace gases from the Kuwait oil fires // *J. Geophys. Res. D.* 1992. V. 97. N 13. P. 14491–14497.
411. *Weiss R.E., Rasmussen R.A.* Chemical composition of emissions from the Kuwait oil fires // *J. Geophys. Res. D.* 1992. V. 97. N 13. P. 14483–14489.
412. *Luke W.T., Kok G.L., Schillawsky R.D., Zimmerman R.D., Greenberg J.P., Kadavanich M.* Trace Gas Measurements in the Kuwait Oil Fire Smoke Plume // *J. Geophys. Res. D.* 1992. V. 97. N 13. P. 14499–14506.
413. *Piccot S.D., Watson J.J., Jones J.W.* A Global Inventory of Volatile Organic Compound Emissions From Anthropogenic Sources // *J. Geophys. Res. D.* 1992. V. 97. N 9. P. 9897–9912.
414. *Бримблжумб П.* Состав и химия атмосферы. М.: Мир, 1988. 352 с.
415. *Emissions* // European Environment Agency / D. Stanners and Ph. Bourdeau edit. Copenhagen, 1995. P. 323–341.
416. *Савенко В.С.* Природные и антропогенные источники загрязнения атмосферы // *Итоги науки и техн. ВИНТИ. Сер. Охрана природы и воспроизведение природных ресурсов.* 1991. Т. 31. 212 с.
417. *Протокол о борьбе с подкислением, эвтрофикацией и приземным озоном к Конвенции о трансграничном загрязнении воздуха на большие расстояния 1979 года.* ООН. 2000. 74 с.
418. *Formaldehyde.* Environmental Health Criteria 89. WHO, Geneva, 1989. 216 с.

419. *Volatile Organic Compounds in the Polluted Atmosphere* // The 3rd ACCENT Barnsdale Expert Meeting. Italy, Urbino, 2007. 230 p.
420. *Steinbacher M., Dommen J., Ordonez C., Reimann S., Gruebler F.C., Staehelin J., Prevot A.S.H.* Volatile Organic Compounds in the Po Basin. Part A: Anthropogenic VOCs // *J. Atmos. Chem.* 2005. V. 51. N 3. P. 271–291.
421. *Choi Y.-J., Ehrman S.H.* Investigation of sources of volatile organic carbon in the Baltimore area using highly time-resolved measurements // *Atmos. Environ.* 2004. V. 38. N 5. P. 775–791.
422. *Duan J., Tan J., Yang L., Wu S., Hao J.* Concentration, sources and ozone formation potential of volatile organic compounds (VOCs) during ozone episode in Beijing // *Atmos. Res.* 2008. V. 88. N 1. P. 25–35.
423. *Trainer M., Parrish D.D., Goldan P.D., Roberts J., Fehsenfeld F.C.* Review of observation-based analysis of the regional factors influencing ozone concentrations // *Atmos. Environ.* 2000. V. 34. N 12–14. P. 2045–2061.
424. *Steiner A.L., Cohen R.C., Harley R.A., Tonse S., Millet D.B., Schade G.W., Goldstein A.H.* VOC reactivity in central California: comparing an air quality model to ground-based measurements // *Atmos. Chem. Phys.* 2008. V. 8. N 2. P. 351–368.
425. *Harley P., Greenberg J., Niinemets U., Guenther A.* Environmental controls over methanol emission from leaves // *Biogeoscience.* 2007. V. 4. N 6. P. 1083–1099.
426. *Yonemura S., Sudo S., Tsuruta H., Kawashima S.* Relations between Light Hydrocarbon, Carbon Monoxide and Carbon Dioxide Concentrations in the Plume from the Combustion of Plant Material in a Furnace // *J. Atmos. Chem.* 2002. V. 43. N 1. P. 1–19.
427. *Baker A.K., Beyersdorf A.J., Doeze L.A., Katzenstein A., Meinardi S., Simpson I.J., Blanke D.R., Rowland F.S.* Measurements of nonmethane hydrocarbons in 28 United States cities // *Atmos. Environ.* 2008. V. 42. N 1. P. 170–182.
