

中国淘汰哈龙行动

公安部 消防局
国家环境保护总局 编



A0944096

中国环境科学出版社

内 容 简 介

臭氧层的破坏将会影响生态环境和人类健康,引起国际社会的极大关注。哈龙是一种破坏臭氧层很强的物质。本书系统地汇集了有关淘汰哈龙的理论、方针、实践经验、技术和政策法规,详细地论述了哈龙对臭氧层的破坏和造成的危害、哈龙淘汰工作在中国的实施、哈龙替代技术、哈龙银行建设、哈龙淘汰有关的政策法规等方面的内容。可供从事环境保护、消防和哈龙淘汰工作有关的管理部門行政官员以及研究机构、设计院和生产企业的工程技术人员阅读参考。

图书在版编目(CIP)数据

中国淘汰哈龙行动/公安部消防局、国家环境保护总局编.
北京:中国环境科学出版社,2000
ISBN 7-80163-028-9

I. 中… II. 中… III. 灭火剂,哈龙 - 空气污染 - 污染防治 - 中国 IV. X511

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2000)第 49658 号

中国环境科学出版社出版发行
(100036 北京海淀区普惠南里14号)

北京市联华印刷厂印刷
各地新华书店经售

*

2000 年 11 月 第 一 版	开本 787×1092 1/16
2000 年 11 月 第一次印刷	印张 29 ½ 彩页 8
印数 1—20000	字数 755 千字

定价: 75.00 元

前 言

20 世纪 70 年代以来,哈龙一直作为一种气体灭火剂用于灭火器和灭火系统中。经科学家探测和试验,发现哈龙是一种破坏臭氧层很强的物质。臭氧层的破坏将会影响生态环境和人类健康,引起国际社会的极大关注。1985 年 3 月,联合国环境规划署在奥地利维也纳召开了保护臭氧层外交大会,并通过了《保护臭氧层维也纳公约》,1987 年 9 月,通过了《蒙特利尔议定书》。我国于 1989 年加入了《保护臭氧层维也纳公约》,1991 年签署了《蒙特利尔议定书》[伦敦修正案],1993 年 1 月 12 日,我国政府批准执行《中国消耗臭氧层物质逐步淘汰国家方案》。

哈龙是消耗臭氧层物质之一,联合国环境规划署建立了《关于消耗臭氧层物质的蒙特利尔议定书》多边基金,重点支持发展中国家淘汰 ODS 物质,特别是哈龙。我国一直十分重视哈龙淘汰工作,并得到《关于消耗臭氧层物质的蒙特利尔议定书》多边基金资助,于 1997 年 11 月 11 日批准了《中国消防行业哈龙整体淘汰计划》。

自 1998 年开始执行《中国消防行业哈龙整体淘汰计划》三年以来,由哈龙特别工作组在全国范围内组织立项,在政策和法规建设、关闭和转产哈龙灭火剂和灭火器材生产企业、组织哈龙替代品开发生产以及哈龙银行建设等方面,都取得了很大进展。

哈龙淘汰工作是一项牵涉到管理、技术开发、产品生产和应用、哈龙回收与销毁等方面的系统工程。为了我国整体淘汰哈龙的顺利实施,保证在国家水平上按年度哈龙淘汰目标实现最终达到哈龙淘汰,编写《中国淘汰哈龙行动》一书,作为工作纲领和操作指南文献是十分必要的。为此,在公安部、国家环境保护总局的领导和关怀下,哈龙特别工作组组织国内有关消防科研、生产、消防部队以及环保部门 20 多位专家、学者完成了《中国淘汰哈龙行动》一书的编写,该书汇集了有关淘汰哈龙的理论、方针、实践经验、技术和政策法规,比较详细地论述了哈龙对臭氧层的破坏和造成的危害、哈龙淘汰工作在中国的实施、哈龙替代技术、哈龙银行建设、哈龙淘汰有关的政策法规等方面内容,并附录 UNEP 和我国立项的所有导则、标准、法规等技术性文件,可供从事环境保护、消防和哈龙淘汰工作有关的管理部門行政官员以及研究机构、设计院和生产企业的工程技术人员阅读参考。

本书包括两大部分——正文及附录,正文包括理论、实施、替代技术、哈龙银行、法规等五篇,附录包括国际公约、议定书、国家方案、哈龙整体淘汰机制、批准条件及哈龙数据调查与预测数学模型等。

我们在本书编辑过程中,得到公安部、国家环境保护总局和各地公安消防局、环保局以及科研、生产企业的领导和专家的关心和支持,在此,一并表示感谢。

由于时间有限和经验不足,文中难免有错误和缺点,敬请批评指正。随着哈龙淘汰工作的不断深入,有关新的成果和资料将在再版时补充修改。

编 者

2000. 9. 7

第一章 大气的组成及臭氧层

第一节 大气的结构与组成

一、大气结构

二、大气组成

第二节 臭氧层的作用

一、臭氧层的作用

二、臭氧的分布和变化

第三节 臭氧层耗减的发现和现状

第二章 臭氧层的破坏机理

第一节 气相反应引起臭氧层破坏的机理

一、臭氧层的形成

二、气相反应引起的臭氧层破坏

第二节 非均相反应引起臭氧层破坏的机理及南极臭氧空洞形成

一、南极臭氧空洞形成原理

二、北极地区的臭氧层破坏的机理

三、中纬度臭氧减少的机理

第三章 臭氧层破坏产生的危害

第一节 对人类健康的影响

一、对免疫系统的影响

二、白内障

三、皮肤癌



第二节 对陆生动植物的影响

第三节 对水生生物的影响

第四节 对城市环境和建筑材料的影响

一、使城市环境恶化

二、对建筑材料的破坏

第四章 消耗臭氧层的物质

第一节 ODS 的命名

一、ODS 数字代码命名法的由来

二、Freon 数字代码命名法

三、字头组成缩写代码命名法

四、哈龙编码命名法

第二节 ODS 的品种和理化性能

一、CFCs 的品种和理化性能

二、哈龙的品种和理化性能

第三节 ODS 的应用

一、CFCs

二、哈龙

第四节 ODS 对臭氧层的破坏能力

第五节 受控 ODS 物质的种类

参考文献

第一章 大气的组成及臭氧层

地球上的大气是环境系统的重要组成要素之一，是维护生命所必需的物质。人类的活动和某些自然力的作用，释放出的物质和能量进入大气，会改变大气的组成和结构，将直接影响生态平衡。

