

闫建军, 金莲姬, 王革丽. 2012. 平流层臭氧非线性响应的机理研究 [J]. 气候与环境研究, 17 (5): 639–645, doi: 10.3878/j.issn.1006-9585.2012.11047.
Yan Jianjun, Jin Lianji, Wang Geli. 2012. A Study of the mechanism of nonlinear responses in stratospheric ozone [J]. Climatic and Environmental Research (in Chinese), 17 (5): 639–645.

平流层臭氧非线性响应的机理研究

闫建军^{1,2} 金莲姬¹ 王革丽²

1 南京信息工程大学大气物理学院, 南京 210044

2 中国科学院大气物理研究所中层大气与全球环境探测实验室, 北京 100029

摘要 完善了王革丽和杨培才 (2007) 建立的平流层下部臭氧异相光化学反应箱式模式, 在原有模式基础上加入溴族, 研究了平流层下部臭氧对硫酸气溶胶表面浓度与氯化物、溴化物以及氮氧化物的排放强度变化的非线性响应, 理解平流层臭氧对人类活动的依赖性。结果表明, 当氯化物排放强度偏离当前水平时, 气溶胶可以通过与溴化物、氯化物、氮氧化物之间的相互作用, 干预光化系统的非线性行为, 改变系统在参数空间中的拓扑结构。

关键词 平流层臭氧 异相化学 突变 周期解

文章编号 1006-9585 (2012) 05-0639-07

中图分类号 P461.8

文献标识码 A

doi: 10.3878/j.issn.1006-9585.2012.11047

A Study of the Mechanism of Nonlinear Responses in Stratospheric Ozone

YAN Jianjun^{1,2}, JIN Lianji¹, and WANG Geli²

1 School of Atmospheric Physics, Nanjing University of Information Science and Technology, Nanjing 210044

2 Key Laboratory of Middle Atmosphere and Global Environment Observation, Institute of Atmospheric Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100029

Abstract Bromide was considered to improve the box-model of lower stratospheric ozone heterogeneous photochemical reactions established by Wang and Yang (2007). To obtain further understand of the relationship of stratospheric ozone levels and human activities, the authors investigate the nonlinear response of the lower stratospheric ozone toward the changes in emission intensity of sulfuric acid aerosol, chloride, oxynitride, and bromide. On the basis of the analysis, the authors conclude that when the chloride emission intensity deviates from standard levels, the mutual interaction between aerosol and chloride, oxynitride, and bromide can affect the photochemical system nonlinear response and change the topological structure of parameter space.

Key words stratospheric ozone, heterogeneous chemistry, mutation, periodic solution

1 引言

平流层臭氧是地气系统与太阳辐射共同作用的结

果, 它的正常存在使得绝大部分的太阳高能粒子射线被截留在对流层以外, 从而保护了地球生物正常的生存繁衍。然而南极臭氧洞的发现, 引起了全世界对平流层臭氧的高度关注 (IPCC, 1990, 1996, 2001; Chris-

收稿日期 2011-03-28收到, 2012-05-22收到修定稿

资助项目 国家重点基础研究计划项目2010CB428604, 国家自然科学基金项目41075061

作者简介 闫建军, 男, 1985年出生, 硕士研究生, 主要从事中层大气非线性动力学、化学研究。E-mail: jianjun7533204@163.com

通讯作者 金莲姬, E-mail: jlj@nuist.edu.cn

tensen et al., 2007)。

已有的研究表明，在影响平流层臭氧的诸多因素中，人类活动排放及强烈的火山喷发的污染物等对平流层臭氧的变化起很大作用。例如 20 世纪 70 年代初，Crutzen (1996) 和 Johnston (1971) 就分别提出了氮氧化物分解臭氧催化机理。随后 Molina and Rowland (1974) 和 Rowland and Molina (1975) 又提出，被广泛用作冷冻剂和喷雾剂的氟利昂等在平流层中被光解产生含氯的自由基能导致臭氧的损耗。Crutzen (1996) 在研究南极臭氧洞的过程中发现，在气溶胶表面发生的非均相化学反应对臭氧层的损耗也起着不可忽视的作用。但这些研究发现的结果都是臭氧浓度所经历的缓慢变化过程，Yang and Brasseur (2001) 通过臭氧均相光化学反应箱式模式，研究了 25 km 高度处氮氧化物和氯化物对平流层臭氧的影响情况后，发现在 25 km 处，当氮氧化物排放强度增加到当前态的 2~2.5 倍时，系统就会出现突变。突变即指整个系统中的成分比例完全重新分布，其中臭氧浓度将会下降 1~2 个数量级。而氯化物排放强度增加需要增长到当前态的 10 倍时，光化学系统出现突变。王革丽和杨培才 (2007) 建立了一个表征平流层下部的臭氧异相光化学反应箱式模式，研究了臭氧对于火山灰气溶胶、氮氧化物及氯化物的响应情况，发现在氯化物和氮氧化物排放保持当前状态下时，就气溶胶而言，它并不是影响臭氧光化学系统的重要因子，然而当它与奇氯 Cl_x 或奇氮 NO_x 的外源共同影响系统时，通过复杂的非线性光化学过程，使系统的行为发生重大变化，可以看到在某些确定的参数范围内，系统存在多平衡态解。另外，陈辉 (1998) 对北半球中纬度地区 8 个观测质量较好的臭氧地面站的近 30 年地面遥感逆转资料进行标准处理后发现，平流层臭氧总的长期演变趋势较为平坦，但是 80 年代初和 90 年代初 36 km 以上的平流层臭氧曾出现突降现象，并且在其长期演变过程中，可以看到准 11 年的周期。