428. *Qin Y., Walk T., Gary R., Yao X., Elles S.* C₂–C₁₀ nonmethane hydrocarbons measured in Dallas, USA-Seasonal trends and diurnal characteristics // *Atmos. Environ.* 2007. V. 41. N 28. P. 6018–6032.
429. *Oliveira C., Pio C., Alves C., Evtugina M., Santos P., Goncalves V., Nunes T., Silvestre A.J.D., Palmgren F., Wahlin P., Harrad S.* Seasonal distribution of polar organic compounds in the urban atmosphere of two large cities from the North and South of Europe // *Atmos. Environ.* 2007. V. 41. N 27. P. 5555–5570.
430. *Sillman S.* The relation between ozone, NO_x and hydrocarbons in urban and polluted rural environments // *Atmos. Environ.* 1999. V. 33. N 12. P. 1821–1845.
431. *Jones K.C., de Voogt P.* Persistent organic pollutants (POPs): state of the science // *Environ. Pollut.* 1999. V. 100. N 1–3. P. 209–221.
432. *Pankow J.F., Luo W., Bender D.A., Isabelle L.M., Hollingworth J.S., Chen C., Asher W.E., Zogorski J.S.* Concentrations and CO-occurrence correlations of 88 volatile organic compounds (VOCs) in the ambient air of 13 semi-rural to urban locations in the United States // *Atmos. Environ.* 2003. V. 37. N 36. P. 5023–5046.
433. *Zhihui W., Yuhua B., Shuyu Z.* A biogenic volatile organic compounds emission inventory for Beijing // *Atmos. Environ.* 2003. V. 37. N 27. P. 3771–3782.
434. *Zhang J., Wang T., Chameides W.L., Cardelino C., Kwok J., Blanke D.R., Ding A., So K.L.* Ozone production and hydrocarbon reactivity in Hong Kong, Southern China // *Atmos. Chem. Phys.* 2007. V. 7. N 2. P. 557–573.
435. *Smiatek G., Steinbrecher R.* Temporal and spatial variation of forest VOC emissions in Germany in the decade 1994–2003 // *Atmos. Environ.* 2006. V. 40. Supl. 1. P. 166–177.
436. *Watson J.G., Chow J.C., Fujita E.M.* Review of volatile organic compound source apportionment by chemical mass balance // *Atmos. Environ.* 2001. V. 35. N 9. P. 1567–1584.
437. *Milford J.B., Russell A.J., Mc Rae G.J.* A New Approach to Photochemical Pollution Control: Implications of Spatial Patterns in Pollutant Responses to Reductions in Nitrogen Oxides and Reactive Organic Gas Emissions // *Environ. Sci. and Technol.* 1989. V. 23. N 10. P. 1290–1301.
438. *Aikin A.C., Herman J.R., Maier E.J., Mc Quillan C.J.* Atmospheric Chemistry of ethane and ethylene // *J. Geophys. Res. D.* 1982. V. 87. N 3. P. 3105–3118.
439. *Neeb P., Moortgat G.K.* Formation of OH Radicals in the Gas Phase Reaction of Propene, Isobutene and Isoprene with O₃: Yields and Mechanistic Implications // EUROTRAC-2: CMD Annual Report 1998. Munchen, 1999. P. 71–74.
440. *Arlander D.W., Cronn D.R., Former J.C., Menzia F.A., Westberg H.H.* Gaseous Oxygenated Hydrocarbons in the Remote Marine Troposphere // *J. Geophys. Res. D.* 1990. N 10. P. 16391–16403.
441. *Jenkin M.E.* Peroxy Radicals as Intermediates in the Tropospheric Oxidation of Volatile Organic Compounds // Proc. EUROTRAC Symposium-98. Southampton. WITPRESS. 1999. V. 1. P. 33–42.
442. *Barnes I., Becker K.-H., Klotz B.* Recent Development in the Photo-Oxidation Mechanisms of Aromatic Hydrocarbons // Proc. of EUROTRAC Symposium-98. Southampton. WITPRESS. 1999. V. 1. P. 54–57.