影响大气环境的其它因素暂且不论，单就人们广泛应用的全氯氟烃(CFCs)和全溴氟烃(国际通称 Halon, 我国称哈龙)而言，就能够大量消耗臭氧层。此类化合物的大量使用和排放，必然导致大气臭氧层的破坏，进而对地球上的生物构成严重威胁。

第一节 大气的结构与组成

大气是指包围地球外围的空气层，总质量大约为 $5.3 \times 10^{15} \text{t}$ ，仅是地球总量的百万分之一。由于受重力的作用，大气从地面到高空逐渐稀薄，大气质量主要集中在下部，50%集中在 5km 以下，75% 集中在 10km 以下，98% 集中在 30km 以下。

一、大气结构

根据大气垂直方向上的热状况和运动状况，将大气分为 5 层，见图 1-1-1。

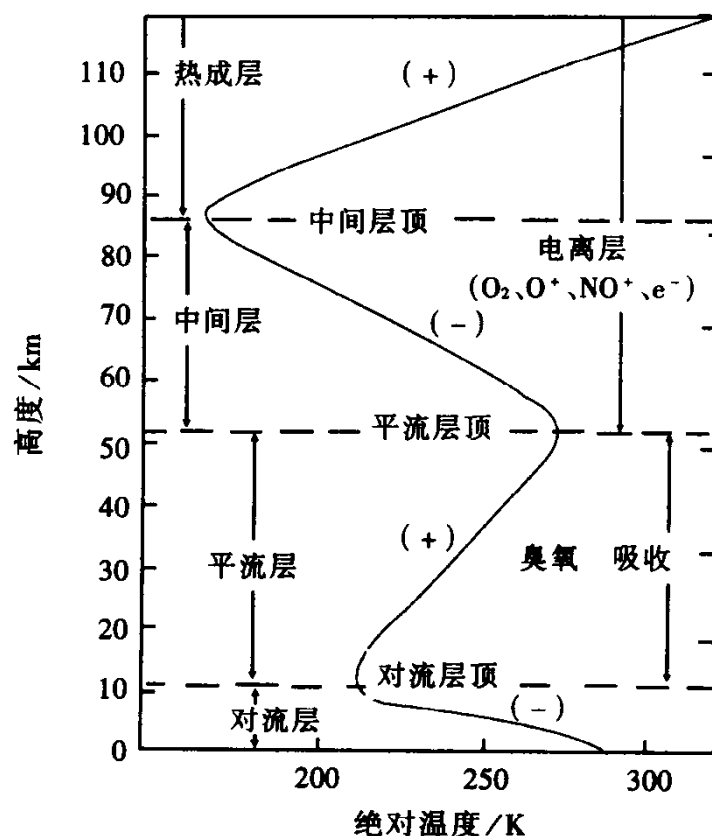


图 1-1-1 大气圈的层状结构

1. 对流层

对流层是大气中最低的一层,底界为地面,上界高度从赤道向两极逐渐减小。由于对流层和地面接触,从地面获得热量,使得大气温度随高度的增加而降低,通常每升高100m 大气温度降低 0.65°C 。对流层内具有强烈的对流作用,其强度随纬度的升高而减弱,即低纬度较强而高纬度较弱,这也就是对流层厚度为什么会从赤道向两极减小的原因。对流层厚度低纬度地区为17~18km,中纬度地区为10~12km,高纬度地区为8~9km。大气层质量的75%都集中在这里,云、雾、雨、雪等主要大气现象都发生在这一层,这里的空气也比较潮湿。对流层下界,自地表向上延伸1~1.5km 受地表影响最大,称为摩擦层或称为大气边界层。对流层对人类生产、生活和生态平衡影响最大。大气污染现象也主要发生在这一层,特别是近地面的大气边界层。

2. 平流层和臭氧层

对流层顶上直至大约50km 高度之间称为平流层。该层几乎没有水汽,因此空气比较干燥。垂直温度先是随高度增加而变化甚小,到30~35km 高度基本保持在 -55°C 左右,再往上温度则随高度增加而上升,到平流层顶温度升至 -3°C 以上。对流层顶以上,平流层内臭氧量增加,在15~25km 臭氧浓度达到最大值,称为臭氧层。臭氧层能吸收绝大部分太阳紫外线,阻挡了强紫外线辐射到地面,同时加热平流层,使地面生物和人类免受紫外线伤害。

3. 中间层

离地表50~85km 这一区域称为大气的中间层。在平流层之上温度随着高度增加而下降,中间层的温度可降至 -100°C ,在该层内又出现比较强的垂直对流作用。

4. 热成层

中间层之上,上界可达800km 以上的大气层称为热成层。该层内大气因直接吸收太阳辐射而得到能量,因此温度随高度而增加,并且日变化和季变化明显,昼夜温差可达几百度,由于在太阳辐射的作用下,大部分气体分子发生电离,而且有较高密度的带电粒子,是电离层的主要分布层。电离层能反射无线电波,其变化对全球的无线通讯有重大意义。

5. 逸散层

这是大气圈的最外层,离地表800km 以上。由于大气向上越来越稀薄,地心引力减弱,以致一个气体质点被碰撞出这一层后,就很难有机会再被上层气体质点撞回来,而进入宇宙空间了。逸散层是一层相当厚的过渡层,其高度约为2000~3000km,该层温度也随高度增加而升高。

二、大气组成

自然状态下,大气是由混合气体、水汽和杂质组成。除去水汽和杂质的空气称为干洁空气。干洁空气的主要成分为78.09%的氮,20.94%的氧,0.93%的氩。这三种气体占总量的99.9%,其它各种气体含量合计不到0.1%,这些微量气体包括氦、氖、氦、氙等稀有气体。在近地层大气中上述气体的含量几乎可认为是不变化的,称为恒定组分。

