

平流层臭氧均相光化学系统的非线性特性 ——对 Cl_x 和 NO_x 排放强度变化的响应*

刘春红 杨培才 曾庆存

(中国科学院大气物理研究所, 北京 100029)

摘要 建立了一个描述平流层臭氧均相光化学过程的箱模式, 详细地讨论了人类活动所产生的污染物奇氯(Cl_x)和奇氮(NO_x)对光化系统状态的影响. 结果发现, 系统的解在状态一参数空间中构成一个‘尖拐’突变流型; 当奇氯的排放强度从当前值提高约 30%, 或者奇氮的排放强度从当前值减少约 30% 时, 将触发突变过程, 臭氧将以不连续方式从高状态跳到低状态, 浓度将减少约 50 倍.

关键词 臭氧 光化学 非线性系统 多平衡态 突变

臭氧是大气中唯一能有效地吸收 250~300 nm 紫外辐射的气体, 因此它对保护地球上的生物, 特别是人类免受紫外辐射的伤害有着重要的意义. 近十余年来, 有关大气光化学过程, 特别是臭氧光化过程的非线性特性的研究正日益引起人们的兴趣^[1~6]. 科学家们关心的是, 在当前的大气条件被改变时, 大气的化学组成会有些什么样的变化. 从某种意义上讲, 这些研究, 可以属于预测研究的范畴.

本文把人类活动所排放的氮氧化物(NO 和 N_2O), 氟氯烷(CFMs)和氟氯烃(CFCs)等污染物做为强迫源, 详细地讨论了平流层中下部臭氧光化学过程的非线性特性, 研究了人类活动对臭氧光化学过程的影响所可能引起的现实的和潜在的后果.

1 平流层臭氧的均相光化学模式

我们感兴趣的主要是平流层中下部臭氧所经历的光化学过程, 因此在模式中, 把代表输送的物理过程作了较大简化, 把对流层输运上来的 N_2O , CFMs 和 CFCs 等污染物的生成物 NO_x 和 Cl_x 简化为两个外源, 并把它们的源强(分别记作 S_{Cl_x} 和 S_{NO_x})作为系统的控制参数. 我们让 S_{Cl_x} 和 S_{NO_x} 都在 $[2.0, 14.0]$ (单位是 $10^3 \text{cm}^{-3} \text{s}^{-1}$, 下同)这个范围内取值, 这个范围的大小大体上相当于 S_{Cl_x} 和 S_{NO_x} 从它们的当前值(分别为 7.8 和 8.8)的 1/4 到当前值的 2 倍. 可以认为, 这是一个有现实意义的参数变化范围. 我们记由 $(S_{\text{Cl}_x}, S_{\text{NO}_x})$ 构成的二维参数平面为 $P^{(2)}$. $P^{(2)}$ 中的每一个点对应着一组的排放强度, 这相当于设定了一组外部条件. 系统中

的化学成分还存在着一些由扩散或沉降等过程所引起的物理上的流失,对于这样的过程,我们把它们简化成‘汇’,并记为 $l_{n_i}N_i$, 其中 l_{n_i} 表示第 i 种化学成分 N_i 的损失率(单位为 s^{-1}). 需要补充一点的是,我们还考虑了一个甲烷 CH_4 的外源(记作 S_{CH_4}), 它代表由对流层输送上来的那部分甲烷,但是在模式中它被取成定值($2.3 \times 10^3 cm^{-3}s^{-1}$). 它的引入只是为了保持 CH_4 热化学过程的平衡.

