

# 第四章 对流层臭氧化学

**章节概述** 本章要求了解近地面臭氧污染现状及特征，掌握近地面臭氧生成的简化机制，理解臭氧与前体物的非线性关系，应用对流层化学知识制定臭氧污染控制对策

## 4.1 近地面臭氧污染现状及特征

### 4.1.1 臭氧的性质与危害

**臭氧别称** 对流层臭氧、大气光化学污染、**光化学烟雾**、大气**二次污染**(不只是臭氧)、**洛杉矶**光化学烟雾。

**特征** **强氧化性**  **$NO_x - VOCs$  体系是造成对流层大气氧化性的主要原因。**  
有机物是燃料，阳光是引燃的明火， $NO_x$ 则是助燃剂(不被消耗)。燃烧中产生了OH自由基为代表的中间物质。 $NO_x$ 和OH自由基在两个循环中产生臭氧、二次有机气溶胶、PM等，但本身不被消耗。

**总体特征** **生命周期短、时空分布不均匀、混合演变复杂**

**历史事件** **1943 年**首次发生于洛杉矶，该地区**终年干旱，辐射较强**，人们提出多种猜想但并无效果。  
**1949 年** Haagen-Smit 生物化学家提出烟雾是**机动车尾气在强光照条件下反应产生的**。通过一系列的模拟实验，识别洛杉矶烟雾中的刺激性化合物是臭氧，而前体物是机动车尾气中是挥发性有机物和氮氧化物。

**发生时间** **夏季中午-傍晚** 辐射强的时候

**气象条件** **强光照**、高温、低湿、风速低、**下沉逆温** 边界层低，逆温层存在

**危害** **降低大气能见度、危害人体健康、破坏生态系统等**  
① 臭氧的健康效应：高浓度臭氧损伤人体呼吸道，增加过早死亡人数  
② 臭氧的生态效应：引起生态系统生产力下降、农作物减产  
③ 臭氧的气候效应：作为一种温室气体，加剧全球变暖

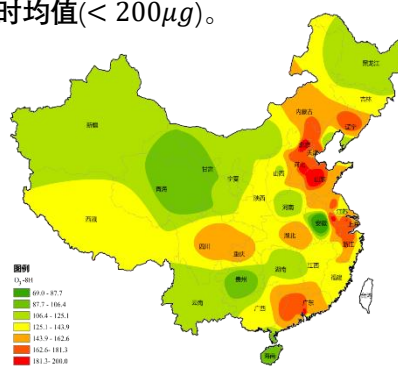
**指标评价** **日最大 8 小时滑动平均(一级  $< 100\mu g/m^3$  二级  $< 160\mu g/m^3$ )或 1 小时均值( $< 200\mu g$ )。**  
**年度评价标准：**按照逆序排序，**最大 90 百分位数 $< 160\mu g/m^3$**

### 4.1.2 我国臭氧情况

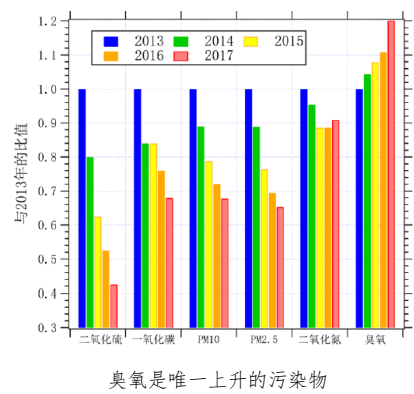
**高值区域** 1. 以京津冀为代表的环渤海污染带 2.长三角 3.珠三角  
4. 成渝地区 5. 以武汉城市圈为代表的长江中游地区

**现状** ① PM2.5 和臭氧是城市空气质量不达标的首要污染物  
② **臭氧是空气质量六参数中唯一上升的污染物** 前体物非线性  
③ 我国臭氧呈现于**欧美国家相反的快速上升**

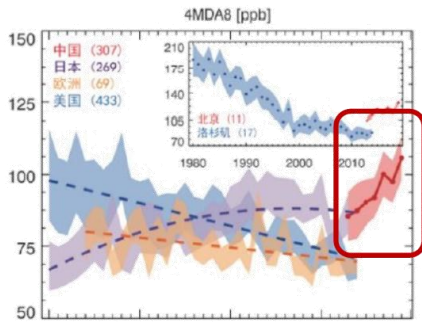
**生成途径** 挥发性有机物(VOCs)+ 氮氧化物 ( $NO_x$ )→光照→臭氧等二次污染物