在干洁空气中,易变的成分是二氧化碳(CO_2)、臭氧(O_3)等,这些气体受地区、季节、气象以及人类生活和生产活动的影响。正常情况下,二氧化碳含量在20km 以上明显减少。近地层干洁空气组成如表1-1-1所示。

表 1-1-1 干洁空气的气体成分

气体	体积分数 ($\times 10^{-6}$)	气体	体积分数 ($\times 10^{-6}$)
氮	780 900	氦	1.0
氧	209 400	一氧化氮	0.5
氩	9 300	氢	0.5
二氧化碳	315	氙	0.08
氟	18	二氧化氮	0.02
甲烷	1.0 ~ 1.2		

大气中组分是不稳定的,无论是自然灾害,还是人为影响,会使大气中出现新的物质,或某种成分的含量过多地超出了自然状态下的平均值,或某种成分含量减少,都会影响生物的正常发育和生长,给人类造成危害,这是环境保护工作者应研究的主要对象。

第二节 臭氧层的作用

离地 10 ~ 50km 的大气平流层中,集中了大气中约 90% 的臭氧,见图 1-1-2。其中离地 22 ~ 25km 臭氧浓度值达到最高,称其为臭氧层。如果将地球上臭氧压缩至 1 个大气压,其厚度仅有 3mm 左右,就像是一件“厚度为 3mm 左右的宇宙服”。下面讨论一下有关臭氧层的作用和分布变化。

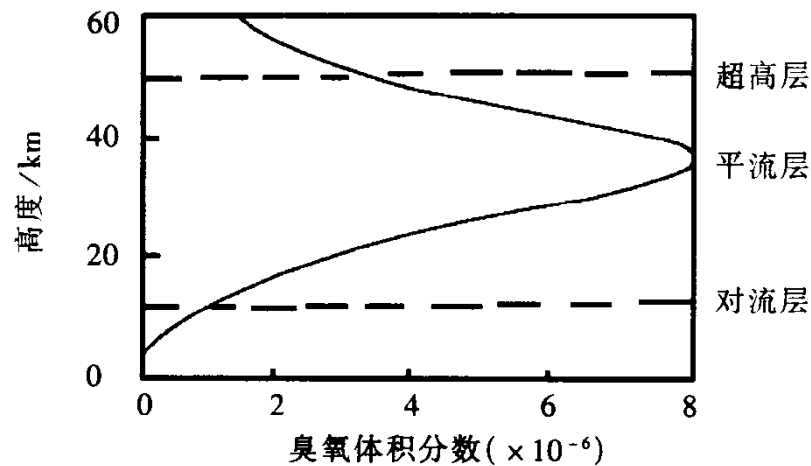
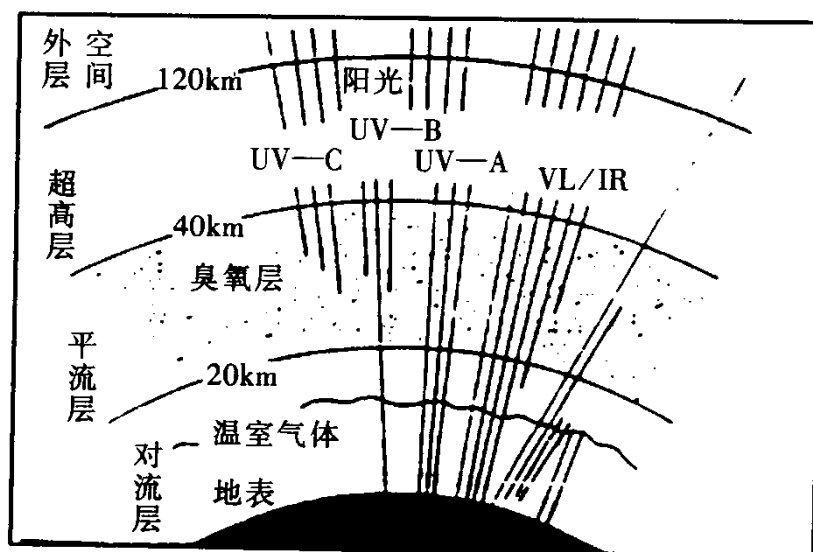


图 1-1-2 中纬度地区不同高度大气中臭氧浓度分布

一、臭氧层的作用

大气臭氧层主要有三个作用。其一为保护作用,臭氧层能够吸收太阳光中的波长 300 μm 以下的紫外线,主要是一部分 UV—B(波长 290 ~ 300 μm) 和全部的 UV—B(波长 <290 μm),见图 1-1-3 和图 1-1-4,保护地球上的人类和动植物免遭短波紫外线的伤害。只有长波紫外线 UV—A 和少量的中波紫外线 UV—B 能够辐射到地面,长波紫外线对生物细胞的伤害要比中波紫外线轻微得多。所以臭氧层犹如一件宇宙服保护地球上的生物得以生存繁衍。其二为加热作用,臭氧吸收太阳光中的紫外线并将其转换为热能加热大气,由于这种作用大气温度结构在高度 50km 左右有一个峰,地球上空 15 ~ 50km 存在着

升温层。正是由于存在着臭氧才有平流层的存在。而地球以外的星球因不存在臭氧和氧,所以也就不存在平流层。大气的温度结构对于大气的循环具有重要的影响,这一现象的起因也来自臭氧的高度分布。其三为温室气体的作用,在对流层上部和平流层底部,即在气温很低的这一高度,臭氧的作用同样非常重要。如果这一高度的臭氧减少,则会产生使地面气温下降的动力。因此,臭氧的高度分布及变化是极其重要的。



UV—C 短波紫外线;

UV—B 中波紫外线;

UV—A 长波紫外线;

VL 可见光;

