

极地平流层云上的非均相化学反应

李益民 王振亚 李海洋*

(中国科学院安徽光学精密机械研究所环境光谱学研究实验室 合肥 230031)

摘 要 特殊的环境和气候状况,造成了南极冬季的“极地旋涡”,极地旋涡内的持续低温,有利于形成极地平流层云(PSCs)。实验室模拟研究、现场测量表明发生在极地平流层云上的非均相化学反应对南极臭氧洞的形成起到非常关键的作用,这一反应的发生可以使得原本比较惰性的储库分子 ClONO_2 和 HCl 转变成可光解产生 Cl 的化合物 Cl_2 和 HOCl ,同时反应产物之一 HNO_3 可与 PSCs 结合,使 NO_x 从气相中移去,这会更有利于该非均相反应的进行。此外活性氯的产生,强化了 $\text{ClO}-\text{ClOOCl}$ 和 $\text{ClO}-\text{BrO}$ 催化循环圈的进行,从而促使了南极臭氧洞的生成。

关键词 南极臭氧洞 极地平流层云 非均相化学

Heterogeneous Chemistry on Polar Stratospheric Clouds

Li Yimin, Wang Zhenya, Li Haiyang*

(Laboratory of Environment Spectroscopy, Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031)

Abstract The Polar vortex during the winter was caused by the special environment and climate in the antarctic, and the durative low temperture within the polar vortex leads to the formation of polar stratospheric clouds (PSCs). Laboratory experimental studies, and field observations have shown that heterogeneous chemistry on polar stratospheric clouds plays a critical role in the formation of Antarctic ozone hole. The heterogeneous chemical reactions can transform the inert reservoir compounds ClONO_2 and HCl to active chlorine species (Cl_2 and HOCl), and remove nitric oxides from the gas phase by formation of nitric acid into the PSCs. The catalytic cycles of $\text{ClO}-\text{ClOOCl}$ and co-reaction of $\text{ClO}-\text{BrO}$ will be enhanced by the release of Cl atoms, and which will promote the formation of Antarctic ozone hole.

Key words Antarctic ozone hole, Polar stratospheric clouds, Heterogeneous chemistry

自从 1985 年英国科学家首先在南极发现臭氧洞以来,这些年的科学观察表明南极上空的臭氧洞还在不断扩大。另据世界各地的地面站和人造卫星的观察显示,全球除了热带地区之外的大部分区域,平流层的臭氧都有稀释化的倾向。臭氧的大量减少将会使到达地表的有害紫外线 UV-B(280~320nm)大量增加,而这种紫外线会损害生物体中的 DNA,增加皮肤癌、白内障的患病几率,还会对农作物及海洋生物造成严重影响。因此大气平流层臭氧耗损已成为当今人们最关注的全球性问题之一。

经 Crutzen、Molina 和 Rowland 及其他科学家研究证实,促使平流层臭氧耗损的主要物质是能产生 Cl 和 ClO 的氯氟烃(CFCs)、产生 Br 和 BrO 的哈龙类化合物(Halons)^[1,2],此外超音速

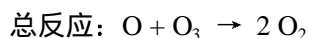
李益民 男,43岁,博士生,副教授,主要从事环境化学方面的研究工作。*联系人

国家自然科学基金资助项目(20073042)

2002-06-03 收稿,2002-10-14 修回

飞机等排放出的 NO_x 也会造成臭氧的减少, 这些物质中尤以 CFCs 影响最大。

CFCs 的化学性质非常稳定, 不易在对流层中分解, 但由于对流层顶的高度会随纬度不同而有所变化, 在纬度 30° 左右的副热带地区, 出现了对流层顶的不连续现象, 即产生了“对流层缺口”, 在这个缺口处, 上下层空气混合非常激烈, 因此 CFCs 等物质就会趁机进入平流层。CFCs 扩散到臭氧层后, 在太阳紫外线的照射下也会分解产生 Cl, 离解产生的 Cl 可参予下列反应, 形成了 Cl—ClO 催化循环圈^[3,4]:



据估计每产生一个 Cl, 几个月内便可使约 10 万个臭氧分子消失。在(1)中产生的 ClO 可与平流层中的 NO_x 发生:



即使在平流层这样的低温下, 这一反应的速度也非常快, 由于生成的 ClONO_2 性质相当稳定, 只有波长短于 250nm 的光才能使它发生离解, 但这种波长的光几乎都被平流层上部的臭氧所吸收, 因此平流层中 99% 的 Cl 都被贮存在这一稳定分子中, 所以 ClONO_2 被称为 Cl 的储库分子。

此外平流层中的痕量气体 CH_4 也能与 Cl 发生下列反应:



生成更稳定、更难离解的 HCl, 因此 HCl 是 Cl 的另一个储库分子。

既然平流层中 Cl 几乎都被转化成不能破坏臭氧的储库分子(ClONO_2 和 HCl), 那么为什么会形成臭氧洞? CFCs 的排放主要来自北半球, 所以它在北半球大气中的浓度明显高于南半球, 而最大的臭氧洞却偏偏会出现在南极而不是在其他地方, 且时间又多在初春? 显然这与南极特殊的环境和气候状况密切相关。本文将重点介绍极地平流层云、平流层云表面上发生的非均相化学反应以及它们在南极臭氧洞形成过程中所起的作用, 此外还将对研究现状作简单介绍。

1 极地旋涡和极地平流层云

与对流层相比, 平流层寒冷、干燥且基本无云, 其水蒸气浓度和臭氧的浓度同为 mg/L 量级。在平流层平时只有一层很薄的气溶胶, 它主要由直径约为 $0.1\mu\text{m}$ 的超冷液态硫酸气溶胶($\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{SO}_4$)组成, 并可作为极地平流层云中粒子的凝聚核。进入平流层中的硫酸气溶胶, 主要是由地球表面散发到平流层中的羰基硫(OCS)经光氧化作用逐步转化形成的^[3], 还有一部分来自于火山喷发。而煤燃烧产生的 SO_2 大部分在对流层中被氧化, 并且以酸雨的形式降到地面上。

在南极黑暗酷冷的冬季, 南极州的山地会使得冷却下沉的空气运动受阻、环流停止而就地旋转, 所以在较大范围内, 会产生强烈的冷气团环流所造成的涡流, 即“极地旋涡”。由于“极地旋涡”的冷气团风速强劲, 使得旋涡内的空气与其周围的空气完全隔绝, 低纬度地区吹来的温暖空气无法进入旋涡内, 所以旋涡内部会保持非常低的温度, 当旋涡内的空气温度低于 195K 左右时, 就会形成由硫酸气溶胶、三水硝酸与水的冰晶粒子等成分特殊的固体粒子和液体粒子等组成的极地平流层云(PSCs), 它存在于高度为 15~25km 之间的平流层中。根据粒子的化学

组成与物理性质, 可以把 PSCs 分为 I 型和 II 型两类^[5,6], 见表 1。

表 1 PSCs 的类型和性质
Tab.1 The types and properties of the PSCs

	类型		
	I a	I b	II
形成温度/K	188~195	188~195	≤188
主要组成	三水硝酸($\text{HNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)	超冷三元液体($\text{H}_2\text{O}/\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$)	冰晶(H_2O)
相	晶体	液体	晶体
粒子直径/ μm	1	1	10~100

因为在极地平流层云中, 三水硝酸是热力学上最稳定的一种物质, 所以三水硝酸在 PSCs 中最普遍, 且在一系列平流层臭氧耗损的化学反应中所起的作用也最大。由于南极气温比北极低, 所以在南极 PSCs 更为常见, 且持续时间也更长。

2 极地平流层云上的非均相化学反应

1986 年, 美国海洋及大气总署高层大气实验室的 Solomon^[7]和哈佛大学的 McElroy 等^[8]提出由于 PSCs 的存在, 可以使储库分子 ClONO_2 、 HCl 反应释放出活性氯(Cl_2 和 HOCl), 这些活性氯能在太阳光作用下催化臭氧的损耗, 其主要反应为:



其中式(5)是一个最重要的反应, 因为它能同时消除氯的两个储库分子。Molina 等^[3]的研究也表明, 上述反应在气相中的速度非常慢, 但当有 PSCs 粒子存在时, HCl 会首先被吸附和吸收到粒子表层, 并与气相 ClONO_2 分子发生碰撞导致活性氯(Cl_2 和 HOCl)的释放。 HCl 的吸附和吸收对这一多相反应的有效进行起着决定性的作用, 低温和相对高的湿度有助于 HCl 的吸附和吸收, 所以极地旋涡的形成非常有助于反应的进行。此外由于 PSCs 能与反应所产生的硝酸相结合, 使气相氮氧化物从极地平流层中被移走, 阻止了 ClO 与 NO_2 作用形成稳定的 ClONO_2 , 从而可大大促进上述非均相反应的进行, 这一过程被称为消除氮或消除硝酸作用。

发生在极地平流层云上的非均相反应, 其作用机理和反应速度与 PSCs 粒子的组成及物理性质密切相关, 此外还与平流层上的温度、湿度等因素有关。按照平流层中基质粒子的状态, 可把非均相化学反应表示为^[5]:

液体粒子 $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$ 或 $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$ 上:



固体粒子冰晶或三水硝酸上:



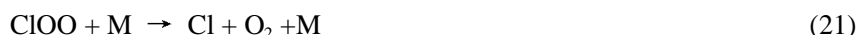
随着南极春季的来临(九月下旬),阳光照射到 PSCs 上,冰晶融化,在非均相反应中产生的活性氯(Cl_2 、 HOCl),在太阳光的紫外线照射下发生光解,释放出对平流层中的臭氧具有重大破坏作用、化学活性很强的氯原子,于是在南极上空就形成了季节性的“臭氧洞”。由于北极没有高山,仅有一片海洋和冰帽,不可能形成大范围的“极地涡旋”,所以北极极地平流层云内的温度不如南极低,低温持续时间也不如南极长,因此臭氧层的破坏就远不如南极严重。

3 极地平流层中的臭氧耗损机理

如上所述,在 PSCs 上发生非均相反应的同时,由于移走了气相中的 NO_x ,此外还由于在 PSCs 中 O 原子的浓度很低,使得式(1)、(2)组成的 Cl-CIO 的催化循环圈不能有效进行。这两个因素都使得 Cl 与 O_3 反应生成的 CIO 逐渐增多,而 CIO 又能自行结合形成二聚物 ClOOCl 。因为南极地区低温持续时间长,所以 CIO 和 ClOOCl 能够大量形成并积聚在平流层的下部,根据平流层云粒子的物理和化学特性,科学家提出:在极地平流层中对臭氧耗损起主要作用的应是与 CIO- ClOOCl 有关的催化循环圈^[9]。有人估计极地臭氧损失的 75%左右是由这个循环圈造成的^[10]。



此外在极地平流层臭氧耗损过程中,BrO 与 CIO 之间可发生重要的化学反应^[8]。这种交互反应能把氯和溴的催化循环圈联系起来,形成了另外一个对臭氧有较大破坏作用的 BrO-CIO 催化循环圈,其主要反应为:



平流层下部 20%左右的臭氧耗损是由这一循环圈造成的^[10]。该催化循环圈还表明:当平流层中的氯原子的浓度降低时,CIO 的浓度随之降低,BrO 和 CIO 的交互反应也随之减弱。由于式(15)的反应速度会随温度的下降而加快,所以再次表明南极冬季极地上的极端低温对南极臭氧洞的形成过程起着非常重要的作用^[11]。Honninger 等^[12]用差分光学吸收光谱研究了 BrO 自由基的垂直分布,进一步证实了 BrO 自由基与臭氧损耗有关。