443. *Gurrie M., Treacy J., Sidebottom H.* Development of a Structure Activity Relationship for the Gas-Phase Reactions of Ozone with Monoterpenes // Proc. EUROTRAC Symposium-98. Southampton. WITPRESS. 1999. V. 1. P. 189–194.
444. *Zhang Sh.-H., Shaw M., Seinfeld J.H., Flagan R.* Photochemical aerosol formation from α -Pinene and β -Pinene // *J. Geophys. Res. D.* 1992. V. 97. N 18. P. 20717–20729.
445. *Koch S., Winterhalter R., Koloff A.* Organic Aerosol Formation Processes in the Photooxidation of VOC's // EUROTRAC-2: CMD annual Report 1998. Munchen. 1999. P. 189–192.
446. *Claeys M., Vermeylen R., Kubatova A.* Characterization of Organic Compounds in Atmospheric Aerosols // Proc. EUROTRAC-2 Symposium-98. Southampton. WITPRESS. 1999. V. 2. P. 501–505.
447. *Андрюков В.П., Назаров И.М.* Роль атмосферного переноса в загрязнении мирового океана углеводородами // Тр. 2 Междунар. симпози. «Комплексный мониторинг загрязнения окружающей природной среды». Л.: Гидрометеониздат, 1982. С. 145–151.
448. *Zimmerman P., Rasmussen R.* Identification of Soil denitrification peak as N₂O // *Environ. Sci. and Technol.* 1975. V. 9. N 10. P. 1077–1079.
449. *Smith K.A., Bremner J.M., Tabatabai M.A.* Sorption of gaseous atmospheric pollutants by soils // *Soil Sci.* 1973. V. 116. N 3. P. 313–319.
450. *Tunackova J., Cajthami T., Novak K., Novotny C., Mertelik J., Sasek V.* Hydrocarbon deposition and soil microflora as affected by highway traffic // *Environ. Pollut.* 2001. V. 113. N 3. P. 255–262.

451. *Simcik M.E.* The importance of surface adsorption on the washout of semi-volatile organic compounds by rain // *Atmos. Environ.* 2004. V. 38. N 3. P. 491–501.
452. *Trapido M.* Polycyclic aromatic hydrocarbons in Estonian soil: contamination and profiles // *Environ. Pollut.* 1999. V. 105. N 1. P. 67–74.
453. *Krauss M., Wilcke W., Zech W.* Polycyclic aromatic hydrocarbons and polychlorinated biphenyls in forest soils: depth distribution as indicator of different fate // *Environ. Pollut.* 2000. V. 110. N 1. P. 79–88.
454. *Isidorov V., Povarov V., Stepanov A.* Forest Soil Cover: VOC Sink or Source // *Proc. EUROTRAC-2 Symposium-98.* Southampton. WITPRESS. 1999. P. 158–162.
455. *Doskey P.V.* The air-water exchange of C₁₅–C₃₁ n-alkanes in a precipitation-dominated seepage lake // *Atmos. Environ.* 2000. V. 34. N 23. P. 3981–3993.
456. *Kiss G., Varga-Puchony Z., Tolnai B., Varga B., Gelencser A., Krivacsy Z., Hlavay J.* The seasonal changes in the concentration of polycyclic aromatic hydrocarbons in precipitation and aerosol near Lake Balaton, Hungary // *Environ. Pollut.* 2001. V. 114. N 1. P. 55–61.
457. *Lee D.S., Nicholson W.* The measurement of atmospheric concentration and deposition of semi-volatile organic compounds // *Environ. Monit. and Assess.* 1994. V. 32. N 1. P. 59–91.
458. *Nizkorodov S.A., Crouse J.D., Fry J.L., Roehl C.M., Wennberg P.O.* Near-IR photodissociation of peroxy acetyl nitrate // *Atmos. Chem. Phys.* 2005. V. 5. N 2. P. 385–392.
459. *Chen J., Peijnenburg W.J.G.M., Quam X., Chen S., Martens D., Schramm K.-W., Kettrup A.* Is it possible to develop a QSPR model for direct photolysis half-lives of PAHs under irradiation of sunlight? // *Environ. Pollut.* 2001. V. 114. N 1. P. 137–143.