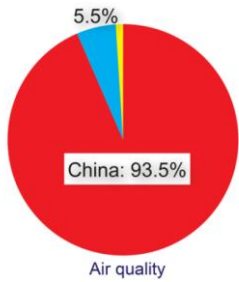
2014 年全国臭氧 $O_3 - 8h$ 第 90 百分位数



臭氧是唯一上升的污染物



西方国家数十年来臭氧很难下降  
我国臭氧浓度仍在快速上升



我国超标站点占比绝大多数

## 4.2 近地面臭氧生成的简化机制

### 4.2.1 $\text{NO}_2$ , $\text{NO}$ 和 $\text{O}_3$ 基本光化学循环

基本机制  $\text{VOCs} + \text{NO}_x \Rightarrow \text{O}_3$  来源于燃烧过程

基本循环  
 $\text{NO}_2 + h\nu \rightarrow \text{NO} + \text{O}$   
 $\text{O} + \text{O}_2 \rightarrow \text{O}_3$   
 $\text{O}_3 + \text{NO} \rightarrow \text{NO}_2 + \text{O}_2$

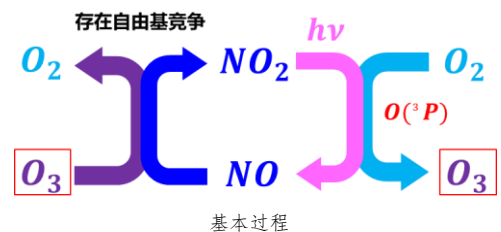
基本特点 可见经过循环，臭氧不会积累

反应速率  $\frac{d[\text{NO}_2]}{dt} = -k_1[\text{NO}_2] + k_3[\text{O}_3][\text{NO}]$   $\frac{d[\text{O}]}{dt} = k_1[\text{NO}_2] - k_2[\text{O}][\text{O}_2][\text{M}]$

稳态时:  $\frac{d[\text{O}]}{dt} = 0 \rightarrow k_1[\text{NO}_2] = k_2[\text{O}][\text{O}_2][\text{M}] \rightarrow [\text{O}] = \frac{k_1[\text{NO}_2]}{k_2[\text{O}_2][\text{M}]}$   $\frac{d[\text{NO}_2]}{dt} = 0 \rightarrow [\text{O}_3] = \frac{k_1[\text{NO}_2]}{k_3[\text{NO}]}$

经过一系列假设和计算，可以得到：初始 $[\text{NO}_2]$ 在 $0.1\text{ppm}$ 时， $[\text{O}_3] = 0.027\text{ppm}$

由此可见，只有 $\text{NO}_x$ 时，臭氧浓度相当低。这与实际相悖，必然存在其他反应竞争臭氧的消耗。



#### 4.2.1.1 OH自由基

自由基 电子壳外层有一个孤对电子，起到强氧化剂的作用

特征 自由基是对流层大气中最重要的氧化剂

内容物  $\text{OH}$ 、 $\text{HO}_2$ 、 $\text{RO}$ 和 $\text{RO}_2$ 自由基，尤其以 $\text{OH}$ 、 $\text{HO}_2$ 最为重要，简称为 $\text{HO}_x$  ( $\text{OH} + \text{HO}_2$ )

#### 4.2.1.2 自由基循环和 $\text{NO}_x$ 循环的耦合

基本概述 自由基循环和 $\text{NO}_x$ 循环相互耦合作用，使 $\text{NO}$ 不断转化为 $\text{NO}_2$ ， $\text{NO}_2$ 的光解使 $\text{O}_3$ 逐渐积累，导致污染的产生。

### 4.2.2 臭氧生成的简化机制

基本循环 基本光化学循环 ( $\text{NO}_x$ 循环)