模式所包含的光化学和热化学反应列在表 1 中. 反应的环境条件为温度 $T = 220K$, 空气密度 $M = 8.24 \times 10^{17}$ 分子/ cm^3 , 这些值代表了中纬度地区 25 km 高度处的情况. 整个化学过程涉及到了 5 个化学族的 19 种成分. 由于 O_2 和 H_2O 在平流层中的光化寿命很长, 它们的浓度被取为常数值(分别为 $1.73 \times 10^{17} cm^{-3}$ 和 $2.74 \times 10^{12} cm^{-3}$). 这样一来, 在我们的光化系统中, 只有 17 个变量. 它们分别是, 氧族: O_3 , $O(^1D)$ 和 O ; 氢族: OH , HO_2 , 和 H_2O_2 ; 氮族: NO , NO_2 , NO_3 , N_2O_5 和 HNO_3 ; 氯族: Cl , ClO , $HOCl$, HCl 和 $ClONO_2$ 以及碳族: CH_4 .

上面这些反应, 包括了臭氧在平流层的主要生成和损失过程, 前者主要是由氧原子和氧分子在空气分子的催化下, 通过碰撞而生成的, 而后者则包含了由奇氢族 $HO_x = OH + HO_2$, 奇氮族 $NO_x = NO + NO_2$ 和奇氯族 $Cl_x = Cl + ClO$ 所引起的催化过程, 在这些过程中, 上述成分参加化学反应, 但最终不受损失, 而臭氧分子则被破坏并生成氧分子. 除了上述臭氧直接参与的化学反应之外, 各个化学族之间还存在着十分重要的耦合反应. 它们可以生成一些不活泼的库成分(如: HNO_3 , $HOCl$, HCl 和 $ClONO_2$), 从而成为 HO_x , NO_x 和 Cl_x 损失的主要途径.

根据表 1 列出的化学方程式, 并考虑到上面给定的物理条件, 不难写出描述臭氧动力学过程的光化学系统. 由于系统所包含的物理过程和化学过程之间, 以及各个化学族之间的复杂的非线性相互作用, 常常使得它们的变化对臭氧浓度的影响变得难以捉摸.

表 1 模式中的光化学反应和热化学反应^{a)}

化学反应	反应速率	化学反应	反应速率
$O_2 + h\nu \rightarrow O + O$	3.79(-12)	$O_3 + h\nu \rightarrow O_2 + O(^1D)$	7.32(-5)
$O_3 + h\nu \rightarrow O_2 + O$	4.57(-4)	$H_2O_2 + h\nu \rightarrow 2OH$	2.98(-5)
$NO_3 + h\nu \rightarrow NO_2 + O$	2.20(-2)	$NO_2 + hv \rightarrow NO + O$	9.21(-3)
$NO_2O_5 + h\nu \rightarrow NO_2 + NO_3$	3.85(-5)	$NNO_3 + h\nu \rightarrow OH + NO_2$	1.78(-6)
$ClONO_2 + h\nu \rightarrow Cl + NO_3$	4.22(-5)	$HOCl + h\nu \rightarrow OH + Cl$	2.42(-4)
$O + O_2 + M \rightarrow O_3 + M$	$6.0(-34)(300/T)^{2.3}[M]$	$O + O_3 \rightarrow 2O_2$	$8.0(-12)\exp(-2060/T)$
$O(^1D) + N_2 \rightarrow O + N_2$	$1.8(-11)\exp(110/T)[N_2]$	$O(^1D) + O_2 \rightarrow O + O_2$	$3.2(-11)\exp(70/T)[O_2]$
$H_2O + O(^1D) \rightarrow 2OH$	2.2(-10)	$OH + O_3 \rightarrow O_2 + HO_2$	$1.6(-12)\exp(-940/T)$
$HO_2 + O_3 \rightarrow 2O_2 + OH$	$1.1(-14)\exp(-500/T)$	$HO_2 + HO_2 \rightarrow H_2O_2 + O_2$	$2.3(-13)\exp(600/T)$
$OH + H_2O_2 \rightarrow H_2O + HO_2$	$2.9(-12)\exp(-160/T)$	$OH + HO_2 \rightarrow H_2O + O_2$	$4.8(-11)\exp(250/T)$
$HO_2 + O \rightarrow O_2 + OH$	$3.0(-11)\exp(200/T)$	$NO + O_3 \rightarrow NO_2 + O_2$	$2.0(-12)\exp(-1400/T)$
$NO_2 + O \rightarrow NO + O_2$	$6.2(-12)\exp(120/T)$	$NO_2 + O_3 \rightarrow NO_3 + O_2$	$1.2(-13)\exp(-2450/T)$
$NO_3 + NO_2 + M \rightarrow N_2O_5 + M$	8.9(-13)	$N_2O_5 + M \rightarrow NO_3 + NO_2 + M$	8.8(-6)
$NO_2 + OH + M \rightarrow HNO_3 + M$	1.7(-11)	$HNO_3 + OH \rightarrow NO_3 + H_2O$	$9.4(-15)\exp(778/T)$
$NO + HO_2 \rightarrow NO_2 + OH$	$3.7(-12)\exp(240/T)$	$Cl + O_3 \rightarrow ClO + O_2$	$2.9(-11)\exp(-260/T)$
$ClO + O \rightarrow Cl + O_2$	$3.0(-11)\exp(70/T)$	$Cl + HO_2 \rightarrow O_2 + HCl$	$1.8(-11)\exp(170/T)$
$Cl + CH_4 \rightarrow CH_3 + HCl$	$1.1(-11)\exp(-2300/T)$	$ClO + NO \rightarrow Cl + NO_2$	$6.4(-12)\exp(290/T)$
$ClO + NO_2 + M \rightarrow ClONO_2 + M$	4.1(-12)	$ClO + HO_2 \rightarrow HOCl + O_2$	$4.8(-12)\exp(700/T)$
$HCl + OH \rightarrow H_2O + Cl$	$2.6(-12)\exp(-350/T)$	$HOCl + OH \rightarrow H_2O + ClO$	$3.0(-12)\exp(-500/T)$
$CH_4 + OH \rightarrow CH_3 + H_2O$	$2.9(-12)\exp(-1815/T)$	$CH_4 + O(^1D) \rightarrow CH_3 + OH$	1.4(-10)