IR 红外线

图 1-1-3 太阳辐射透过大气层示意图

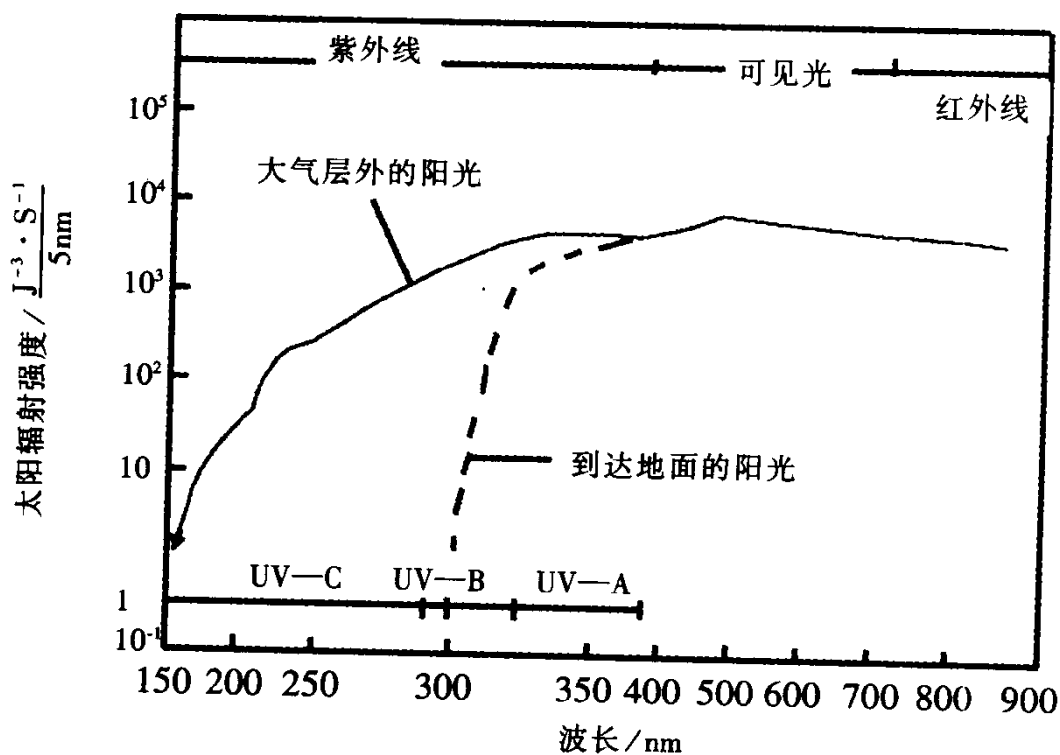


图 1-1-4 太阳辐射透过臭氧层的强度变化

二、臭氧的分布和变化

臭氧的分布如前面图 1-1-2 所示。低纬度地区臭氧峰值较高,而高纬度地区的臭氧峰值较低。

臭氧总量随季节变化,高纬度地区从冬季到春季的总量都大。从冬季到春季高纬度地区臭氧总量变大是传输效果引起的,属于力学作用。在低纬度平流层中生成的臭氧的大气被传送至高纬度并沉降。由于这种运动在冬季到春季期间较为活跃,所以在这段时间内的臭氧浓度较高。

上述传输作用引起的臭氧变化只局限于平流层下部,但在高度 30~35km 的空间则相反,夏天的臭氧浓度增高而冬天却降低。这与夏天通过光化学反应生成臭氧的速度较快是一致的,这便是所谓的化学作用。

第三节 臭氧层耗减的发现和现状

20 世纪 70 年代以来,从世界各地地面观察站对大气臭氧总量的观测记录发现,全球臭氧总量有逐渐减少的趋势,并推断臭氧的减少主要在臭氧层。

一些环境科学家认为,某些人类活动所散发的物质进入臭氧层后,参与了消耗臭氧的化学反应,破坏了臭氧层的自然动态平衡,因此出现了臭氧层耗减的迹象。

1974 年,美国加利福尼亚大学教授罗兰和莫利纳首先提出,世界上正在大量生产和使用的 CFCs,化学性能稳定,不易在对流层内分解,而扩散进入到臭氧层。进入臭氧层的 CFCs 受到短波紫外线 UV—C 的照射分解成 $\text{Cl} \cdot$ 自由基,参与了对臭氧的消耗。由此人们得出原来破坏臭氧层的元凶是 CFCs。同年在美国化学学会的年会上,报告了臭氧层减耗对人类健康和生存环境的危害性,使美国社会为之哗然。

1985 年,英国南极考察队队长法曼报告,他们从 1977 年起就发现南极上空的臭氧总量在每年 9 月下旬开始,迅速地减少到一半左右,形成一个“臭氧空洞”,持续到 11 月方才逐渐恢复。这一报道引起世界性的震惊,要求保护臭氧层的呼声十分高涨。

通过对卫星资料和地面观测的数据进行分析,得到了臭氧总量的变化趋势,详见表 1-1-2。

表 1-1-2 臭氧总量的变化趋势(% 10 年)

季节	卫星资料:1979—1991			地面观测:26°N ~ 64°N	
	45°S	赤道	45°N	1979—1991	1970—1991
12 月 ~ 3 月	-5.2 ± 1.5	$+0.3 \pm 4.5$	-5.6 ± 3.5	-4.7 ± 0.9	-2.7 ± 0.7
4 月 ~ 8 月	-6.2 ± 3.0	$+0.1 \pm 5.2$	-2.9 ± 2.1	-3.3 ± 1.2	-1.3 ± 0.4
9 月 ~ 11 月	-6.4 ± 3.2	$+0.3 \pm 5.0$	-1.7 ± 1.9	-1.2 ± 1.6	-1.2 ± 0.6

从表 1-1-2 可以看出,北半球上空的臭氧从冬季到春季有大量减少的趋势,而这种变化趋势在 20 世纪 80 年代更加明显。在赤道附近未出现明显减少趋势。在南半球中纬度则全年都有明显减少趋势。

