

# 第八章 平流层化学

## 8.1 臭氧层

### 8.1.1 平流层和臭氧层

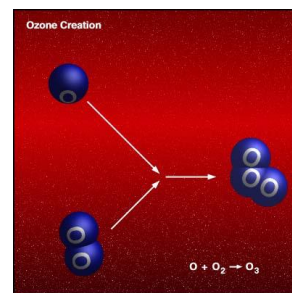
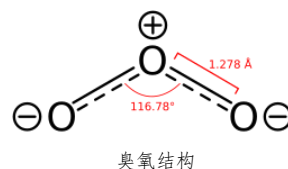
#### 8.1.1.1 平流层

**平流层** 从对流层顶到约 **55km** 的大气层即为平流层

**气温情况** 在 20~55km 间，**温度随高度升高而迅速升高**，到达平流层顶气温可上升到 270~290K。  
温度快速上升的原因：**1、臭氧对紫外线有强烈的吸收** **2、分子氧和原子氧生成臭氧时释放能量**

**性质** ① 该层空气稀薄，水分少，**很少发生天气现象** ② 该层大气含尘量低，**透明度高**

**污染情况** 由于平流层中**大气稳定**，故一旦污染物进入，将造成**长期滞留**的严重后果



#### 8.1.1.2 臭氧层

**生成方式** 大气层中的**氧分子**由于**吸收来自太阳的紫外线辐射**而被**分解成氧原子**，这些游离的氧原子迅速地与周围的**氧分子结合**而形成臭氧。

**大气臭氧层** 这些臭氧分子聚集起来并在离地球表面 **10-50km** 高度之间形成独特的层次，被称为大气臭氧层。  
**90%臭氧集中在这一层**。臭氧总质量约为  $30 \times 10^8 t$ ，只**占大气的百万分之几**。

如果把地球大气中所有臭氧集中在地球表面上，只形成约 **3mm** 厚的一层气体

**有益作用** **作为紫外线辐射的主要屏蔽**。当前存在长期下降趋势、春季南极臭氧层空洞的主要问题。

- ① **UV-A:** 320-400 nm **绝大部分可以到达地表**，对生物没有伤害作用。
- ② **UV-B:** 290-320 nm 对生物有伤害作用，臭氧可以**吸收绝大部分的 UV-B**，但仍有少量可以到达地表，会造成疾病、植物减产等。
- ③ **UV-C:** 200-290nm 波长最短能量最高的紫外辐射，几乎**完全可以被臭氧吸收**，该波段的紫外辐射对人类的伤害非常大。

### 8.1.2 臭氧在地球大气中的分布和变化

**总述** 一般用**臭氧总量**和**臭氧的垂直分布**的变化来描述大气臭氧的全球分布状况及其变化

#### 8.1.2.1 大气臭氧总量的分布

**总述** 大气中臭氧总量是指某地区**单位面积上空整层大气柱中所含的臭氧总量**。通常是用**厚度(厘米)**表示

**定义** 假设整层大气柱中所含的**全部臭氧集中起来形成一个纯臭氧层**，在标准状况下 (1atm, 15°C)，这个**纯臭氧层的厚度**即为**大气臭氧总量的单位**，其基本单位是**大气厘米**。

**单位:** **陶普生单位 (Du): 1 Du 相当于  $10^{-3}$  大气厘米。**

**分布情况**

- ① 大气臭氧的全球分布主要与地理位置和季节有关，**极大值在地球的两极地区，而极小值在赤道地区**。臭氧含量的**最大值一般出现在春季，而最低值出现在秋季**。但在低纬度地区，最大值和最小值有时分别出现在**夏季和冬季**。
- ② 在南半球，臭氧的**最大值出现在 9~11 月**（南半球的春季），极值中心并不在极区，而一般在南纬 50~60 度左右（臭氧空洞）；北半球，臭氧春季 **3~4 月** 最大值基本覆盖在极区上空。
- ③ 北极上空臭氧高值区一般出现在 3~4 月份，臭氧极大值可达 **440~450Du**，而在南极上空高值区通常出现在 11~12 月份，极大值一般为 **380~400Du**。