然而，上述研究中并没有考虑溴化物的影响。我们知道溴化物是在对流层广泛存在并使用的物质，被输送到平流层后也会影响平流层臭氧 (Fisher et al., 1994)。它主要的源分子是甲基溴和哈龙。甲基溴的来源有自然源和人为源两种。海洋和土壤是其主要的自然源，工农业中广泛使用甲基溴作为熏蒸剂，在含铅汽油的尾气中也含有大量的甲基

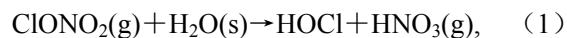
溴。哈龙是人工合成的含溴灭火剂的工业名称，且种类繁多。它在对流层并不造成污染，非常稳定，但是当被输送到平流层以后，会像氯化物一样光解出自由基 (Br, BrO)，对平流层臭氧起到催化破坏作用 (Weinberg et al., 1994)。此外，溴化物不仅会催化破坏臭氧，还会和其他物种 (氮族、氯族、氢族) 发生反应。其中既有相互促进破坏臭氧作用的反应，也有相互减弱的反应。南极地区臭氧的减少至少有 2% 是溴的作用所致，而且溴对北半球臭氧的破坏可能更加严重，所以溴化物的作用不可低估 (WMO, 2007)。目前中层大气模式在模拟平流层大气方面已经取得了很大进展 (田文寿等, 2009)，但是利用复杂的多维模式并不利于揭示单因素造成的影响，尤其是在做长年积分方面，箱式模式有其独到的优点。因此，本文利用包含溴族的平流层下部臭氧异相光化学反应箱式模式，考虑在当前条件发生改变时 (比如氟氯溴和氮氧化物的排放强度以及火山活动的大规模改变等)，大气臭氧系统可能出现的结构上的变化，其结果对于我们认识臭氧系统的非线性行为，及其可能的潜在发展趋势都是有意义的。

2 模式介绍

本文考虑溴族的贡献，在大约 18 km 高度上建立一个表征春分时中纬度地区 (40°N) 的异相臭氧光化学箱式模式。所建立的光化系统包含 6 个化学族：氧族 [$\text{O}_3, \text{O} (3p), \text{O} (1D), \text{O}_2$]、氢族 ($\text{OH}, \text{H}_2\text{O}$)、氮族 ($\text{NO}, \text{NO}_2, \text{NO}_3, \text{N}_2\text{O}_5, \text{HNO}_3, \text{HNO}_4$)、氯族 ($\text{Cl}, \text{ClO}, \text{ClO}_2, \text{Cl}_2\text{O}_2, \text{HCl}, \text{HOCl}, \text{ClONO}_2$)、溴族 ($\text{Br}, \text{BrO}, \text{HBr}, \text{BrONO}_2$)、碳族 (CH_4, CO)。由于 O_2 和 H_2O 在平流层中的光化学寿命非常长，它们的浓度被取为常数值， $\text{O} (3p)、\text{O} (1D)$ 不考虑光解率的日变化。这样，在我们建立的光化系统中，包括 27 种物质、24 个变量。

模式中包含的光化学和热化学反应及各自的反应速率如表 1 和表 2 所示。

另外，模式还包括 3 个重要的异相化学反应：



其化学反应常数计算公式为

$$k = \gamma_i (8k_b T / \pi M)^{1/2} A / 4, \quad (4)$$

表1 模式中使用的光化学反应
Table 1 Photochemical reactions used in the heterogeneous model

序号	化学反应	反应速率	序号	化学反应	反应速率
1	O ₂ +hv→O+O	0.43×10 ⁻¹³	11	HO ₂ NO ₂ +hv→HO ₂ +NO ₂	0.18×10 ⁻⁰⁵
2	O ₃ +hv→O ₂ +O(1D)	0.25×10 ⁻⁰⁴	12	ClONO ₂ +hv→ClO+NO ₂	0.54×10 ⁻⁰⁵
3	O ₃ +hv→O ₂ +O	0.56×10 ⁻⁰³	13	ClONO ₂ +hv→Cl+NO ₃	0.48×10 ⁻⁰⁴
4	H ₂ O+hv→H+OH	0.32×10 ⁻¹⁵	14	HOCl+hv→OH+Cl	0.35×10 ⁻⁰³
5	H ₂ O ₂ +hv→2OH	0.82×10 ⁻⁰⁵	15	ClO ₂ +hv→O+ClO	0.12×10 ⁺⁰⁰
6	NO ₂ +hv→NO+O	0.13×10 ⁻⁰¹	16	Cl ₂ O ₂ +hv→2Cl+O ₂	0.20×10 ⁻⁰²
7	NO ₃ +hv→NO+O ₂	0.29×10 ⁻⁰¹	17	BrO+hv→Br+O	0.56×10 ⁻⁰¹
8	NO ₃ +hv→NO ₂ +O	0.24×10 ⁺⁰⁰	18	HOBr+hv→Br+OH	0.28×10 ⁻⁰²
9	N ₂ O ₅ +hv→NO ₂ +NO ₃	0.22×10 ⁻⁰⁴	19	BrONO ₂ +hv→Br+NO ₃	0.18×10 ⁻⁰²
10	HNO ₃ +hv→OH+NO ₂	0.55×10 ⁻⁰⁶	20	BrONO ₂ +hv→BrO+NO ₂	0.18×10 ⁻⁰²

