

•知识介绍•

大气化学及其气象和环境效应

黄世鸿

(南京大学大气科学系)

大气是不同气体和颗粒成分组成的混合物，组成相对稳定的大气化学系统。在该系统中某些成分的含量，如 N_2 、 O_2 和惰性气体等是相对稳定的；大多数成分如 H_2O 、 CO_2 、 CO 、硫化合物、 O_3 、 NO_x 、有机物和颗粒物质等随时空有很大变化。现有的技术尚不能定量测量多种大气痕量物质。所有这些成分，不管它们的含量是否相对稳定，在大气中都经历复杂的物理和化学变化。每种成分都有各自的发生源，都经历大气输送，在迁移过程中都能发生特定的化学变化和清除过程，即经历源—输送—化学变化—汇的循环过程。

地球大气受多种因素的干扰，如太阳辐射的变化、火山爆发、核爆炸、热带雨林破坏、大量工业排放物进入大气等，都严重影响大气化学系统，导致多种环境效应乃至全球性的气候变化。因此研究物质在大气中的物理和化学过程已受到普遍重视，大气化学的发展已成为必然趋势。

一、大气化学研究对象

和目前主要研究课题

大气化学把大气看作一个化学系统整体，研究该系统中各化学成分的循环过程，评价因化学成分受干扰产生的影响，并提出保护和控制措施。

大气中各种成分的循环过程相当复杂。首先必须研究它们各自的源和源强。源可分为自然源和人为源，有来自海洋或大陆和生

物的。机理上可通过物理作用、化学反应、生物学效应产生。如植物是 O_2 和 CO_2 的自然源，闪电可产生 NO_x ，火山爆发排放出大量 SO_2 ，平流层中光解反应产生 O_3 等等。人为源主要是燃料排放出的 SO_2 、 NO_x 、 CO 、 CO_2 和大气颗粒物质等等。目前对源的了解非常肤浅，正在建立全球大气化学观测网，测量有关成分的分布，以便对它们的源强和全球分布作出精确估计。

研究物质循环第二个重要环节，是大气成分经历各种尺度的大气输送，它意味着在一定源强情况下，物质的大气浓度取决于大气运动状态，按照大气运动状态，可简单的把它分为三层，即边界层、自由对流层和平流层。边界层的厚度在地表面以上几百米到2km，取决于大气状态、地表粗糙度等。由于该层有明显的湍流运动，从地面排放的物质大致均匀地分布其内。夜间因地表冷却，边界层厚度浅且稳定，地面排放物集中分布在该层。由于无明显垂直混合，该层中的物质可被水平输送到较远的地方。进入自由对流层的化学成分将随大气环流运动，最终将产生南北向的浓度梯度。但在大气的南北向波动和垂直运动影响下，这种梯度将减小。地面排放物一般不可能进入平流层。平流层中形成的物质一般限于水平输送。

大气成分的输送距离还取决于它们的寿命或滞留时间。由于化学反应和清除作用，各种成分的寿命差别很大，氟氯甲烷， N_2O

等相当稳定，可滞留在大气中几十年。因此它们可输送到整个半球，分布均匀。而 CH_4 的寿命可达几年，在对流层中的混合比较充分。寿命为几个月或几天的成分(CO , O_3 , SO_2 , NO_x , HNO_3 和某些烃)不可能输送到整个半球和较高的高度，出现纬向和垂直梯度。梯度大小由源强、化学反应、清除过程和气象条件决定。通过 H_2O , O_3 和 CO 链反应产生的 OH 和 HO_2 寿命为几分钟至几小时，其浓度分布与产生它们的反应物的输送有关。

大气成分循环的复杂性表现在它们的化学反应方面。这是因为大气是包含多种成分的系统，且发生的化学反应与大气条件(温度、湿度等)关系密切，一般需通过多种反应或链反应生成稳定产物。概括而言，这些反应可分为三种基本类型，即气态均相反应(气体与气体反应)，如 O_3 光解然后在大气中导致 OH 的形成， O_3 和 SO_2 、 NO_x 与烃的反应等；液态均相反应(溶于液体中的物质间的反应)，如 SO_2 、 NO_x 和 O_3 、 H_2O_2 在水中反应，是酸雨形成的重要机制之一。非均相反应(相界面上的反应)。被吸附或吸收在固态或液态界面上发生的这种反应，一般被认为是催化性的。若界面是催化剂(如金属颗粒)，则反应十分迅速。