### 8.1.2.2 大气中臭氧随高度的变化

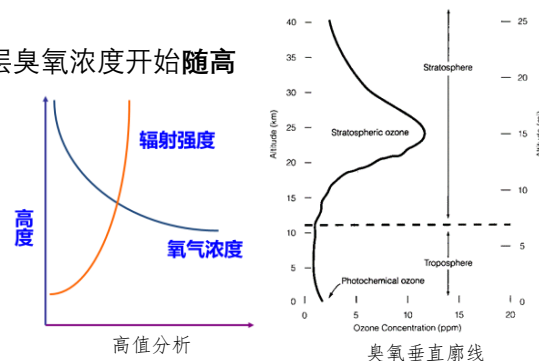
#### 总述

① 平均状态而言, 臭氧浓度随高度上升而下降, 进入平流层臭氧浓度开始随高度上升而增加, 然后又随高度上升而减小。

② 臭氧的最高值一般出现在 22~25km 范围内, 由臭氧生成(辐射强度、氧气浓度)和破坏的光化学平衡决定。

#### 高值分析

往上, 氧分子分解速度较大, 但大气密度小, 相应氧分子浓度低; 往下, 氧分子分解速率很小对流层中臭氧浓度也很低。



### 8.1.2.3 全球臭氧柱浓度分布情况

#### 赤道

臭氧总含量低, 极大值偏低, 极大值出现高度高, 垂直廓线结构简单。

#### 极区

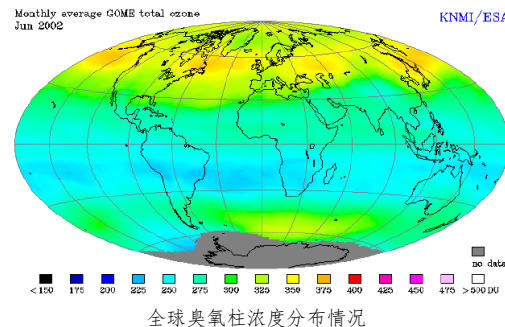
臭氧总含量高, 极大值也大, 极大值出现高度低, 直廓线一般呈多峰复杂结构。

#### 中纬度地区

上空臭氧高度分布一般介于两者之间。

#### 变化情况

大气中的臭氧浓度有明显季节变化和日变化, 但这种变化在低纬度地区表现得很弱, 而随纬度的增高, 这种变化幅度也越来越大。



### 8.1.2.4 臭氧时空变化的缘由

#### 影响因子

主要是由平流层光化学平衡和大气环流特征决定的。

#### 具体分析

① 由光化学过程在赤道地区【源地】上部平流层产生高浓度臭氧, 被大气的极向环流和大尺度混合过程输送到高纬度地区上空【堆积】。由于这种环流在冬、春季表现尤为强烈, 因此出现了高纬度地区上空冬、春季的高浓度臭氧层, 并形成臭氧分布的明显径向梯度。

② 同时, 由于极区的下沉气流使得高浓度臭氧层次出现的高度随纬度增加而下降。与此同时, 赤道地区的上升气流将臭氧浓度很低的低层大气补充到平流层, 使那里的臭氧浓度降低并将臭氧高值区抬升。