表2 模式中使用的热化学反应
Table 2 Thermal chemical reactions used in the heterogeneous model

序号	化学反应	反应速率	序号	化学反应	反应速率
1	O+O ₂ +M→O ₃ +M	0.34×10 ⁻¹⁴	41	Cl+HO ₂ →ClO+OH	0.52×10 ⁻¹¹
2	O+O+M→O ₂ +M	0.24×10 ⁻¹³	42	Cl+H ₂ O ₂ →HCl+HO ₂	0.12×10 ⁻¹²
3	O+O ₃ →2O ₂	0.60×10 ⁻¹⁵	43	Cl+NO ₃ →NO ₂ +ClO	0.24×10 ⁻¹⁰
4	O(1D)+O ₃ →2O ₂	0.12×10 ⁻⁰⁹	44	Cl+CH ₄ →HCl+CO+HO ₂ +H ₂ O	0.17×10 ⁻¹³
5	O(1D)+N ₂ →O+N ₂	0.30×10 ⁻¹⁰	45	ClO+O→Cl+O ₂	0.41×10 ⁻¹⁰
6	O(1D)+O ₂ →O+O ₂	0.44×10 ⁻¹⁰	46	ClO+OH→Cl+HO ₂	0.18×10 ⁻¹⁰
7	O(1D)+H ₂ O→2OH	0.22×10 ⁻⁰⁹	47	ClO+OH→HCl+O ₂	0.13×10 ⁻¹¹
8	O(1D)+CH ₄ →CO+2H ₂ O	0.15×10 ⁻⁰⁹	48	ClO+HO ₂ →HOCl+O ₂	0.12×10 ⁻¹⁰
9	OH+CH ₄ →CO+2H ₂ O+HO ₂	0.69×10 ⁻¹⁵	49	ClO+NO→NO ₂ +Cl	0.24×10 ⁻¹⁰
10	OH+O ₃ →O ₂ +HO ₂	0.21×10 ⁻¹³	50	ClO+NO ₂ +M→ClONO ₂ +M	0.12×10 ⁻¹¹
11	OH+CO→CO ₂ +HO ₂	0.15×10 ⁻¹²	51	ClONO ₂ +O→ClO+NO ₃	0.73×10 ⁻¹³
12	OH+OH→H ₂ O+O	0.14×10 ⁻¹¹	52	ClONO ₂ +OH→HOCl+NO ₃	0.26×10 ⁻¹²
13	OH+OH+M→H ₂ O ₂ +M	0.15×10 ⁻¹¹	53	ClO+NO ₃ →Cl+NO ₂ +O ₂	0.47×10 ⁻¹²
14	OH+HO ₂ →H ₂ O+O ₂	0.15×10 ⁻⁰⁹	54	ClO+ClO→Cl+OCIO	0.63×10 ⁻¹⁵
15	HO ₂ +O→O ₂ +OH	0.75×10 ⁻¹⁰	55	OCIO+O→ClO+O ₂	0.29×10 ⁻¹³
16	HO ₂ +O ₃ →2O ₂ +OH	0.11×10 ⁻¹⁴	56	OCIO+OH→HOCl+O ₂	0.18×10 ⁻¹⁰
17	HO ₂ +HO ₂ →H ₂ O ₂ +O ₂	0.37×10 ⁻¹¹	57	OCIO+NO→ClO+NO ₂	0.16×10 ⁻¹²
18	HO ₂ +HO ₂ +M→H ₂ O ₂ +O ₂ +M	0.41×10 ⁻¹¹	58	OCIO+Cl→ClO+ClO	0.71×10 ⁻¹⁰
19	OH+H ₂ O ₂ →H ₂ O+HO ₂	0.14×10 ⁻¹¹	59	ClO+ClO+M→Cl ₂ O ₂ +M	0.13×10 ⁻¹²
20	O+H ₂ O ₂ →OH+HO ₂	0.14×10 ⁻¹⁵	60	Cl ₂ O ₂ +M→2ClO+M	0.33×10 ⁻⁰³
21	NO+O+M→NO ₂ +M	0.35×10 ⁻¹²	61	HCl+O(1D)→Cl+OH	0.15×10 ⁻⁰⁹
22	NO+O ₃ →NO ₂ +O ₂	0.32×10 ⁻¹⁴	62	HCl+O→Cl+OH	0.25×10 ⁻¹⁷
23	NO+HO ₂ →NO ₂ +OH	0.11×10 ⁻¹⁰	63	HCl+OH→Cl+H ₂ O	0.52×10 ⁻¹²
24	NO ₂ +O→NO+O ₂	0.11×10 ⁻¹⁰	64	HOCl+O→ClO+OH	0.17×10 ⁻¹²
25	NO ₂ +O+M→NO ₃ +M	0.40×10 ⁻¹²	65	HOCl+OH→ClO+H ₂ O	0.30×10 ⁻¹²
26	NO ₂ +O ₃ →NO ₃ +O ₂	0.15×10 ⁻¹⁷	66	Br+O ₃ →BrO+O ₂	0.43×10 ⁻¹²
27	NO ₂ +OH+M→HNO ₃ +M	0.80×10 ⁻¹¹	67	Br+HO ₂ →HBr+O ₂	0.95×10 ⁻¹²
28	HNO ₃ +OH→H ₂ O+NO ₃	0.37×10 ⁻¹²	68	Br+OCIO→BrO+ClO	0.65×10 ⁻¹³
29	NO ₂ +HO ₂ +M→HO ₂ NO ₂ +M	0.83×10 ⁻¹²	69	BrO+O→Br+O ₂	0.55×10 ⁻¹⁰
30	HO ₂ NO ₂ +M→NO ₂ +HO ₂ +M	0.61×10 ⁻⁰⁷	70	BrO+OH→Br+HO ₂	0.75×10 ⁻¹⁰
31	HO ₂ NO ₂ +OH→NO ₂ +H ₂ O+O ₂	0.75×10 ⁻¹¹	71	BrO+HO ₂ →HOBr+O ₂	0.41×10 ⁻¹⁰
32	NO ₂ +NO ₃ +M→N ₂ O ₅ +M	0.14×10 ⁻¹¹	72	BrO+NO→Br+NO ₂	0.29×10 ⁻¹⁰
33	N ₂ O ₅ +M→NO ₂ +NO ₃ +M	0.49×10 ⁻⁰⁷	73	BrO+NO ₂ +M→BrONO ₂ +M	0.23×10 ⁻¹¹
34	NO ₃ +O→NO ₂ +O ₂	0.10×10 ⁻¹⁰	74	BrO+ClO→OCIO+Br	0.12×10 ⁻¹⁰
35	NO ₃ +OH→NO ₂ +HO ₂	0.22×10 ⁻¹⁰	75	BrO+ClO→Br+Cl+O ₂	0.80×10 ⁻¹¹
36	NO ₃ +HO ₂ →OH+NO ₂ +O ₂	0.28×10 ⁻¹¹	76	BrO+BrO→2Br+O ₂	0.43×10 ⁻¹¹
37	NO ₃ +HO ₂ →HNO ₃ +O ₂	0.70×10 ⁻¹²	77	HBr+O(1D)→Br+OH	0.15×10 ⁻⁰⁹
38	NO ₃ +NO→2NO ₂	0.33×10 ⁻¹⁰	78	HBr+O→Br+OH	0.58×10 ⁻¹⁴
39	Cl+O ₃ →ClO+O ₂	0.88×10 ⁻¹²	79	HBr+OH→Br+H ₂ O	0.11×10 ⁻¹⁰
40	Cl+HO ₂ →HCl+O ₂	0.39×10 ⁻¹⁰	80	HOBr+O→BrO+OH	0.87×10 ⁻⁰⁹