a) 光解率是 25km 处太阳直射时的值^[10]; 热化学反应速率取自 JPR(1985 年版本), 表中 $A(-n) = A \times 10^{-n}$

2 计算结果

我们采用了著名的 Gear^[7]方法求解上面建立的光化学系统. 计算程序取自 Hindwarsh 等人设计的求解刚性微分方程的软件包 ODEPACK^[8].

为了检验光化模式的合理性, 我们首先计算了当所有参数皆取当前值时(表 2), 系统中各种化学成分的浓度, 并与一些已有的结果做了比较^[9,10](表 3). 结果表明, 除 HCl 之外, 其他化学成分的浓度值都有较好的一致性. 说明上述系统是一个合理的描述臭氧的光化模式.

表 2 模式中所使用的物理参数的当前值

化学成分	源强(25km)/cm ⁻³ s ⁻¹	损失率/s ⁻¹	化学成分	源强(25km)/cm ⁻³ s ⁻¹	损失率/s ⁻¹
O _x		1.3(−07)	O ₂		1.0(−10)
H ₂ O ₂		1.0(−10)	OH _x		1.0(−10)
NO ₂		1.0(−08)	NO ₃		5.0(−07)
N ₂ O ₅		1.0(−07)	HNO ₃		5.0(−07)
NO _x	8.8(+03)	1.0(−07)	ClO		3.0(−06)
HOCl		3.0(−06)	HCl		1.0(−09)
ClONO ₂		5.0(−06)	Cl _x	7.8(+03)	1.0(−08)
CH ₄	2.3(+03)	1.0(−09)			