460. *Jaoui M., Kamens R.M.* Gas phase photolysis of pinnonaldehyde in the presence of sunlight // *Atmos. Environ.* 2003. V. 37. N 13. P. 1835–1851.
461. *Possanzini M., Di Palo V., Cecinato A.* Sources and photodecomposition of formaldehyde and acetaldehyde in Rome ambient air // *Atmos. Environ.* 2002. V. 36. N 19. P. 3195–3201.
462. *Zhang Y., Yang R., Zhao R.* A model for analyzing the performance of photocatalytic air cleaner in removing volatile organic compounds // *Atmos. Environ.* 2003. V. 37. N 24. P. 3395–3399.
463. *Wu C.C., Lee G.W.M.* Oxidation of volatile organic compounds by negative air ions // *Atmos. Environ.* 2004. V. 38. N 37. P. 6287–6295.
464. *Zimmerman P.R., Greenberg J.P., Westberg C.E.* Measurements of atmospheric hydrocarbons and biogenic emission fluxes in the Amazon boundary layer // *J. Geophys. Res. D.* 1988. V. 93. N 2. P. 1407–1416.
465. *Young V.L., Kieser B.N., Chen S.P., Niki H.* Seasonal trends and local influences on nonmethane hydrocarbon concentrations in the Canadian Boreal forest // *J. Geophys. Res. D.* 1997. V. 102. N 5. P. 5913–5918.
466. *Jobson B.T., Wu Z., Niki H., Barrie L.A.* Seasonal trends of isoprene, C₂–C₅ alkanes, and acetylene at a remote boreal site in Canada // *J. Geophys. Res. D.* 1994. V. 99. N 1. P. 1589–1599.
467. *Hov O., Schmidbauer N.* Atmospheric concentration of non-methane hydrocarbons at a North European coastal site // *J. Atmos. Chem.* 1992. V. 14. N 1–4. P. 515–526.
468. *Solberg S., Stordal F., Schmidbauer N., Hov O.* Non-methane hydrocarbons (NMHC) measured at Birkenes in South Norway, 1988–1993. NILU Report N Or 47/93. 1993. 48 p.
469. *Behar J.V., Zafonte L., Cameron R.E.* Hydrocarbons in Air Samples from Antarctic Dry Valley Drilling Sites // *Antarct. J. US.* 1972. V. 7. N 4. P. 94–96.
470. *Singh B.H., Salas L.G.* Measurements of C₂–C₅ Hydrocarbons over the Pacific Ocean Latitudinal and Seasonal Variations // *J. Geophys. Res. Lett.* 1982. V. 9. N 8. P. 842–845.
471. *Rudolph J., Enhalt D.H.* Measurements of C₂–C₅ Hydrocarbons over the North Atlantic // *J. Geophys. Res. D.* 1981. V. 86. N 6. P. 11959–11964.
472. *Van Valin Ch., Luria M.* O₃, CO, Hydrocarbons and Dimethyl Sulfide over the Western Atlantic Ocean // *Atmos. Environ.* 1988. V. 22. N 11. P. 2401–2409.
473. *Sanchez M.L., Perez I., Fernandez M.J.* O₃, VOC and NO₂ Daily Cycles in a Rural Area in the Spanish Plateau // *EUROTRAC-2: TOR-2 Annual Report 1998.* Munchen, 1999. P. 134–137.
474. *Derwent R.C., Simmonds P.G., Dimmer D.* Observation and interpretation of the seasonal cycles in the surface concentrations of ozone and carbon monoxide at MACF MEAD, Ireland from 1990 to 1994 // *Atmos. Environ.* 1998. V. 32. N 1. P. 145–157.
475. *Blake D.R., Hurst D.F., Smith T.W., Whipple W.J., Chen T.-Y., Blake N.J., Rowland F.S.* Summertime Measurements of Selected Non-methane Hydrocarbons in the Arctic and Subarctic during the 1988 Arctic Boundary Layer Expedition (ABLE 3A) // *J. Geophys. Res. D.* 1992. V. 97. 15 P. 16559–16588.