其中, A 是单位体积内气溶胶的总表面积, $A/4$ 实际上是总的碰撞面积; k_b 为 Boltzmann 常数; T 是大气温度, 在实验中取为 217 K; M 是空气分子量; γ_i 表示一个气态分子与一个气溶胶微粒之间发生碰撞并导致化学反应的概率。一般认为, 它是温度和气溶胶中硫酸与水的比例的函数。实验室测量表明异相化学反应(2)和(3)发生的概率 γ_2 、 γ_3 与温度无关, 近似看成常数, 取 $\gamma_2 \approx 0.14$ (Mozurkewich and Calvert, 1988)、 $\gamma_3 \approx 0.6$ (Hanson and Ravishankara, 1995); γ_1 与上述两个因素都有关, 根据平流层的具体情况, 它的值大约在 $10^{-4} \sim 10^{-3}$ 之间。这里使用 NCAR 的二维光化模式给出的数值, 其计算式为

$$\gamma_1 = 101.86^{-0.0747\omega}, \quad (5)$$

其中 ω 是气溶胶中硫酸所占重量的百分比, 它是温度和水汽的函数 (王革丽和杨培才, 2007)。因此, 反应常数计算公式中除了气溶胶表面积为变量外, 其他均为给定值。不同的气溶胶面积指数就通过不同的 A 来表示。