不同地区臭氧总量的变化如图 1-1-5 所示。

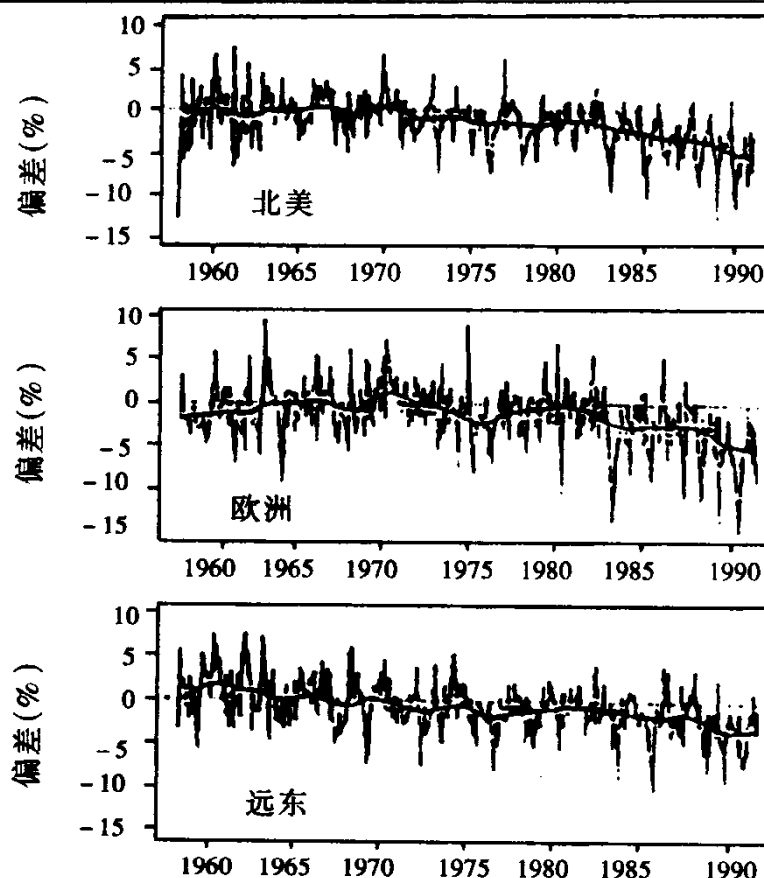


图 1-1-5 不同地区臭氧总量的变化趋势

该图清楚表明 20 世纪 80 年代与 60、70 年代相比,臭氧减少速度之间的差异。虽然臭氧减少趋势的强弱与地区有关,但是仍然可以发现 20 世纪 80 年代与过去相比,臭氧减少速度明显加快。

南极是一个非常寒冷的地区,终年被冰雪覆盖,四面环绕着海洋。从 20 世纪 80 年代中期开始出现关于南极上空臭氧层浓度在春季(10 月份)期间明显下降的报道起,进一步的测量表明,在过去 10~15 年间,每到春天南极上空的平流层臭氧都会发生急剧的大规模耗损,极地上空的臭氧层中心地带,近 95% 的臭氧被破坏。从地面向上观测,高空的臭氧层已极其稀薄,与周围相比好像是形成了一个“洞”,直径达上千公里,“臭氧空洞”就是因此而得名的,南极臭氧空洞示意图见图 1-1-6。卫星观测表明,臭氧空洞的覆盖面积有时甚至比美国的国土面积还要大。

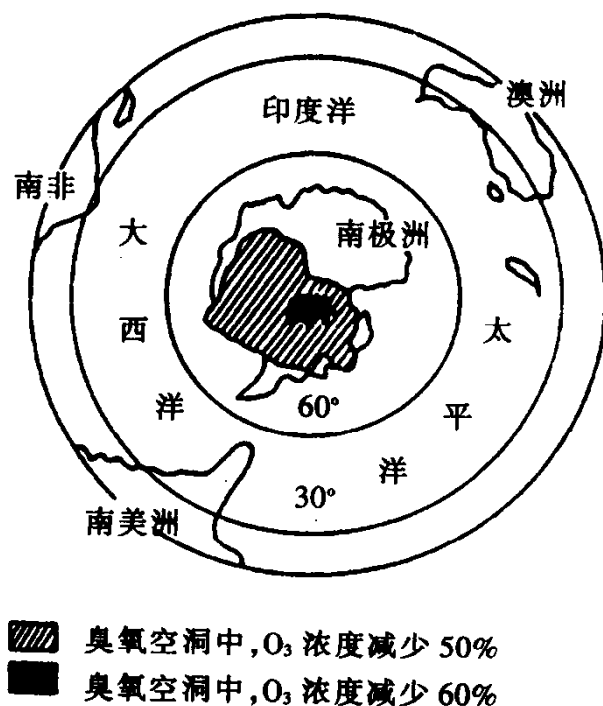


图 1-1-6 南极臭氧空洞示意图

臭氧空洞被定义为臭氧的柱浓度小于 200 D. U., 也即臭氧的浓度较臭氧空洞发生前减少超过 30% 的区域。臭氧空洞可以用一个三维的结构来描述, 即臭氧空洞的面积、深度以及延续的时间。1987 年 10 月, 南极上空的臭氧浓度降到了 1957—1978 年间的一半, 臭氧空洞面积则扩大到足以覆盖整个欧洲大陆。从那以后, 臭氧浓度下降的速度还在加快, 有时甚至减少到只剩 30%; 臭氧空洞的面积也在不断的扩大, 1994 年 10 月 17 日观测到的臭氧空洞曾一度蔓延到了南美洲最南端的上空。近几年, 臭氧空洞的深度和面积等仍在继续扩展, 1995 年观测到的臭氧空洞发生期间是 77d, 到 1996 年南极平流层的臭氧几乎全部被破坏, 臭氧空洞发生期间增加到 80d。1997 年至今, 观测到的臭氧空洞发生的时间也在提前, 连续两年南极臭氧空洞从每年的冬初即开始, 1998 年臭氧空洞的持续时间超过了 100d, 是南极臭氧空洞发现以来的最长记录, 而且臭氧空洞的面积比 1997 年增大 15%, 几乎可以相当于三个澳大利亚。这一切迹象表明, 南极臭氧空洞的耗减状况仍在恶化之中。