大气成分循环所要研究的最后一个重要方面是物质的清除过程。它包括三种过程：湿沉降，即气体或颗粒物质被云、雨等液滴吸收或冲刷降至地面；(2)干沉降，即大气颗粒成分直接降至地面；(3)物质通过化学反应而消失。干沉降比湿沉降慢得多，但持续进行。干沉降的效率取决于边界层湍流特性和地表特性。目前对干沉降的探讨工作为数不少，但有成效者寥寥。

大气物质的源、输送、化学反应、沉降

是相互联系相互影响的。物质的大气浓度与源、源强和输送速率有关。而物质的浓度是决定化学反应速率和沉降速率的重要因素。另一方面，物质的输送距离又取决于反应速率和沉降速率。因为物质在大气中存在时间越长，被输送得越远。

大气化学是一门新的边缘性学科，涉及气象学、化学、物理学、环境科学、海洋学和生物学等等。由于有广泛的应用前景，近年来发展很快。目前的研究工作集中在下列几个方面：

1. 与严重环境效应有关的酸雨和光化学烟雾的研究。
2. CO_2 的循环及对地球气候影响的潜在效应。
3. 大气气溶胶的作用及其气象和环境效应。
4. 臭氧层受人为因素干扰及其对地球生命潜在破坏性的研究。
5. 全球的养料元素(N_2 , O_2)的循环及因生态失调引起的干扰。

二、大气化学的气象和环境效应

社会的需要是科学发展的强大推动力。大气化学之所以开始受到普遍重视，可从它的气象和环境效应受到启发。

CO_2 能导致“温室效应”，估计大气中的 CO_2 含量增加10%，会使地球温度升高0.5℃。 CO_2 大气浓度已从1896年的296ppm上升到现在的325ppm。 CO_2 人为累积来自燃烧。1965年全世界总的排放量估计为 14.08×10^9 吨/年，相当于 1.08×10^{12} 分子 $\text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ 的通量。主要汇是溶解在海洋和光合作用，但近来发现海洋同样是 CO_2 的排放源。研究 CO_2 对气候可能产生的长期影响，必须了解 CO_2 的发生、输送、可能发生的反应和消失过程，这样才能

精确地了解 CO_2 在大气中的变化趋势。

臭氧层受氟氯甲烷破坏，早在十多年前就已提出。一旦臭氧层受干扰，给太阳紫外线开辟一窗口，长驱直入，使气候发生剧烈变化并损害农作物和动植物，使罹患皮肤癌的人数大大增加。氟氯甲烷是一种非常稳定的臭氧破坏剂，能滞留在平流层中几年至几十年。1975年有人计算平流层中的氟氯甲烷已存在20年以上。1979年美国国家科学院报告，如继续使用氟利昂，到下世纪末将会破坏18%的臭氧层。1982年的报告证实了臭氧层正受破坏，但严重性只及原来估计的一半。1984年又报告，臭氧层受破坏的程度比原先估计小得多，到下世纪末只会破坏2%—4%。然而1985年3月在维也纳举行的会议上发出警告，如果氟利昂按目前较低水平增长，20%的臭氧层将在90年内受到破坏。如按过去较高水平增长，50%以上的臭氧层就将受损。只要10%的臭氧受破坏，就会使两百万人罹患皮肤癌。大量紫外辐射的增加同时会影响大气和地面的辐射平衡，导致全球性的天气和气候改变。 O_3 的环境效应，以往估计美国由 O_3 造成农作物损失每年在10—20亿美元之间，近年来更精确的试验表明 O_3 对作物产生的影响比预计的要大得多。目前美国 O_3 的空气质量标准为1小时0.12ppm，试验表明低于0.12ppm能使作物减产，0.043ppm可使小麦减产40%。

大气颗粒物质最明显的效应是对太阳辐射的吸收和散射，因此使能见度降低，达到地面的辐射减少。在列宁格勒，由于颗粒增加估计阳光每年平均减少40%，冬季达70%，夏季为10%。1932年曾注意到颗粒物质与经济学颇有联系的联系。当时由于美国经济萧条，比之1931年大气颗粒浓度