此外, 模式中考虑了表征氮氧化物、氯化物和溴化物的源, 以及 HNO_3 、 HCl 、 HBr 及 CO 的汇, 它们分别来自 N_2O 和 CFCs 以及哈龙、甲基溴的氧化和光离解过程以及由降水引起的湿沉降过程 (Potter and Holton, 1995; Yang and Brasseur, 2001)。此外, 由于 CH_4 是一种不能在光化学过程中产生的原生气体成分, 为了补偿它在反应中的损耗, 在模式中还增加了一个 CH_4 的源, 它产生于地面排放, 并被动力过程输送到平流层。

为了检验我们所建立的化学模式的合理性, 首先要进行当前状态的模拟。当模式中的各个参数取表 3 中的值时, 其模拟出的当前态如表 4 中所示。从表 4 中可以看出, 我们模拟的当前态的化学成分的浓度与其它模式的结果相比差别不大。这表明, 上面给出的包含溴化物的异相光化学模式能够较好地描述平流层下部大气的光化学过程。

表 4 当前态的模拟结果比较

Table 4 Modeling results of some species for the current state

模式	O_3 浓度/ cm^{-3}	HO_x 浓度/ cm^{-3}	NO_x 浓度/ cm^{-3}	ClO_x 浓度/ cm^{-3}	BrO_x 浓度/ cm^{-3}	HNO_3 浓度/ cm^{-3}	ClONO_2 浓度/ cm^{-3}	BrONO_2 浓度/ cm^{-3}	CH_4 浓度/ cm^{-3}
John Orlando 模式	2.55×10^{12}	7.43×10^6	2.66×10^9	1.57×10^6	—	9.08×10^9	9.3×10^7	—	4.29×10^{12}
王革丽和杨培才 (2007)	3.48×10^{12}	1.87×10^6	2.76×10^9	1.25×10^6	—	2.21×10^{10}	9.01×10^7	—	3.02×10^{12}
SOCRATES 模式	2.96×10^{12}	6.15×10^6	5.83×10^8	1.48×10^7	4.27×10^6	4.49×10^9	2.12×10^8	5.93×10^6	4.30×10^{12}
本模式	2.50×10^{12}	2.69×10^6	8.81×10^8	1.29×10^6	2.84×10^6	6.25×10^9	2.18×10^7	4.75×10^6	3.14×10^{12}

表 3 当前态的各个参数取值

Table 3 Parameters used in the heterogeneous model

源参数	汇参数
氯源强度 $S_n=20 \text{ cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$	HNO_3 的一阶损失率: 0.32×10^{-8}
氯源强度 $S_c=20 \text{ cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$	HCl 的一阶损失率: 0.80×10^{-8}
溴源强度 $S_b=0.428 \text{ cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$	HBr 的一阶损失率: 0.94×10^{-7}
甲烷源强度 $S_{ch}=1300 \text{ cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$	CO 的一阶损失率: 0.45×10^{-7}

借助于上述包含溴族的异相光化学模式, 我们讨论了平流层下部臭氧光化学过程对气溶胶浓度, 以及氯化物和氮氧化物外源强度变化的非线性响应。我们将通过让氮氧化物、氯化物、溴化物的排放强度在当前强度的 1~28 倍之间、气溶胶指数在 1~150 之间变化, 来研究平流层下部光化学系统可能具有的空间拓扑结构。气溶胶指数是指气溶胶为异相化学反应所能提供的表面积。正常状态下, 在单位体积内的表面积仅为 $10^{-8} \text{ cm}^2 \cdot \text{cm}^{-3}$ 。气溶胶指数在 1~150 倍之间变化, 主要是因为目前观测到的因 Pinatubo 火山喷发导致的平流层下层气溶胶浓度变化范围为正常浓度的 10~100 倍(McCormick and Veiga, 1992; Prather, 1992), 与背景气溶胶浓度相比, 它增加了 1~2 个量级。

3 溴化物与气溶胶共同作用对臭氧的影响

在一个二维参数空间中讨论异相光化系统状态的变化。在计算中其它参数皆取表 3 中给出的当前值。令溴化物的排放强度 S_{Br} 在当前强度的 1~28 倍之间变化, 而 A 在 [1, 150] 中取值, 光化系统解的情况见图 1。

由图 1 可见, 1) 臭氧浓度随着溴化物排放强度的增加而下降, 当溴化物源强增加到当前态的至少 10 倍时, 臭氧浓度将下降一半; 2) 在溴化物排放强度较小时, 臭氧浓度随气溶胶指数增加而下降, 但这种影响在气溶胶指数较小时还比较明显,

当气溶胶指数较大时就不显著了。

4 氮氧化物与气溶胶共同作用对臭氧的影响

下面讨论氮氧化物源强与气溶胶共同变化时异相光化系统状态的变化。从图 2 可以看出: 1) 在气溶胶浓度不变时, 随着氮氧化物排放的增加, 臭氧的浓度下降, 臭氧浓度的变化对氮氧化物排放强度在 4~16 倍的依赖变得相对敏感, 但氮氧化物强度增加到一定程度后, 臭氧浓度保持一种相对稳定状态; 2) 在当前态附近, 随着气溶胶表面积浓度的增加臭氧浓度降低, 但是这种浓度的降低并不是很明显。当远离当前态时, 氮氧化物排放倍数介于当前态的 3~20 倍之间时, 气溶胶的增加会提高臭氧的浓度, 这说明在这两个排放强度之间, 气溶胶的增加降低了氮氧化物破坏臭氧的能力。