进一步地研究和观测还发现, 臭氧层耗减不只发生在南极, 在北极上空和其它中纬度地区也都出现了不同程度的臭氧层耗减现象。实际上, 尽管没有在北极发现类似南极空洞的臭氧损失, 但科学研究发现, 北极地区在 1~2 月的时间, 16~20km 高度的臭氧损耗约为正常浓度的 10%, 北纬 60°~70°范围的臭氧柱浓度的破坏约为 5%~8%。因此, 与南极的臭氧破坏相比, 北极的臭氧损耗程度要轻得多, 而且持续时间相对较短。不过近几年臭氧在北半球和北极有急剧减少的现象。

欧洲航天局 1999 年 11 月 30 日测得西欧北部上空的臭氧含量出现超低现象, 在英国、比利时、荷兰和斯堪的纳维亚半岛上空的臭氧含量几乎降到与南极上空的臭氧含量同样低的水平, 只相当于该地区往年同期臭氧含量的 2/3。

由美国、欧盟、日本等多个国家和地区的科学家进行的一项联合研究表明, 在 2000 年刚刚过去的冬季里, 北极上空臭氧含量急剧减少。据“第三次欧洲臭氧同温层试验”发表的新闻公报说, 2000 年 1~3 月间, 北极上空 18km 处的臭氧同温层里, 臭氧含量累计减少了 60% 以上, 这是近 10 年同一区域臭氧损失最严重的一次, 在距地面 20km 的上空, 臭氧损失相对要轻一些。在 3 月份的头两周, 北极上空臭氧平均含量比 20 世纪 80 年代的监测结果低 16%。北极上空臭氧减少将影响到整个欧洲上空的臭氧含量。2000 年 3 月, 希腊萨洛尼卡大学发表报告说, 欧洲上空的平均臭氧含量比 1976 年以前的水平低 15%。

1998 年日本北海道上空的臭氧量在过去 10 年间减少了 3.3%。

为了探明臭氧减少的原因, 正确评价臭氧减少所带来的影响, 了解臭氧等浓度面的高度分布和变化是十分重要的。在高度 40km 左右和高度 15~20km 的范围内臭氧明显减少, 因为 15~25km 高度范围内臭氧浓度最高, 所以即使与其它高度范围呈现相同的减少率, 对臭氧总量减少的影响也是非常大的。

我国在北京和昆明建立了两个观察站, 也对大气臭氧总量进行了观测。从 1979—1989 年 10 年间的观测结果可以看出, 上述两个站的上空的臭氧总量都出现下降趋势。北京站的纬度更高, 下降趋势更为明显, 见图 1-1-7。我国在青藏高原存在一个臭氧低值中心。中心出现于每年 6 月, 臭氧总浓度的年递减率达 0.345%, 这在北半球是非常异常的现象。我国上空臭氧总量减少情况见表 1-1-3。

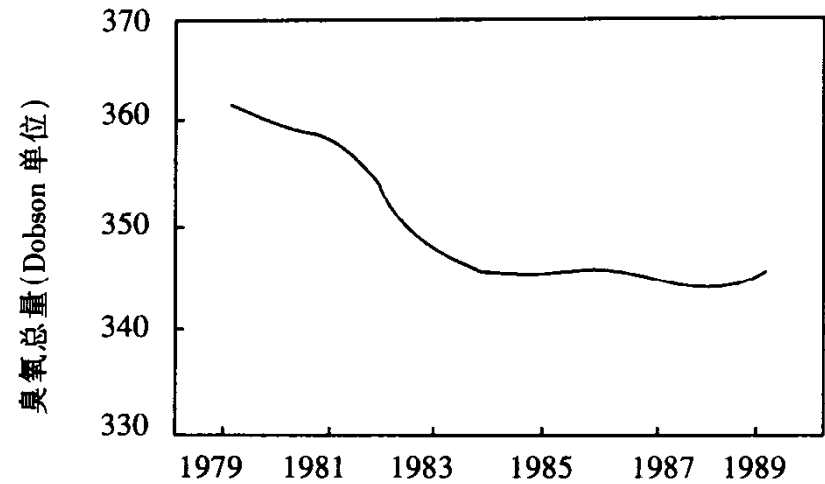
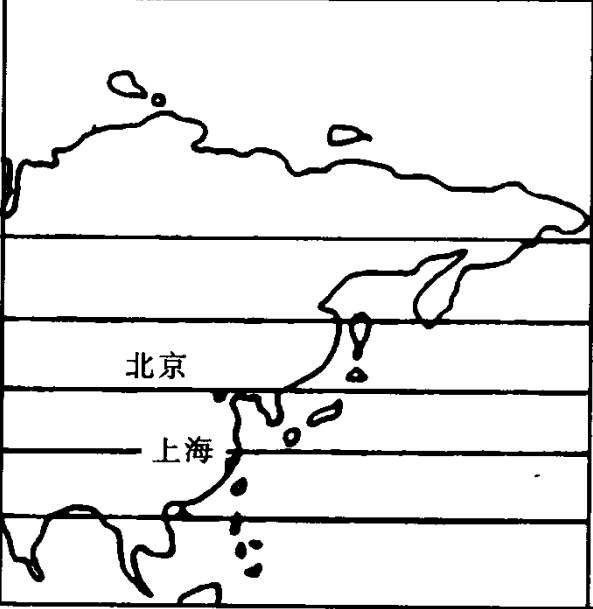
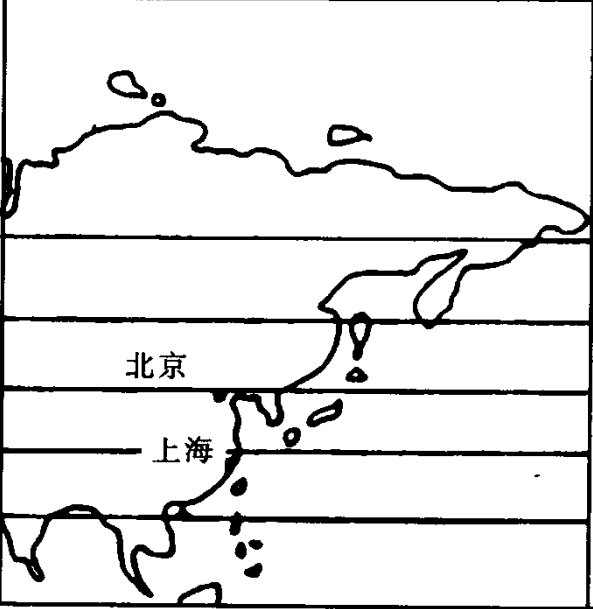