从以上讨论可知,臭氧耗损主要是由 CFCs 和哈龙类物质的人为排放引起的。最近的一些研究表明^[13]随着 1987 年在蒙特利尔签订的《关于控制排放消耗臭氧层物质的蒙特利尔协议书》的生效,近年来 CFCs 和哈龙类物质的排放量已在逐渐减少,臭氧层的破坏已得到了部分的抑制。然而温室气体排放量的增加,也会造成南极上空臭氧的损耗,其原因是温室气体增多虽会使得对流层气温上升,但却会造成平流层气温的下降,这会导致极地平流层上生成更多三水硝酸的冰晶粒子,与臭氧耗损有关的非均相反应也会更加有效地进行^[14]。所以温室气体在未来臭

氧损耗中将会扮演非常重要的角色。

4 极地平流层云和非均相化学的实验室研究和现场观察

PSCs 和非均相化学研究对搞清臭氧耗损机制关系极为重大, 其研究包括平流层云成分、物理性质和化学组成的现场测量, 发生在 PSCs 上非均相化学反应的实验室模拟研究, 以及两者相结合的研究。

4.1 PSCs 的现场测量

现场测量包括地基测量、机载测量和星载测量等, 所用仪器主要为测量臭氧损失和平流层化学成分的红外傅立叶变换光谱仪(FTIR)、差分吸收光谱仪等。

地基测量主要采用脉冲激光雷达测量方法, 它非常适应于不同垂直高度上臭氧、粒子组分、温度等的测量。当发射光为偏振光时, 根据散射光的退偏振测量可以证明组成 PSCs 的是液体粒子还是固体粒子^[15]。最近 Fierli 等^[16]报道采用 Rayleigh/Mie/Raman(R/M/R)雷达观测到北极上空 PSCs 的垂直分布和 PSCs 的三种类型。

机载测量可以分为航空飞机测量和航空气球测量两种。航空飞机测量可为科学家们提供许多重要的第一手资料, 如 Anderson 等在 1987 年利用装在 NASA 的 ER-2 飞机上光谱仪, 从大气中提取流动样品, 快速地测量南极平流层中 O_3 、ClO 和 NO_x 等分子和自由基的浓度, ER-2 飞机在南极旋涡边界内外往返穿梭, 得到了南极旋涡边界内外 ClO 和 O_3 浓度之间的关系: ClO 的浓度越高, 臭氧浓度就越低, 反之亦然^[17]。这一测量结果直接证实了臭氧洞的形成是 CFCs 等人为物质所排放造成的, 这也为蒙特利尔协议书的签订提供了有力的证据。

在人造卫星上, 可以根据各种不同物质或分子的特征光谱用光谱方法对极地平流层云的各种成分进行识别和研究。虽然这种工作起步较晚, 但最近几年这方面的研究报道日趋增多。Zafra 等^[18]利用安装在高层大气研究卫星(UARS)上的平流层红外监测仪(LIMS)对极地冬季中上层平流层中 HNO_3 的形成情况进行了研究。

4.2 极地平流层非均相化学的实验室研究

PSCs 非均相化学是和 PSCs 的研究联系在一起的, 对它进行实验室研究需要具备如下条件: (1)创造与极地旋涡相似的环境和温度条件; (2)在实验室内合成出 PSCs 上存在的重要的分子和自由基; (3)建造一套低温流动反应室; (4)配以光谱仪和质谱仪等监测仪器; (5)在许可的条件下, 建立相应的理论模型, 进行模拟计算和分析。

1987 年, Molina 等模拟 PSCs 条件, 利用快速流动反应管、FT-IR 光谱仪通过硝基氯与氯化氢或水的反应研究了活性氯的产生和释放^[19]。1990 年, Moore 等用快速流动的反应池和差分泵浦的质谱系统, 模拟研究了在三水硝酸表面上发生的 $ClONO_2 + HCl \rightarrow Cl_2 + HNO_3$ 非均相化学反应, 得到了 $ClONO_2$ 和 Cl_2 量随时间变化及反应速度与 HCl 含量之间的关系^[20]。1992 年, Abbatt 等在 202K 条件下, 在三水硝酸表面上, 研究了硝基氯和氯化氢或与水的非均相反应, 他们利用共轴的低压流动管和质谱仪开展此项实验研究^[21]。1996 年, Hanson 等利用柱形流动反应室和化学电离质谱仪在极地平流层条件下, 在亚微米硫酸气溶胶上面研究了 $BrONO_2 + H_2O \rightarrow HOBr + HNO_3$ 的反应。得出当硫酸的含量 $\leq 70(\text{wt}\%)$, 气溶胶粒子直径为 $0.1\mu\text{m}$ 时, 上述反应是非常有效的^[22]。1998 年, Hanson 利用可以转动的湿壁流动反应池和化学电离质谱技