表 3 模拟当前态的结果^{a)}

化学成分	浓度/cm ⁻³		
	1	2	3
O ₃	5.04(+12)	5.05(+12)	4.90(+12)
O(¹ D)	1.38(+01)	5.70(+00)	4.56(+00)
O	1.53(+07)	1.37(+07)	8.30(+06)
OH	1.85(+06)	1.76(+06)	7.88(+05)
HO ₂	2.22(+07)	1.41(+07)	5.56(+06)
H ₂ O ₂	5.35(+07)	3.72(+07)	1.74(+07)
NO	1.07(+08)	7.16(+08)	9.12(+08)
NO ₂	2.21(+08)	1.53(+09)	1.83(+09)
NO ₃	3.05(+06)	8.89(+05)	—
N ₂ O ₅	1.27(+09)	4.42(+08)	9.13(+08)
HNO ₃	2.42(+09)	2.69(+09)	5.73(+09)
Cl	7.63(+03)	1.60(+04)	1.74(+04)
ClO	7.85(+07)	3.87(+07)	3.40(+07)
HOCl	8.21(+07)	2.76(+07)	3.07(+06)
HCl	8.44(+06)	5.31(+08)	6.89(+08)
ClONO ₂	1.51(+09)	5.07(+07)	6.89(+08)
CH ₄	5.30(+11)	8.10(+11)	7.80(+11)

a)数密度栏中的第 1 列为本模式的计算结果, 第 2 列和第 3 列分别为北京大学的一维模式^[10]和 Brassuer 的一维模式^[9]在 25km 高度上的结果

下面我们将以 S_{Cl_x} 和 S_{NO_x} 为参数, 研究它们的变化对系统状态的影响. 需要指出的是, 在我们的计算中只得到了平衡态解, 而没有发现时间依赖解.

2.1 光化系统的解在单参数空间中的分布

我们先来看看氯化物的排放对光化系统的影响. 如上所述, 我们让 S_{Cl_x} 在区间(2.0, 14.0)中变化, 而其他参数固定在当前值. 计算的结果给出在图 1 中, 由图 1 可知, 系统的解由

两个平衡状态分支构成:它们分别定义在 $[2.0, 9.8]$ 和 $[9.1, 14.0]$ 这两个参数区间上. 对于氧族, 氢族和氮族的化学成分来说, 它们在第 1 个区间上的解曲线被称为上分支, 而在第 2 个区间上则被称为下分支(图 1(a));而对于氯族成分(除 HOCl 外)和 CH_4 则恰好相反(图 1(b)). 由图还可以看到, 在 $[9.1, 9.8]$ 这个子区间内, 系统存在着两个稳定的平衡态(图中涂以阴影的部分), 它们构成了一个有滞后效应的‘双稳态’结构. 实际上, 在上述两个稳定的平衡态之间一定还存在着不稳定的解分支^[11], 只是由于积分方法的局限性, 没有解出而已. 因此, 这个参数区间有时也被称为多平衡态区, 该区间的两个端点是导致平衡态转换的临界点. 在这两个点附近, 系统的状态将以跳跃的方式, 从一个稳定平衡态转向另一个稳定平衡态. 如果 S_{Cl_x} 从当前值开始增加, 当它越过临界点 $S_{\text{Cl}_x} = 9.8$ 时(它相当于 S_{Cl_x} 从当前值增加 30%), 臭氧的状态将突然跃向下分支, 其浓度大约减少 50 倍. 类似地变化方式, 除了 ClONO_2 外, 在其他化学成分上都可以看到. 在突变点附近, 它们的跳跃幅度大都在两个量级上下.

类似地, 我们也计算了光化平衡态随参数 S_{NO_x} 的变化情况. 图 2 给出了计算结果. 我们发现, 当 S_{NO_x} 处在区间 $[6.7, 7.5]$ 内时(图 2 中涂以阴影的部分), 系统存在多平衡态. 在该区间之外, 只找到单平衡态, 触发突变的临界参数值在 6.7 和 7.5 附近. 第 1 个临界值相当于从 S_{NO_x} 的当前值减小 30% 左右. 与图 1 类似, 突变使各种化学成分浓度, 除了 ClONO_2 之外, 发生了量级上的变化.