图 1-1-7 北京上空臭氧总量变化

表 1-1-3 我国上空臭氧总量减少情况

中国上空大气中臭氧总量减少情况(1969—1986 年)				
减少%			北纬	
全年	冬季		64°	
-2.3%	-6.2%		53°	
-3.0	-4.7		40°	
-1.7	-2.3		30°	
-3.1			19°	
-1.6			0°	

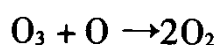
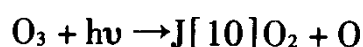
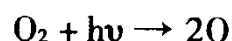
预测今后几十年内,大气中臭氧总量还将继续减少。即使采取措施,自 2000 年起完全停止使用 CFCs 和哈龙,大气臭氧总量也要到 100 年以后,即 2100 年才能恢复到 1985 年的水平。臭氧层的这种现状已经引起了各国政府和人民的普遍担忧。

第二章 臭氧层的破坏机理

第一节 气相反应引起臭氧层破坏的机理

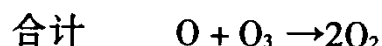
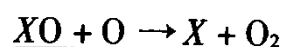
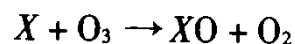
一、臭氧层的形成

在平流层中,一部分氧气分子可以吸收小于 $240\mu\text{m}$ 波长的太阳光中的紫外线,并分解形成氧原子。这些氧原子与氧分子相结合生成臭氧,生成的臭氧可以吸收太阳光而被分解掉,也可与氧原子相结合,再度变成氧分子。其过程可用下面的化学反应方程式来表示:



M 为反应第三体,它们是氮气和氧气分子,其作用是生成的臭氧相碰撞,接受过剩的能量以使臭氧稳定。臭氧的浓度取决于上述纯氧反应理论生成反应和消除反应的平衡状态,它可以大体上重现出臭氧浓度的高度分布。但是从定量角度看,这一理论得出的平流层臭氧浓度是实际臭氧浓度的 2 倍左右。

纯氧理论出现的问题,主要是没有考虑到大气中的微量成分的催化作用,通过链式反应消除臭氧。其链式反应方程式如下:



其中 X 为 $\text{H}, \text{OH}, \text{NO}, \text{Cl}$ 。

如果考虑了上述大气中微量成分消除臭氧的反应,再考虑大气运动效果,则大体上可以再现实际的臭氧高度分布。

在平流层中,臭氧的生成和消亡处于动态平衡,正常情况下维持在一定的浓度,此种动态平衡亦可用图 1-2-1 表示。

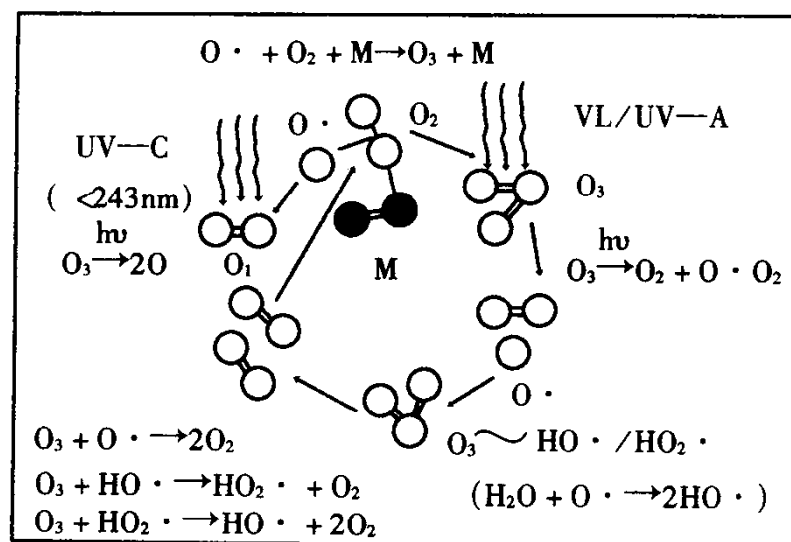


图 1-2-1 臭氧自然生消反应的动态平衡

二、气相反应引起的臭氧层破坏

人类生产和使用大量 CFCs，因其化学稳定性好、在对流层不易被分解而进入平流层。到达平流层的 CFCs 受到短波紫外线 UV—C 的照射，分解为 $Cl \cdot$ 自由基，参与对臭氧的消耗，见图 1-2-2。