476. *Andronache C., Chameides W.L., Rodgers M.O., Martinez J., Zimmerman J., Greenberg P.* Vertical distribution of isoprene in the lower boundary layer of the rural and urban southern United States // *J. Geophys. Res. D.* 1994. V. 99. N 8. P. 16989–16999.
477. *Roemer M.* Aircraft measurements around the Rijnmond area // *TNO-report p93/105.* 1993. 18 p.
478. *Gregory G.L., Anderson B.E., Warren L.S., Browell E.V., Bagwell E.V., Hudgins C.H.* Tropospheric ozone and aerosol observations: The Alaskan Arctic // *J. Geophys. Res. D.* 1992. V. 97. N 15. P. 16451–16471.
479. *Roemer M.G.M.* Emission estimates C₂–C₅ Hydrocarbons in the Rijnmond area on the basis of ground level measurements // *TNO-report R95/203.* 1995. 65 p.
480. *Strand A., Hov O.* A two-dimensional global study of tropospheric ozone production // *J. Geophys. Res. D.* 1994. V. 99. N 11. P. 22877–22895.
481. *Went F.W.* Organic matter in the atmosphere and its possible relation to petroleum formation // *Proc. Nath. Acad. Sci. USA.* 1960. V. 46. P. 212–221.
482. *Rasmussen R.A., Went F.W.* Volatile organic material of plant origin in the atmosphere // *Proc. Nath. Acad. Sci. USA.* 1965. V. 53. P. 215–220.
483. *Акимов Ю.А., Стародубова В.А.* Сезонная динамика летучих фитонцидов в рекреационных лесах Крыма // *Лесоведение.* 1990. N 4. С. 64–72.
484. *Laurila T., Hakola H., Lindfors V., Meinander O., Puhto K., Jokela V.* Ozone, VOC and Nitrogen Species Concentrations in Ambient Air in the Boreal Region of Europe // *In European Commission: Biogenic VOC emissions and photochemistry in the boreal regions of Europe.* 1999. P. 81–100.
485. *Hakola H., Laurila T., Rinne J., Puhto K.* The ambient concentrations of biogenic hydrocarbons at a northern European, boreal site // *Atmos. Environ.* 2000. V. 34. N 29–30. P. 4971–4982.

486. Karl T., Fall R., Crutzen P.J., Jordan A., Lindinger W. VOCs at a high altitude site in late autumn // *J. Geophys. Res. Lett.* 2001. V. 28. N 3. P. 507–510.
487. Wofsy S.C., Fan S.-M., Blake D.R., Bradshaw J.D., Sandholm S.T., Singh H.B., Sachse G.W., Harriss R.C. Factors influencing atmospheric composition over subarctic North America during summer // *J. Geophys. Res. D.* 1994. V. 99. N 1. P. 1887–1897.
488. Jacob D.J., Field B.D., Jin E.M., Bey I., Li Q., Logan J.A., Yantosca R.M. Atmospheric budget of acetone // *J. Geophys. Res. D.* 2002. V. 107. N 10. P. ACH 5-1–ACH 5-17.
489. Jacob D.J., Field B.D., Li Q., Blanke D.R., de Gouw J., Warneke C., Hansel A., Wisthaler A., Singh H.B., Guenther A. Global budget of methanol: Constraints from atmospheric observations // *J. Geophys. Res.* 2005. V. 110. D08303, doi: 10.1029/2004JD005172.
490. Kormann R., Fischer H., de Reus M., Lawrence M., Brühl Ch., von Kuhlmann R., Holzinger R., Williams J., Lelieveld J., Warneke C., de Gouw J., Heiland J., Ziereis H., Schlager H. Formaldehyde over the eastern Mediterranean during MINOS: Comparison of airborne in-situ measurements with 3D-model results // *Atmos. Chem. Phys.* 2003. V. 3. N 3. P. 851–861.