术, 在 200~270K 范围内, 在硫酸或硝酸/硫酸/水混合物中, 研究了 $\text{ClONO}_2 + \text{HCl}$ 以及 $\text{ClONO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ 的反应, 并且从溶解度、扩散度、物质所处的状态以及表面反应几个角度来解释它们^[23]。

5 结束语

从前面的介绍可以看出, 南极臭氧洞的形成主要是由:

(1)特殊的环境和气候状况, 造成了南极冬季的“极地旋涡”, 极地旋涡内的持续低温, 有利于形成极地平流层云(PSCs)。

(2)在极地平流层云表面可以使原本惰性的 ClONO_2 和 HCl 发生非均相反应, 并放出活性氯(Cl_2 和 HOCl), 此外由于产生的 HNO_3 能与 PSCs 结合, 而使 NO_x 从气相移走, 这会更有利于该非均相反应的发生。

(3)当南极春季来临时, 光照产生活性 Cl , 导致了 ClO-ClOOCl 和 ClO-BrO 催化循环圈的进行, 从而促使南极臭氧洞的形成。

参考文献

- [1] 王振亚, 李海洋, 周士康. 科学通报. 2001, 46(8):619~625.
- [2] 林永达, 陈庆云. 化学进展. 1998, 10(2): 228~235.
- [3] M J Molina. Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 1996, 35: 1778~1785.
- [4] F S Rowland. Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 1996, 35: 1786~1798.
- [5] L E Cymbalisty, H E Scott, J J Sloan. Physics in Canada. September/October, 1999: 293~302.
- [6] M A Zondlo, P K Hudson, A J Prenni et al. Annu. Rev. Phys. Chem., 2000: 473~499.
- [7] S Solomon, R R Garcia, F S Rowland et al. Nature, 1986, 321: 755~758.
- [8] M B McElroy, R J Salawitch, S C Wofsy et al. Nature, 1986, 321: 759~762.
- [9] L T Molina, M J Molina. J. Phys. Chem., 1987, 91: 433~436.
- [10] J S Zhang, Y T Lee. J. Phys. Chem., 1997, 101: 6485~6495.
- [11] G Marston. Annu. Rep. Prog. Chem. Sect., 1999, 95: 235~276.
- [12] G Honninger, U Platt. Atoms. Environ., 2002, 36(15-16): 2481~2489.
- [13] R A Kerr. Science, 2002, 297(6687): 1623~1625.
- [14] M Dameris, V Grewe, R Hein et al. Geophys. Res. Lett., 1998, 25(19): 3579~3582.
- [15] K S Carslaw, B P Luo, S L Clegg et al. Geophys. Res. Lett., 1994, 21: 2479~2482.
- [16] F Fierli, A Hauchecorne, B Knudsen. J. Geophys. Res-Atoms, 2001, 106(D20): 24127~24141.
- [17] J G Anderson, D W Toohy, W H Brune. Science, 1991, 251: 39~46.
- [18] R De Zafra, S P Symshlyaev. J. Geophys. Res., 2001, 106(D19): 23115~23125.
- [19] M J Molina, T L Tso, L T Molina et al. Science, 1987, 238: 1253~1257.
- [20] S B Moore, L F Keyser, M T Leu et al. Nature, 1990, 345: 333~334.
- [21] J P D Abbatt, M J Molina. J. Phys. Chem., 1992, 96: 7694~7679.
- [22] D R Hanson, A R Ravishankara, R Lovejoy. J. Geophys. Res., 1996, 101(D4): 9603~9609.
- [23] D R Hanson. J. Phys. Chem., 1998, 102: 4794~4807.