## 8.2 平流层的基本化学过程

### 8.2.1 Chapman 机制

#### 生成机制

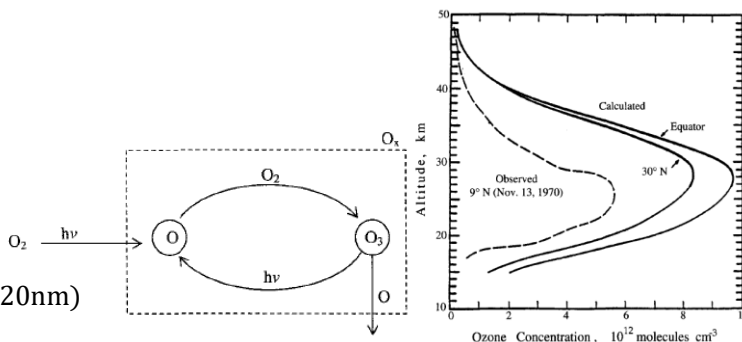
①  $O_2 + h\nu \rightarrow O + O$  ( $\lambda < 242\text{nm}$ )

②  $O + O_2 + M \rightarrow O_3 + M$

#### 清除机制

③  $O_3 + h\nu \rightarrow O + O_2$  ( $240\text{nm} < \lambda < 320\text{nm}$ )

④  $O + O_3 \rightarrow 2O_2$



反应 3 生成的 O 会很快与  $O_2$  反应继续生成  $O_3$ , 所以其实并未减少  $O_3$  真正的清除反应是反应 4

#### 理论偏差

基于 Chapman 纯氧循环机制模拟的臭氧浓度显著高于观测值 (右图)

大气中实际臭氧浓度比 Chapman 机制计算的值少 30%。因此, 一定存在其它清除臭氧的反应。

### 8.2.2 自由基催化循环

#### 催化反应

催化剂: 增加反应的速率但不改变总反应。

催化循环:  $Y + O_3 \rightarrow YO + O_2$   $YO + O \rightarrow Y + O_2$

总反应:  $O_3 + O \rightarrow 2O_2$

催化原子: H, OH, NO, Cl, Br 等

#### 8.2.2.1 OH 自由基催化循环

##### 反应式

$O_3 + h\nu \rightarrow O_2 + O(^1D)$

$O(^1D) + H_2O \rightarrow 2OH$

占比 90%

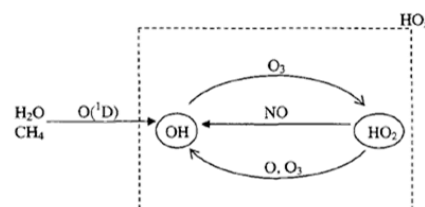
$O(^1D) + CH_4 \rightarrow OH + CH_3$

占比 10%

##### 高平流层

$OH + O_3 \rightarrow HO_2 + O_2$

$HO_2 + O \rightarrow OH + O_2$



**低平流层**  $\text{OH} + \text{O}_3 \rightarrow \text{HO}_2 + \text{O}_2$        $\text{HO}_2 + \text{O}_3 \rightarrow \text{OH} + 2\text{O}_2$   
**反应速率** 在 ~35km, HOx 循环大约是 **Chapman 反应的 0.5 倍**, 反应速率很低。

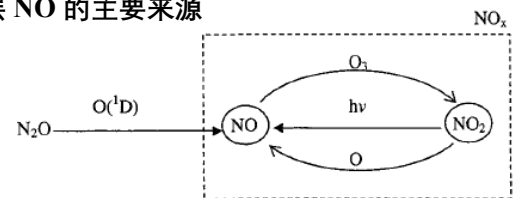
### 8.2.2.2 N 催化循环

**概述** 平流层的含氮物质(NO 和 NO<sub>2</sub>) 主要源自**对流层地表天然过程排放的 N<sub>2</sub>O**, **N<sub>2</sub>O 进入平流层后发生光解反应生成 NO**。

**反应式**  $\text{N}_2\text{O} + h\nu \rightarrow \text{N}_2 + \text{O}(^1\text{D})$       消耗 90% 的 N<sub>2</sub>O  
 $\text{N}_2\text{O} + \text{O}(^1\text{D}) \rightarrow \text{NO} + \text{NO}$       消耗 10% 的 N<sub>2</sub>O, 但是平流层 NO 的主要来源  
 $\text{N}_2\text{O} + \text{O}(^1\text{D}) \rightarrow \text{N}_2 + \text{O}_2$