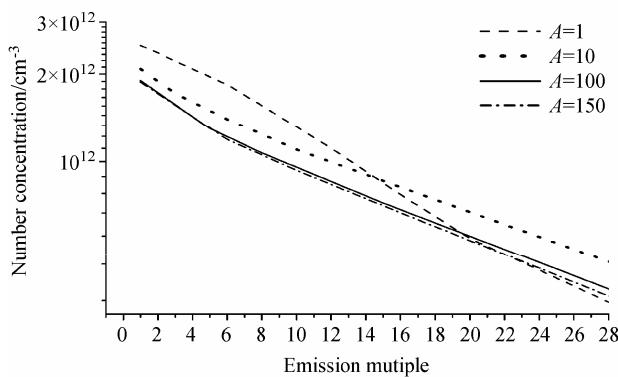


图 1 溴化物排放倍数在不同气溶胶浓度下对臭氧数浓度的影响
Fig. 1 The influence of bromide emission multiple on ozone number concentration in different aerosol concentration

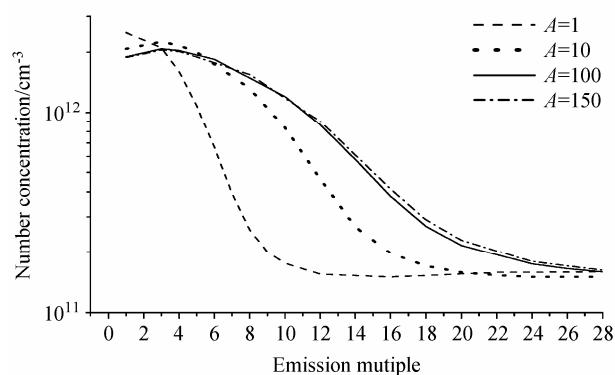


图 2 同图 1, 但为氮氧化物
Fig. 2 Same as Fig. 1, but for oxynitride

其中气溶胶的减弱作用与前人的结果(王革丽和杨培才, 2007)是相同的, 并且很容易理解, 气溶胶指数的增加, 就意味着异相化学反应速率的增大, 从而会使更多的氮氧化物储库分子通过上面的 3 个异相化学反应转化成硝酸, 而硝酸是氮氧化物的汇, 也就使得在系统中起臭氧破坏作用的氮氧化物减少, 从而减弱了氮氧化物对臭氧的破坏。

5 氯化物与气溶胶共同作用对臭氧的影响

下面我们讨论氯化物源强与气溶胶共同变化时异相光化系统状态的变化, 结果见图 3。

从图 3 中可以看出, 当氯化物源强与气溶胶共同变化时, 与前面的结果不同, 异相光化系统在状态参数空间中的拓扑结构发生较大的变化。具体表现为: 1) 臭氧浓度随着氯化物排放强度的增加而降低。当气溶胶指数取 100 时, 氯化物源强在当前态的 2~9 倍间, 光化系统呈现出周期解和准周期解, 并且当气溶胶指数取 150, 出现周期解的区间发生了向前移动的情况。臭氧浓度呈现的周期性和准周期性变化见图 4, 例如当气溶胶指数取 150, 氯源强度为 $44 \text{ cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ 时, 表现为周期解, 其周期大约为 13 a, 振幅为 4.45×10^{10} , 变化率为均值的 22%; 当氯源强度为 $160 \text{ cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ 时, 表现为准周期解, 臭氧数浓度以两个周期的叠加而变化, 第一周期约为 2 a, 第二周期约为 33 a, 振幅为 7.12×10^9 , 变化率为均值的 44%。2) 在同样的排放强度下, 气溶胶指数增加, 臭氧浓度下降, 这种下降在排放强度小时, 不太明显, 强度越大, 这种差异越明显。并且随着气溶胶指数的增加, 臭氧浓度曲线变得越来越陡。