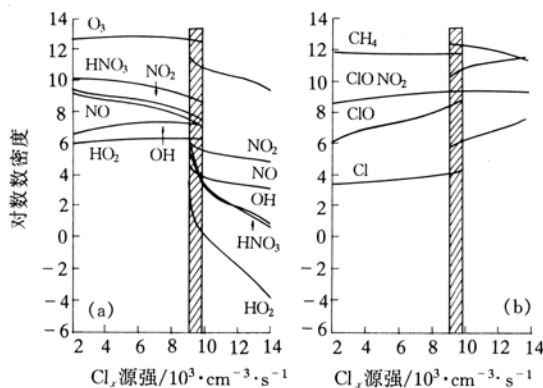


图 1 光化平衡态对参数 S_{Cl_x} 的依赖关系

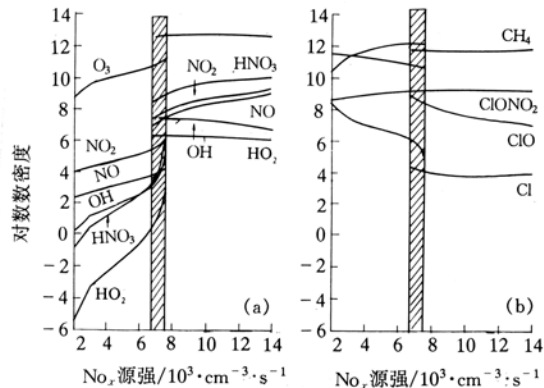


图 2 光化平衡态对参数 S_{NO_x} 的依赖关系

2.2 光化系统的解在二维参数空间中的分布

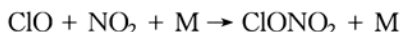
我们还在二维参数空间 $P^{(2)}(S_{\text{Cl}_x}, S_{\text{NO}_x})$ 中计算了光化系统的平衡态. 首先, 我们让参数 S_{NO_x} 取给定的几组值, 然后计算光化平衡态随另一参数 S_{Cl_x} 的变化. 结果发现, 当 S_{NO_x} 逐渐增大时, 存在多平衡态的参数区间的宽度和突变发生时跳跃的幅度都在缓慢地减小, 但是导致突变的 S_{Cl_x} 的临界值却明显增大. 类似的变化趋势, 在 S_{Cl_x} 取给定的值, 而让平衡态随另一参数 S_{NO_x} 变化时, 也可以看到.

上面的结果可以表示在系统的解在二维参数空间 $P^{(2)}(S_{\text{NO}_x}, S_{\text{Cl}_x})$ 中的拓扑结构上. 图 3 给出了 O_3 平衡态在 $P^{(2)}$ 中的分布图. 图中的曲线 C_2 和 C_3 分别是下分支跳到上分支和从上分支跳到下分支的突变点集. 介于 C_2 和 C_3 之间的区域为多平衡态存在区. 随着 S_{NO_x} 和

S_{Cl_x} 的增大, 这个区域将越变越窄, 最终缩为一个点 (由于此时 S_{NO_x} 和 S_{Cl_x} 值都太大, 未能在图中画出). 这是一个典型的“尖拐”突变集, 图1和图2仅是它的两个特例. 另外图中曲线 C_1 和 C_4 是臭氧浓度的等值线, 可以看到它们与导致突变的临界曲线几乎是平行的. 这表明, 如果 S_{NO_x} 和 S_{Cl_x} 以大致相同的速率同时增长, 则臭氧的浓度将沿等值线变化; 相反, 如果 S_{Cl_x} 从当前值提高, 而同时 S_{NO_x} 从当前值降低, 则系统状态将较快地向临界曲线接近.