产生反应 自由基的产生反应：反应物无自由基，产物有自由基

传递反应 自由基的传递反应：反应物有自由基，产物有自由基

终止反应 自由基的终止反应：反应物有自由基，产物无自由基

#### 4.2.2.1 自由基的生成反应

城市地区  $\text{O}_3 + h\nu \rightarrow \text{O}_2 + \text{O}$ ;  $\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{OH}$

$\text{HONO} + h\nu \rightarrow \text{NO} + \text{OH}$

$\text{HCHO} + h\nu \rightarrow \text{H} + \text{HCO} \rightarrow 2\text{HO}_2 + \text{CO}$

$\text{VOC} + \text{O}_3 \rightarrow \text{OH} + \text{products}$

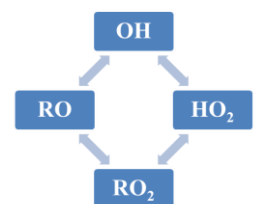
郊区  $\text{H}_2\text{O}_2 + h\nu \rightarrow 2\text{OH}$

$\text{ROOH} + h\nu \rightarrow \text{OH} + \text{RO}$

自由基用红色表示

有机物用绿色表示

城市中含氮或VOC的反应更多



#### 4.2.2.2 自由基的传递反应

反应机制  $\text{RH} + \text{OH} \rightarrow \text{RO}_2 + \text{H}_2\text{O}$   $\text{RCHO} + \text{OH} + \text{NO} \rightarrow \text{RO}_2 + \text{CO}_2 + \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$

$\text{CO} + \text{OH} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{HO}_2$   $\text{RO}_2 + \text{NO} \rightarrow \text{RO} + \text{NO}_2$

$\text{RO} + \text{O}_2 \rightarrow \text{HO}_2 + \text{R}'\text{CHO}$   $\text{HO}_2 + \text{NO} \rightarrow \text{NO}_2 + \text{OH}$

#### 4.2.2.3 自由基的终止反应

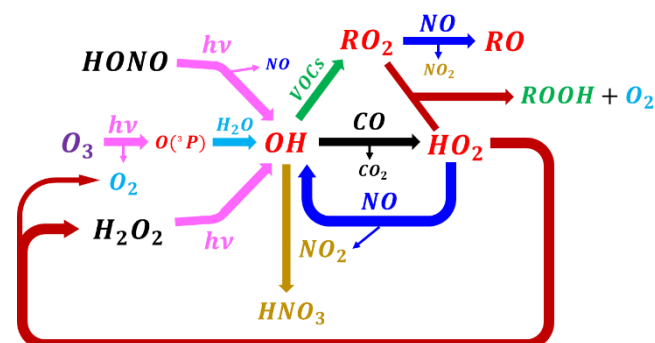
反应机制  $\text{OH} + \text{NO}_2 \rightarrow \text{HNO}_3$  城市

$\text{HO}_2 + \text{NO}_2 \rightarrow \text{HNO}_4$  城市

$\text{HO}_2 + \text{HO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$  郊区

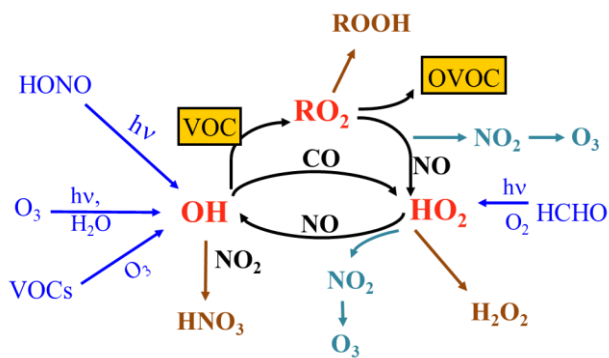
$\text{RO}_2 + \text{NO} \rightarrow \text{RONO}_2$