当系统呈现周期性和准周期性变化时, 臭氧浓度随着氯原子的变化如图 5 所示, 周期解表现为一个封闭的曲线, 也称极限环, 而准周期解表现为一个封闭的环面。

6 结果与讨论

本文在所建立平流层下部臭氧异相光化学系统中, 研究了硫酸气溶胶表面积浓度与溴化物、氯化物和氮氧化物的排放强度对系统状态的影响, 分析

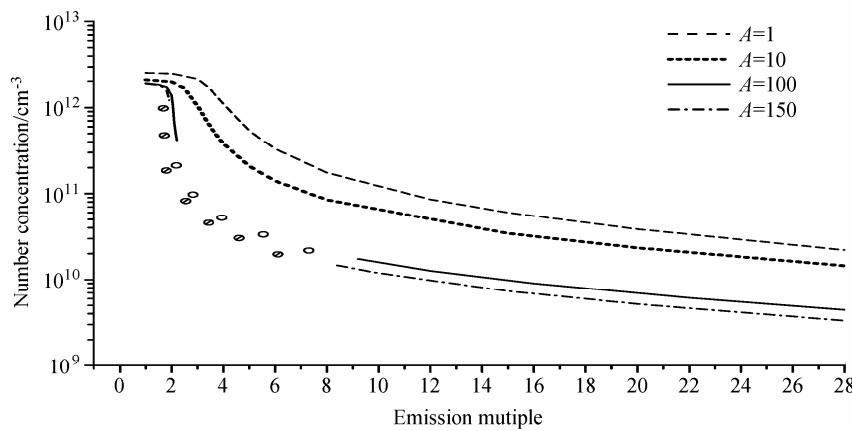


图 3 氯化物在不同气溶胶浓度下对臭氧数浓度的影响

Fig. 3 The influence of chloride on ozone number concentration in different aerosol concentration

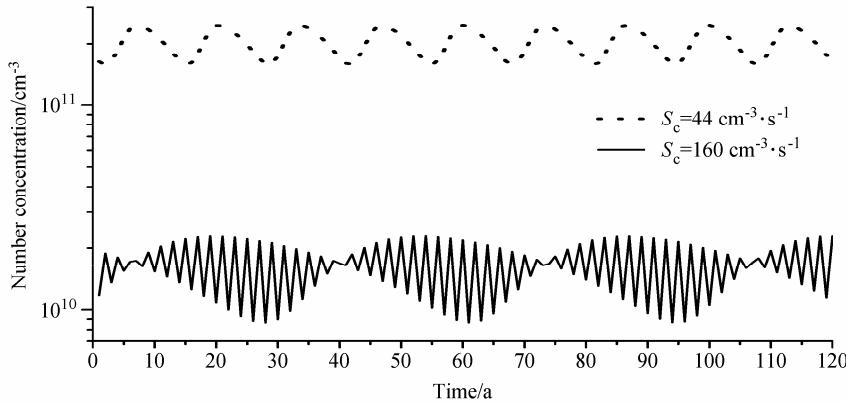


图 4 臭氧数浓度在某些情况下的周期和准周期变化

Fig. 4 The periodic and quasi periodic variations of ozone number concentration in some cases

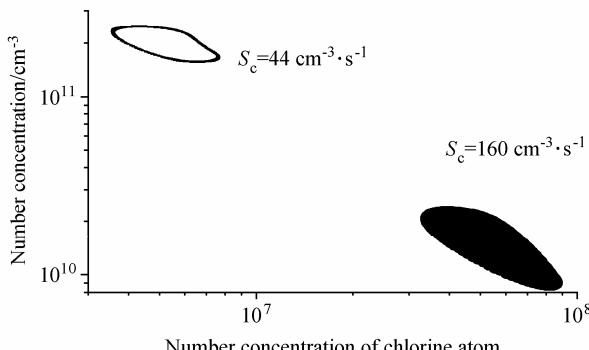


图 5 臭氧数浓度随氯原子的变化

Fig. 5 The variation of ozone number concentration with chlorine atom

了平流层下部臭氧对人类活动的非线性响应。

通过上面的几组模拟试验，可以得出以下结果：

(1) 随着人类活动排放污染物强度的增加，臭氧浓度下降。其中氮氧化物和氯化物的影响曲线都呈现“倒反 S”型。即刚开始随着排放源强度的增

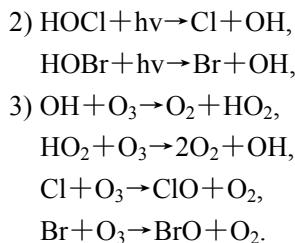
加臭氧下降不是很明显，随后下降速度增加，而当排放强度增加到一定程度后，下降速度减缓，并且变化不再显著。

(2) 气溶胶对不同污染物的影响不一样。气溶胶指数增加，氮氧化物的破坏能力被减弱，而氯化物的破坏能力被增强。而对于溴化物，在排放强度较小时，气溶胶指数增加，溴化物破坏臭氧能力增加，在排放强度较大时，其破坏能力经历了先减小后增加的过程。

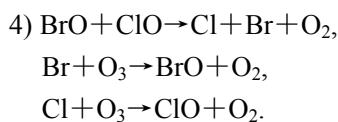
(3) 当氯化物排放强度偏离当前水平时，气溶胶可以通过与氯化物和溴化物以及氮化物之间的耦合，干预光化系统的非线性行为，改变系统在参数空间中的拓扑结构，并产生重要影响。

异相反应通过以下循环导致 HO_x 、 Cl_x 和 Br_x 的增加以及 NO_x 的减少：

- 1) $\text{ClONO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{s}) \rightarrow \text{HOCl} + \text{HNO}_3(\text{g}),$
- $\text{N}_2\text{O}_5(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{s}) \rightarrow 2\text{HNO}_3(\text{g}),$
- $\text{BrONO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{s}) \rightarrow \text{HOBr} + \text{HNO}_3(\text{g}),$