**高平流层**  $\text{NO} + \text{O}_3 \rightarrow \text{NO}_2 + \text{O}_2$        $\text{NO}_2 + \text{O} \rightarrow \text{NO} + \text{O}_2$   
**低平流层**  $\text{NO} + \text{O}_3 \rightarrow \text{NO}_2 + \text{O}_2$        $\text{NO}_2 + \text{O}_3 \rightarrow \text{NO}_3 + \text{O}_2$   
 $\text{NO}_3 + h\nu \rightarrow \text{NO} + \text{O}_3$

**反应速率** NO<sub>x</sub> 循环大约是 **Chapman 反应的 5 倍**。



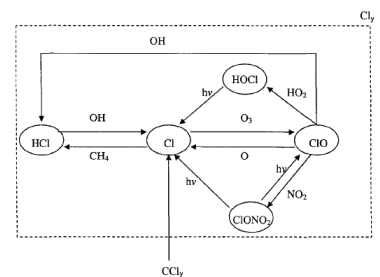
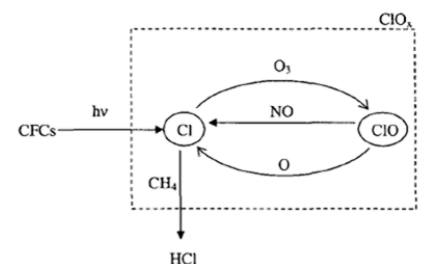
### 8.2.2.3 Cl 催化循环

**概述** **火山喷发**可以将含 Cl 化合物带入平流层, **海洋生物**产生的 CH<sub>3</sub>Cl 输送到平流层后**光解后可产生 Cl**。

$\text{CH}_3\text{Cl} + h\nu \rightarrow \text{Cl} + \text{CH}_3$   
**高平流层**  $\text{Cl} + \text{O}_3 \rightarrow \text{ClO} + \text{O}_2$        $\text{ClO} + \text{O} \rightarrow \text{Cl} + \text{O}_2$

At ~40km, ClO<sub>x</sub> cycle 1 is ~1 time the Chapman reaction!  
**低平流层** 在低平流层, O 的浓度较低, **ClO<sub>x</sub> 可与 HO<sub>x</sub> 耦合反应**, 对 O<sub>3</sub> 的清除十分重要

HO<sub>x</sub>/ClO<sub>x</sub> 循环:  $\text{Cl} + \text{O}_3 \rightarrow \text{ClO} + \text{O}_2$        $\text{OH} + \text{O}_3 \rightarrow \text{HO}_2 + \text{O}_2$   
 $\text{ClO} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{HOCl} + \text{O}_2$        $\text{HOCl} + h\nu \rightarrow \text{OH} + \text{Cl}$   
 总反应:  $\text{O}_3 + \text{O}_3 \rightarrow 3\text{O}_2$

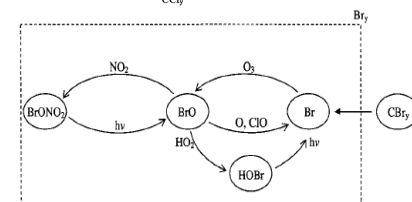


### 8.2.2.4 Br 催化循环

**总结** 平流层 Br 的重要来源是**海洋和土壤排放的 CH<sub>3</sub>Br**, 输送到平流层后光解后可产生 Br。Br 对臭氧的催化循环反应与 Cl 类似

**循环**  $\text{Br} + \text{O}_3 \rightarrow \text{BrO} + \text{O}_2$        $\text{BrO} + \text{O} \rightarrow \text{Br} + \text{O}_2$