491. Warneke C., Holzinger R., Hansel A., Jordan A., Lindinger W., Pöschel U., Williams J., Hoor P., Fischer H., Crutzen P., Schneeren H.A., Lelieveld J. Isoprene and Its Oxidation Products Methyl Vinyl Ketone, Methacrolein, and Isoprene Related Peroxides Measured Online over the Tropical Rain Forest of Surinam in March 1998 // *J. Atmos. Chem.* 2001. V. 38. N 2. C. 167–185.
492. Singh H., Chen Y., Staudt A., Jacob D., Blake D., Heikes B., Snow J. Evidence from the Pacific troposphere for large global sources of oxygenated organic compounds // *Nature.* 2001. V. 410. N 6832. P. 1078–1081.
493. Singh H.B., Salas L.J., Chatfield R.B., Czech E., Fried A., Walegna J., Evans M.J., Field B.D., Jacob D.J., Blake D., Heikes B., Talbot R., Sachse G., Crawford J.H., Avery M.K., Sandholm S., Fuelberg H. Analysis of the atmospheric distribution, sources, and sinks of oxygenated volatile organic chemicals based on measurements over the Pacific during TRACE-P // *J. Geophys. Res.* 2004. V. 109. D15S07. P. 1–20.
494. Trivett N.B.A., Barrie L.A., Bottenheim J.W. An Experimental Investigation of Arctic Haze at Alert, N.W.T., March 1995 // *Atmos. Ocean.* 1988. V. 26. N 3. P. 341–376.
495. Saito T., Yokouchi Y., Kawamura K. Distributions of C₂–C₆ hydrocarbons over the Western North Pacific and eastern Indian Ocean // *Atmos. Environ.* 2000. V. 34. N 85. P. 4373–4381.
496. Еланский Н.Ф., Голицын Г.С., Власенко Т.С., Волох А.А. Летучие органические соединения в приземном воздухе по наблюдениям вдоль Транссибирской железнодорожной магистрали // *Докл. РАН.* 2000. Т. 373. № 6. С. 816–821.
497. Godzik B., Fraczek W., Badea O., Oszlanyi J., Postelnicu D., Shparyc Y. Vegetation of the selected forest stands and land use in the Carpathian Mountains // *Environ. Pollut.* 2004. V. 130. N 1. P. 17–32.
498. Sahu L., Lai S. Characterization of C₂–C₄ NMHCs distribution at a high altitude tropical site in India // *J. Atmos. Chem.* 2006. V. 54. N 2. P. 161–175.
499. Greeberg J.P., Helmig D.S., Zimmerman P.R. Seasonal measurement of nonmethane hydrocarbons and carbon monoxide at the Mauna Loa Observatory during the Mauna Loa Observatory Photochemistry Experiment 2 // *J. Geophys. Res. D.* 1996. V. 101. N 9. P. 14581–14598.
500. Lamanna M.S., Goldstein A.H. In situ measurements of C₂–C₁₀ volatile organic compounds above a Sierra Nevada ponderosa pine plantation // *J. Geophys. Res. D.* 1999. V. 104. N 17. P. 21247–21262.
501. Hopkins J.R., Jones I.D., Lewis A.C., McQuaid J.B., Seakins P.W. Non-methane hydrocarbons in the Arctic boundary layer // *Atmos. Environ.* 2002. V. 36. N 20. P. 3217–3229.
502. Legreid G., Folini D., Staehelin J., Lööv J.B., Steinbacher M., Reimann S. Measurements of organic trace gases including oxygenated volatile organic compounds at the high alpine site Jungfraujoch (Switzerland): Seasonal variation and source allocations // *J. Geophys. Res.* 2008. V. 113. D05307, doi: 10.1029//2007JD008653.

B.D. Belan. Ozone in troposphere. 5. Gases as ozone precursors.

In the present review sources, transformation in an atmosphere and drains of gases of which ozone in troposphere is formed are considered. It is shown, that the basic gases – precursors of ozone are monooxid carbon, methane and hydrocarbons of a various nature. Circuits on which ozone is formed of the listed connections are resulted. Estimations of balance of gases in an atmosphere are generalized. Their existential dynamics is briefly described.