$\text{RO}_2 + \text{HO}_2 \rightarrow \text{ROOH} + \text{O}_2$  郊区

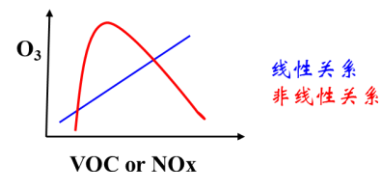


重点公式反应图

#### 4.2.2.4 自由基的收支循环



### 4.3 臭氧生成与 NO<sub>x</sub> 与 VOCs 的非线性关系



#### 4.3.1 典型案例-CO

**概述** 由于VOC参与后自由基循环过程较为复杂，为了便于理解，以清洁大气CO-NO<sub>x</sub>体系为例来分析其化学反应过程，理解O<sub>3</sub>与前体物（NO<sub>x</sub>和CO）的非线性关系

**基本反应** 1. CO与OH自由基的氧化反应（引燃）  
 $\text{CO} + \text{OH} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}$      $\text{H} + \text{O}_2 + \text{M} \rightarrow \text{HO}_2 + \text{M}$

$\text{CO} + \text{OH} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{HO}_2$  ①

2. HO<sub>2</sub>自由基的后续反应（缓慢燃烧）

$\text{HO}_2 + \text{NO} \rightarrow \text{NO}_2 + \text{OH}$  ② 循环路径

$\text{HO}_2 + \text{HO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$  ③ 清除路径

$\text{HO}_2 + \text{O}_3 \rightarrow \text{OH} + 2\text{O}_2$  ④ 臭氧反应

**NO浓度高** 当NO浓度较高时，HO<sub>2</sub>后续反应以反应②为主

$\text{HO}_2 + \text{NO} \rightarrow \text{NO}_2 + \text{OH}$  ②

$\text{NO}_2 + h\nu \rightarrow \text{O}_3 + \text{NO}$  ⑤

综合反应①②⑤得： $\text{CO} + \text{OH} + \text{HO}_2 + \text{NO} + \text{NO}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{HO}_2 + \text{NO}_2 + \text{OH} + \text{O}_3 + \text{NO}$

综合得： $\text{CO} = \text{CO}_2 + \text{O}_3$  一分子CO生成一分子O<sub>3</sub>

**NO浓度低** 当NO浓度较低时，出现竞争反应

$\text{HO}_2 + \text{HO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$  ③

$\text{HO}_2 + \text{O}_3 \rightarrow \text{OH} + 2\text{O}_2$  ④

$\text{H}_2\text{O}_2 + h\nu = 2\text{OH}$  ⑥

竞争反应以HO<sub>2</sub> + HO<sub>2</sub>为主，综合反应①③⑥：

$2\text{CO} + 2\text{OH} + 2\text{HO}_2 + \text{H}_2\text{O}_2 = 2\text{CO}_2 + 2\text{HO}_2 + \text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{OH}$

综合得： $2\text{CO} = 2\text{CO}_2$  与O<sub>3</sub>无关

竞争反应HO<sub>2</sub> + O<sub>3</sub>为主，综合反应①④：

$\text{CO} + \text{OH} + \text{HO}_2 + \text{O}_3 = \text{HO}_2 + \text{CO}_2 + \text{OH} + 2\text{O}_2$

综合得： $\text{CO} + \text{O}_3 = \text{OH} + 2\text{O}_2$  一分子CO消耗一分子O<sub>3</sub>

**一号路径** 路径A=路径B 反应②速率=反应③速率，即： $k_2[\text{HO}_2][\text{NO}] = k_3[\text{HO}_2]^2$

清洁大气中： $[\text{HO}_2] = 1 \times 10^8 \text{ mole} \cdot \text{cm}^{-3}$      $k_2 = 8.3 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \cdot \text{mole}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

$k_3 = 5.6 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \cdot \text{mole}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

$[\text{NO}] = k_3[\text{HO}_2]/k_2 = 6.75 \times 10^7 \text{ mole} \cdot \text{cm}^{-3}$  (~3ppt)

**二号路径** 路径A=路径C 反应②速率=反应④速率，即： $k_2[\text{HO}_2][\text{NO}] = k_4[\text{HO}_2][\text{O}_3]$

清洁大气中： $[\text{O}_3] = 40 \text{ ppb}$      $k_2 = 8.3 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \cdot \text{mole}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

$k_4 = 2.0 \times 10^{-15} \text{ cm}^3 \cdot \text{mole}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

$[\text{NO}] = k_4[\text{O}_3]/k_2 \sim 10 \text{ ppt}$

**总体情况** NO > 3~10 ppt CO生成O<sub>3</sub>（源） NO < 3~10 ppt CO消耗O<sub>3</sub>（汇）