**注意** **Br 与 HO<sub>x</sub>、NO<sub>x</sub> 和 ClO<sub>x</sub> 之间的耦合反应, 使 Br 成为几个循环中活性最强、最有效消耗臭氧的物种。**



## 8.2.3 平流层中的气相化学

### 8.2.3.1 平流层 Cl 和 Br 的来源

**背景** 火山喷发和海洋生物产生的 CH<sub>3</sub>Cl 贡献的 Cl 量很少, 不足以显著地消耗低平流层的臭氧。

**来源** Molina 和 Rowland 提出, 对流层**由人类活动排放的氟氯烃类化合物 (CFCs)** 可以被输送进入平流层, 并在平流层紫外辐射的作用下**光解产生 Cl (或 Br)**, 是平流层 O<sub>3</sub> 损耗的重要途径。

**氯氟烃** **CFCs**, 它是**烷烃或烯烃分子中至少有一个氢原子被氟原子代替**的化合物。含氯氟烃由碳、氢、氯及氟构成的卤烃化合物。

**哈龙** **Halon**, 是人工合成的含 Br 灭火剂的工业名称, 在对流层大气中非常稳定, 寿命很长。输送到平流层后会发生光解。

**氯氟烃寿命** 相对于气溶胶而言**寿命相当长**, 可达 50~300 年。注意: 烷烃分子中**尚有 H 未被完全取代**的氯氟烃, **寿命短得多** (数年)。

### 8.2.3.2 平流层中的气相化学

**主要物种族** **含氢、含氮、含氯 (溴)** 三大类化合物 (三大家族)

每个家族都含有三个基本类型: **源分子、自由基和储库 (汇) 分子**

**源分子** 由地表活动或人为活动排放出来在**对流层寿命较长**的物质。在对流层相对寿命较长, 进入平流层后, **发生解离, 产生自由基**。H<sub>2</sub>O, N<sub>2</sub>O, CH<sub>4</sub>/CFCs。



**活性基** 自由基 源分子在平流层阳光下或与其他物质作用而产生的**活性中间体**，是平流层反应的催化剂由源分子产生的中间体，寿命短，引发反应。  $\text{HO}_x$  ( $\text{OH}, \text{HO}_2$ ),  $\text{NO}_x$  ( $\text{NO}, \text{NO}_2$ ),  $\text{ClO}_x$  ( $\text{Cl}, \text{ClO}$ )

**储库分子** 自由基与其他物质结合二次生成的物质，起到降低自由基浓度而减弱活性物种对臭氧的破坏作用。活性基与其它物种分子结合，生成稳定的长寿命分子，使链反应中止。 $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{ClONO}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}_5$

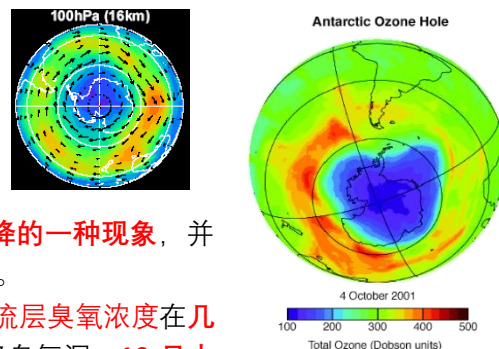
## 8.3 南极臭氧洞及其非均相反应

### 8.3.1 南极臭氧洞

**定义** 南极臭氧洞是指南极地区上空大气臭氧含量**季节性大幅下降的一种现象**，并非真正出现了洞。臭氧**下降至 200Du 以下的区域为臭氧洞**。

**观测事实** ① 自 **20 世纪 70 年代末**以来，每年的**9-10 月份**，**南极平流层臭氧浓度在几个星期的时间内迅速地降低 50%以上**，这种现象称之为**南极臭氧洞**。**10 月中下旬**以后，臭氧洞逐渐消失，到**12 月臭氧浓度恢复正常**。