由于上述作用，随着气溶胶表面积 A 的增大，它将使臭氧光化系统中氢、氯、溴循环的作用变得越来越重要，并把主要由奇氮外源控制的臭氧损失转化为由奇氯、奇溴的外源所控制，从而引起臭氧更大的破坏。



另外，在对臭氧的破坏中， BrO 与 ClO 之间的反应可能起重要作用，通过 4) 的反应会使 $2\text{O}_3 \rightarrow 3\text{O}_2$ ，从而导致臭氧更多的损耗。

参考文献 (References)

- 陈辉. 1998. 北半球中纬度地区上层臭氧变化的合成分析研究 [J]. 气候与环境研究, 3 (2): 158–162. Chen Hui. 1998. The composite analysis of upper level ozone at northern middle latitudes[J]. Climatic and Environmental Research (in Chinese), 3 (2): 158–162.
- Christensen J H, Hewitson B, Busuioac A, et al. 2007. Regional climate projections[M]. Climate Change 2007: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. Solomon S, Qin D, Manning M, et al, Eds. Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA: Cambridge University Press, 996.
- Crutzen P J. 1996. My life with O_3 , NO_x , and other YZO_x compounds (Nobel lecture) [J]. Angewandte Chemie International Edition in English, 35 (16): 1758–1777.
- Fisher D A, Duafala T, Midgley P M, et al. 1994. Production and emission of CFCs, Halons, and related molecules, in report on concentrations, lifetimes, and trends of CFCs, Halons, and related species [M]// Kaye J A, Penkett S A, Ormond D M. National Aeronautics and Space Administration. Washington D. C.: NASA Reference Publication, 1339: 1–35.
- Hanson D R, Ravishankara A R. 1995. Heterogeneous chemistry of bromine species in sulfuric acid under stratospheric conditions [J]. Geophys. Res. Lett., 22 (4): 385–388.
- IPCC. 1990. Climate Change: The IPCC Scientific Assessment [M]. Houghton J T, Jenkins G J, Ephraums J, Eds. Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA: Cambridge University Press, 365.
- IPCC. 1996. Climate Change. The IPCC Second Assessment Report[M]. Houghton J T, Meira Filho L G, Callander B A, et al, Eds. Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA: Cambridge University Press, 572.
- IPCC. 2001. Climate Change 2001: The Scientific Basis[M]. Houghton J T, Ding Y, Griggs D J, et al, Eds. Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA: Cambridge University Press, 881.
- Johnston H S. 1971. Reduction of stratospheric ozone by nitrogen oxide catalysts from supersonic transport exhaust [J]. Science, 173 (3996): 517–522.
- McCormick M P, Veiga R E. 1992. SAGE II measurements of early Pinatubo aerosols [J]. Geophys. Res. Lett., 19 (2): 155–158.
- Molina M J, Rowland F S. 1974. Stratospheric sink for chlorofluoromethanes: Chlorine atom-catalysed destruction of ozone [J]. Nature, 249(5460): 810–812.
- Mozurkewich M, Calvert J G. 1988. Reaction probability of N_2O_5 on aqueous aerosols [J]. J. Geophys. Res., 93 (D12): 15889–15896.
- Potter B E, Holton J R. 1995. The role of monsoon convection in the dehydration of the lower tropical stratosphere [J]. J. Atmos. Sci., 52 (8): 1034–1050.
- Prather M. 1992. Catastrophic loss of stratospheric ozone in dense volcanic clouds [J]. J. Geophys. Res., 97 (D9): 10187–10191.
- Rowland F S, Molina M J. 1975. Chlorofluoromethanes in the environment [J]. Rev. Geophys. Space Phys., 13 (1): 1–35.
- 田文寿, 张敏, 舒建川. 2009. 中层大气模式的应用及发展前景 [J]. 地球科学进展, 24 (3): 252–261. Tian Wenshou, Zhang Min, Shu Jianchuan. 2009. The applications and future development of middle atmosphere models [J]. Advances in Earth Science (in Chinese), 24 (3): 252–261.
- 王革丽, 杨培才. 2007. 平流层臭氧对人类活动排放氯化物及氮氧化物的非线性响应 [J]. 地球物理学报, 50 (1): 51–57. Wang Geli, Yang Peicai. 2007. On the nonlinear response of the lower stratospheric ozone to NO_x and ClO_x perturbations [J]. Chinese Journal of Geophysics (in Chinese), 50 (1): 51–57.
- Weinberg P O, Cohen R C, Stimpfle R M, et al. 1994. Removal of stratospheric O_3 by radicals: In situ measurements of OH , HO_2 , NO , NO_2 , ClO , and BrO [J]. Science, 266 (5184): 398–404.
- WMO. 2007. Scientific Assessment of Ozone Depletion: 2006, Global Ozone Research and Monitoring Project [R]. No. 50, Geneva, 572.
- Yang P C, Brasseur G P. 2001. The nonlinear response of stratospheric ozone to NO_x and ClO_x perturbations [J]. Geophys. Res. Lett., 28 (4): 717–720.