3 简要讨论

从上面给出的计算结果可以看到, 非线性系统对外部条件变化的响应有时会出现难以预料的结果. 就我们的光化系统而言, 它涉及到了几个化学族, 由于不同化学族之间的非线性耦合, 使得情况变得十分复杂. 譬如, Cl_x 循环, NO_x 循环以及 HO_x 循环都对臭氧有破坏作用, 但是由于系统 Cl_x , NO_x 和 HO_x 之间的非线性作用机制, 使得 Cl_x 浓度或 NO_x 浓度的提高并不意味着对臭氧破坏作用的加强. 让我们先分析以 S_{Cl_x} 为控制参数的情形. 当 S_{Cl_x} 从当前值提高时, Cl_x 的浓度将以更大的速率增加. Cl_x 的增加将通过氯族和氮族之间耦合:



使 NO_2 的浓度下降. 另外, Cl_x 和 NO_2 的变化还将通过它们与氢族之间耦合作用:



引起 HO_x 的改变. 从计算结果来看, Cl_x 与氢族的耦合比 NO_x 与氢族的耦合更为重要, 这样一来 HO_x 的浓度就降低了. 因而 S_{Cl_x} 从当前值提高引起的效果是增氯, 去氮和去氢, 它们对臭氧的净效果是提高了对臭氧的破坏作用. 这种过程直到 S_{Cl_x} 达到 9.8 之前都是连续的和平缓的. 但当 S_{Cl_x} 超过 9.8 之后, 由于 Cl_x 和 NO_x 之间的耦合反应把 Cl_x 转化为 $ClONO_2$ 的能力是有限的, 因而继续增加的 Cl_x 便堆积起来. 一旦原来的平衡被打破, 就会出现 Cl_x 浓度的突然上升. 在这种情况下, 大量增加的 Cl_x 变成了消耗臭氧的主要因素, 我们的计算表明, 此时氯催化循环对奇氧的破坏占由 Cl_x , HO_x 和 NO_x 循环所引起的总的奇氧破坏的 99%.

以 S_{NO_x} 为控制参数的情形与上述结果有些不同. 当 S_{NO_x} 从当前值增加时, 会使 NO_x 的浓度更快增加. 但由于 NO_x 和 Cl_x 之间耦合作用, 又将使 Cl_x 的浓度减少. 于是两种相反的影响臭氧的因素同时存在. 一方面 NO_x 的增长加剧了对臭氧的破坏, 而另一方面, Cl_x 的减少又减弱了对臭氧的破坏, 其净效果是减轻了对奇氧的损耗, 使臭氧浓度上升. 这意味着提高 NO_x 浓度对臭氧的直接破坏作用, 没有因 Cl_x 的减少而引起的臭氧间接增幅作用大.

如果 S_{NO_x} 从当前值减小, 那么, 当它低于临界值 6.7 时, 由 NO_x 和 Cl_x 之间的耦合作用所引起的 Cl_x 的破坏, 便被减弱到一定程度. 此时将引起 Cl_x 的大量释放, 从而导致突变现象发

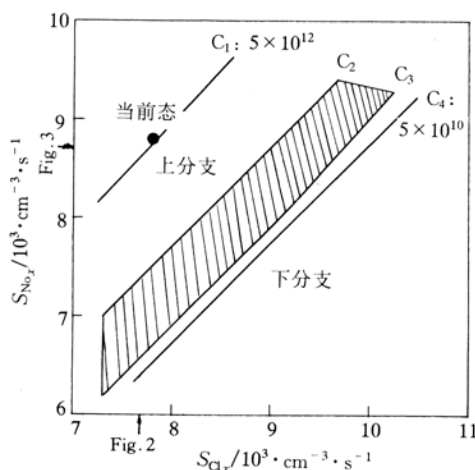


图3 平衡态在参数空间 $P^{(2)}(S_{NO_x}, S_{Cl_x})$ 中的分布

生. 在这种情况下, 大量增长的 Cl_x 又一次成为破坏臭氧的主要因素.

为了考虑其他参数对光化过程的影响, 我们还以环境温度 T 和甲烷损失率 l_{CH} 为例, 计算了它们对于当前值的微小偏离, 所引起的系统状态的变化. 结果表明, 这些变化都是很小的. 譬如, 当环境温度从当前值上升或下降 1°C 时, 臭氧的平衡态浓度的变化不超过原来值的 1% . 这说明, 光化系统对温度的扰动是不敏感的, 或者说, 系统在温度当前值附近是结构稳定的.