低很多，但太阳辐射高得多。近来的估计表明，大气颗粒物对辐射的影响与 CO_2 为同一量级。颗粒物质的主要排放源是燃料燃烧和地面植被破坏造成土壤风蚀。此外还有痕量气体化学反应产生的固体颗粒，如硝酸盐和硫酸盐等，这些物质除了对辐射影响外，还作为大气凝结核。在相对湿度70%左右，生成云，对辐射进一步影响。颗粒物质明显的环境效应是大量的酸性粒子对酸雨形成有贡献。大气中的颗粒还含有多种有毒成分。其中有铅、多氯联苯(PCB)等，后者是致癌物质。人体的呼吸系统不能排阻直径小于 $2\mu\text{m}$ 的颗粒进入肺部，因此人体长期受这些物质的作用将严重影响健康。我国目前年排放的烟尘量为2800万吨，不包括化学反应产生的二次污染颗粒物。全国北方100%、南方50%的城市的含尘量超过国家规定的空气质量标准。研究这些颗粒物质在大气中的作用和反应，并提出防治和控制措施也是大气化学工作者的重要任务之一。

酸雨是严重的空气污染问题之一。它是硫酸和硝酸及它们盐的混合物。酸性降水中还包括一些有毒的金属物质，如镉、汞、铅和铝，还有微量的有机污染物，如烯烃，苯二酸脂，多氯联苯(PCB)和多环芳烃(PAN)。PCB和PAN为致癌物质。二十五年来，酸雨已使加拿大4500个湖泊变成死湖，4000个湖泊已受到严重威胁。英格兰北部，斯堪的纳维亚南部许多湖泊也被酸化。北欧、加拿大东南部、美国东北部的森林大量死亡或受到严重威胁。酸雨的危害已引起各国学者和政府机构高度重视。

酸雨是工业排放物 SO_2 和 NO_x 在一定条件下通过多种特定的化学反应形成的。研究酸化和输送过程，必然涉及氧化和催化的物理化学过程，确定反应速率。气象因子

(湿度、气流) 是形成酸雨的重要条件。我国的酸雨主要分布在长江以南尤以四川盆地和贵州中部为严重。酸雨主要来源于当地的大气污染，这与国外高烟囱造成的酸性物质长距离输送有很大影响的情况不一样。因此开展我国酸雨成因特点的研究颇有意义。

雨是从其母体——云发展而来，酸化了的物质被云捕获，云成为酸性物的储存器。另一方面酸性反应物 (SO_2 、 NO_x) 和氧化剂 (O_3 、 H_2O_2) 可先溶于云水中，然后通过反应形成酸云，云成为酸性物质的反应器。高山森林与作物可受酸云和酸云蒸发残留的酸性颗粒的长期作用，是目前一些森林死亡、退化的主要原因。对酸云的研究将对酸雨成因机制和评价酸云对高山森林和作物潜在影响作出贡献。

光化学烟雾是严重的局地性的二次空气污染物。以前曾一度认为光化学烟雾只发生在美国洛杉矶市，但后来发现世界上许多中小城市时有发生。我国的兰州固西地区也曾发生过此现象。光化学烟雾的形成起源于工业排放物 NO 和烃。在空气中 NO 很快和 O_2 结合生成 NO_2 。受阳光照射， NO_2 光解

生成氧原子并在空气中产生臭氧，它们都是强的氧化剂，与烃反应产生硝酸、过氧酰基硝酸盐和乙醛等。硝酸又可与大气中的氨反应产生大量的硝酸氨 (NH_4NO_3) 颗粒。这些物质刺激人眼使之流泪、恶心、头晕等症状，同时能见度降低。形成光化学烟雾的反应是十分复杂的，至今不能说完全清楚。

随着地球大规模开发，动植物最基本的养料物质 O_2 的干扰也开始受到注意。热带雨林将大气中的 CO_2 、水合成糖和脂肪，然后合成蛋白质和其它复杂物质。它释放出氧，是地球上氧气最大供应者。可是全世界 1200 万 km^2 的雨林每年以 15.7 万 km^2 的速度被砍伐，久之将严重影响 O_2 的平衡，这些短期内暂不表现出明显影响的局部事件累积起来将造成无可挽回的后果。

如前所述，大气化学研究主要对象是大气化学系统中各种物质的循环（物理的和化学的），上面列举的仅是有明显的气象和环境效应的例子。大气分布范围之广，成分之多，作用之复杂将为大气化学的发展开辟广阔前景，而目前仅是开端。