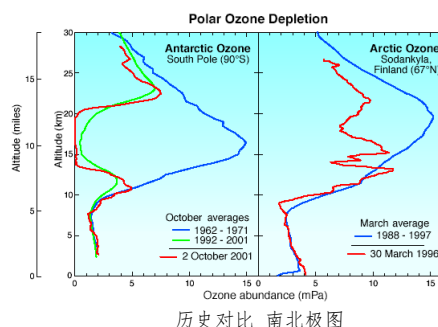
② 北极的比南极的不明显，南极的非常明显。



### 8.3.2 形成原因

#### 8.3.2.1 南极极区涡流（物理原因）

**极区涡流** 冬季和初春时，强的南极涡旋时臭氧洞形成的重要条件，**风速巨大的绕极急流阻挡了极圈和中低纬度之间的物质交换**，含高浓度臭氧的空气无法进入极圈内（臭氧的源在热带地区），这样**极圈内的臭氧被严重地反应掉**。极区涡旋与温度密切相关。



到 10 月中下旬，**极圈内已变得很暖**，急流减速，极涡崩溃，**新鲜臭氧进入极圈内，臭氧洞消失**。

#### 8.3.2.2 非均相化学机理：极地平流层云理论（PSC）

**问题引入** ① 为何南极臭氧洞出现在早春（9-10 月），而非冬季？

② 臭氧大量损耗发生在低平流层，那里  $\text{NO}_x$  和  $\text{CH}_4$  浓度相对较高，进入低平流层  $\text{Cl}_x$  很易生成储库分子而终止催化循环，什么机理才能释放他们的活性，使消耗  $\text{O}_3$ ？

**非均相反应** 由气相反应转而提出非均相反应机理

**极低平流层云** 虽然平流层相对湿度小，但严寒天气下仍能形成冰晶云，即**极地平流层云**，主要由气相  $\text{H}_2\text{SO}_4$  成核作用形成；其云滴主要是由硝酸和水组成的，可能是三水硝酸的晶体。**提供了反应的表面**。

**反应过程** ① 当 PSCs 生成时，**氯原子的临时储库分子**（如  $\text{ClONO}_2$  和  $\text{HCl}$ ）可以在晶体表面发生非均相分解，**释放活性氯**（ $\text{Cl}_2$  和  $\text{HOCl}$ ），**可在黑暗中进行**。（冬季南极高夜，无法光解并消耗臭氧）

② **早春来临**， $\text{HOCl}$ ， $\text{Cl}_2$  在近紫外光作用下，释放出氯，导致大面积臭氧损耗。

③ 非均相催化大约**持续到 10 月底至 11 月初**，气温回升后极地涡旋被破坏，中纬度空气补充到南极。

#### 8.3.2.3 总结过程

**形成条件** ① **温度低于 195K**，冰晶成分的**极地平流云（PSC）**形成**为非均相化学反应提供固体表面**。

② **太阳紫外辐射**使得  $\text{Cl}$  从 CFCs 中分离出来。

以上这 2 个条件决定了南极臭氧洞只出现在 9-10 月份，因为在这个时段南极刚度过极夜期，南极平流层温度低，而阳光又回到南极造成 CFCs 的光解。

③ **强的极地涡旋**（绕南极的西风急流）阻止了含有高浓度臭氧空气进入极圈内，在没有臭氧补充的情况下，化学反应导致极圈内臭氧含量急剧减少，形成臭氧洞。

**北极异常** ① **北极平流层冬季温度相对较高且不稳定**：难以形成南极那样大规模、持续性的极地平流层云，限制了非均相化学反应的效率。

② **北极极地涡旋较弱且不稳定**：隔离效应差，容易提前崩溃，使得外部富含臭氧的空气能够更早、更容易地进入极区进行混合和补充，限制了臭氧的净损耗。

③ 北极圈内的温度相对较暖，通常高于 195K，PSC 不易形成，极地涡旋也容易破碎，臭氧损耗虽然严重，但还没有达到“臭氧洞”的程度。所以，我们通常只说北极臭氧损耗，而不说北极臭氧洞。