综合以上分析结果; 可以看到, 我们所讨论的平流层臭氧均相化学系统有着复杂的非线性行为, 代表人类活动对大气干扰的 Cl_x 和 NO_x 排放强度的改变, 可能导致系统的结构发生质的变化. 我们发现, 在一定的参数范围内, 系统存在着多平衡态, 并且在状态-参数空间中构成了一个尖拐突变流型. 与当前大气状态对应的参数值处在单平衡态区, 并且在上分支上, 或者说是与‘高浓度型’臭氧吸引子相对应, (伴随着低氯, 高氮和高氢). 当 Cl_x 源强从当前水平提高约 30% , 或者 NO_x 源强从当前水平降低约 30% 时, 系统的状态将发生跳跃式变化, 大部份化学成分的浓度将出现量级上的改变, 特别是臭氧, 它的浓度将减少约 50 倍.

值得注意的是, 由于光化系统的状态是由参数 S_{Cl_x} 和 S_{NO_x} 的相对大小决定的, 因此 NO_x 排放量的增加, 在一定程度上将抵消 Cl_x 排放对臭氧的影响. 这表明, 由于氯化学和氮化学过程之间的非线性制约, 人类活动对臭氧的影响, 不一定象过去预言的那么悲观.

可以认为, 在导致平流层臭氧的灾难性破坏过程中, 氯催化循环扮演着比氮催化循环更重要的角色. 这一点与近年来的一些观测事实与理论研究的结果^[12]是一致的.

致谢 美国 Lawrence Livermore 国家实验室的 A. C. Hindmarsh 教授为论文的计算提供了程序. 我们向他们表示深切的谢意, 还要感谢吴北婴教授, 吕达仁教授和 G. Brasseur 教授在本文完成过程中, 所给与的帮助和有益的讨论.

参 考 文 献

- 1 Prather M J, McElroy M B, Wofsy S C, et al. Stratospheric chemistry: multiple solutions. *Geophys Res Lett* 1979, 6: 163~164
- 2 Fox J L, Wofsy S C, McElroy M B, et al. A stratospheric chemistry instability. *J Geophys Res*, 1982, 87: 11 126~11 132
- 3 White W H, Dietz D. Does the photochemistry of the troposphere admit more than one steady state? *Nature*, 1984, 309: 242~244
- 4 Kasting J F, Ackerman T P. High atmospheric NO_x levels and multiple photochemical steady states. *J Atmos Chem*, 1985, 3: 321~340
- 5 Stewart R W. Multiple steady state in atmospheric chemistry. *J Geophys Res*, 1993, 98: 20 601~20 611
- 6 Yang P C, Brasseur G. Dynamics of the oxygen-hydrogen system in the mesosphere. Part 1. Photochemical equilibrium and catastrophe. *J Geophys Res*, 1994, 99: 20 955~20 965
- 7 Gear C W. The automatic integration of stiff ordinary differential equations, *Information Processing* 68. In: Morrell A J H, ed. Amsterdam: North-Holland Publishing Co, 1969
- 8 Hindmarsh A C. ODE pack, A systematized collection of ODE solvers, In: Stepleman R S, et al. eds. *Scientific Computing*. Amsterdam: North-Holland publishing Co, 1983. 55~64
- 9 Brasseur G, Solomon S. *Aeronomy of the middle atmosphere*. Boston: D. Reidel Publishing Company, 1984
- 10 王书仁, 陈献伟, 游永乾, 等. 多元大气数值模拟. 北京: 气象出版社, 1992
- 11 Joseph D D. *Stability of liquid motion*. New York: Springer-Verlag, 1976
- 12 Kinnison D, Johnston H, Wuebbles D. Ozone calculations with large nitrous oxide and chlorine changes. *J Geophys Res*, 1988, 93: 14 165~14 175