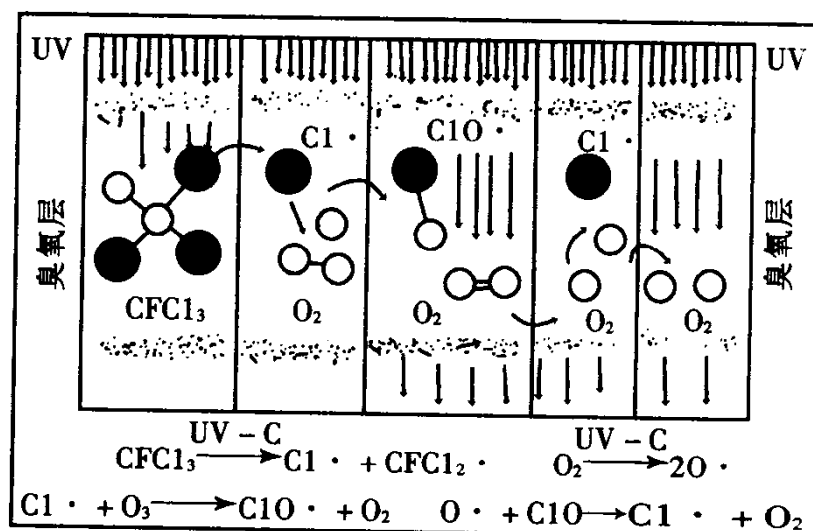
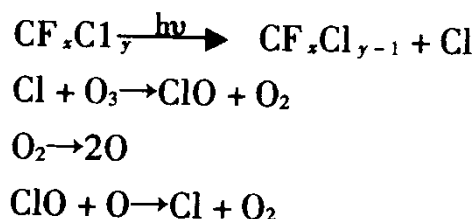


图 1-2-2 消耗臭氧的化学过程

$Cl \cdot$ 自由基消耗臭氧的连锁循环过程如下：



$Cl \cdot$ 自由基与 O_3 反应的速度比 NO 与 O_3 的反应快 6 倍。反应过程中释放的氯可以在平流层中存在好几年，因此一个 $Cl \cdot$ 自由基能够消耗 10 万个 O_3 就不足为怪了。

一般情况下 CFCs 放出一个氯离子。但是剩下的基团可以通过与氧气等的后续反应，使 CFCs 中的全部氯都以破坏臭氧层的活动形态放出。

与此类似，臭氧的消耗反应还可以通过溴原子来进行，这些溴原子是从卤代烷灭火剂即哈龙中释放出来的。虽然哈龙对臭氧的破坏能力比 CFCs 要高，但由于大气中哈龙的

浓度要远低于 CFCs,整体而言,哈龙对臭氧的破坏要比 CFCs 小。在我国使用哈龙 1211 和哈龙 1301 的数量很大,就其破坏臭氧层的能力而言是 CFCs 的 1/3,其破坏作用不可忽视。

仅仅根据气相反应理论,臭氧减少的最明显的高度应在 40km 附近。但是实际上臭氧减少趋势最大的高度是 20km 附近。而 20km 附近正是臭氧浓度最高的区域,这一事实进一步说明了臭氧层破坏的严重性。这种气相反应经典理论,与实际臭氧层破坏状况不一致的原因现已找到。这是由于破坏臭氧的反应通常是在颗粒状气溶胶表面进行,即非均相反应所造成的。正是非均相反应极大地破坏臭氧层才造成南极“臭氧空洞”,在下一节将给予详细介绍。

第二节 非均相反应引起臭氧层破坏的机理及南极臭氧空洞形成

一、南极臭氧空洞形成原理

自从发现在南极上空存在臭氧空洞以后,为了查实和弄清臭氧层耗减及臭氧空洞形成的原因,美国宇航局(NASA)牵头组织了数十个科学家于 1986 年和 1987 年的 9~11 月,两次赴南极进行臭氧探险活动,寻求揭示臭氧空洞形成的机理。在第二次探险中获得了有效的探测结果,由此推理出臭氧空洞形成的机理。

人类所排放的 CFCs 主要在北半球,其中欧洲、俄罗斯、日本和北美洲约占总排放量的 90%。这种不溶于水和不活泼的 CFCs,在头 1~2 年内在整个大气层下部并与大气混合。这种含有 CFCs 的大气从底部向上升腾,一直到达赤道附近的平流层。然后分别流向两极,这样经过整个平流层的空气几乎都含有相同浓度的 CFCs,然而由于地球表面的巨大差异,两极地区的气象状况是完全不同的。南极是一个非常广阔的陆地板块(南极洲),周围又完全被海洋所包围,这种自然条件下产生了非常低的平流层温度。在南极黑暗酷冷的冬季(6~9 月),下沉的空气在南极洲的山地受阻,停止环流而就地旋转,吸入周围的冷空气,形成“极地风暴旋涡”。这股“旋涡”上升到 20km 高空的臭氧层,由于这里温度非常低,形成了滞留的“冰云”。“冰云”中的冰晶微粒把空气中带来的 CFCs 和哈龙吸收在其表面,并不断积聚其中。当南极的春季来临(9 月下旬),阳光照向“冰云”时,冰晶溶化,释放出吸附的 CFCs 和哈龙。它们受到紫外线 UV—C 照射,分解出 $\text{Cl}\cdot$ 和 $\text{Br}\cdot$ 并与臭氧反应生成 $\text{ClO}\cdot$ 和 $\text{BrO}\cdot$,消耗臭氧。由于冰晶的吸附作用,积累的 CFCs 和哈龙在一段时间内集中分解出 $\text{Cl}\cdot$ 和 $\text{Br}\cdot$,再加上形成冰晶会发生各种各样的化学变化,促成了每年 9~11 月臭氧快速耗减,在特定高度臭氧几乎完全消失,导致臭氧空洞形成。

随着夏季的到来,南极臭氧层得到逐渐恢复,然而臭氧减少的空气可以传输到南半球的中纬度,造成全球规模的臭氧减少。

二、北极地区的臭氧层破坏的机理

南极能够形成臭氧空洞,人们自然会联想到北极亦可能发生臭氧空洞。根据这一推断,1989 年初,来自几个国家的 200 个科学家又聚集到北极进行考察探测。他们发现北极的春天,臭氧层中的 ClO 浓度升高和臭氧浓度降低,两者之间有着显著的对应关系(见图 1-2-3)。只是北极没有极地大陆和高山,仅有一片海洋冰帽,形不成大范围的强烈“极地风暴”,所以不易生成像南极一样大的“臭氧空洞”。但是由于北极亦有通过非均相反应破坏

臭氧层的典型物质,因此在“极地风暴”可以生成的年份里,北极也可能发生大规模的臭氧层破坏,近几年北极出现的“臭氧空洞”便足以说明问题。对于北极臭氧层耗减的日益严重,已经变得十分引人注目。

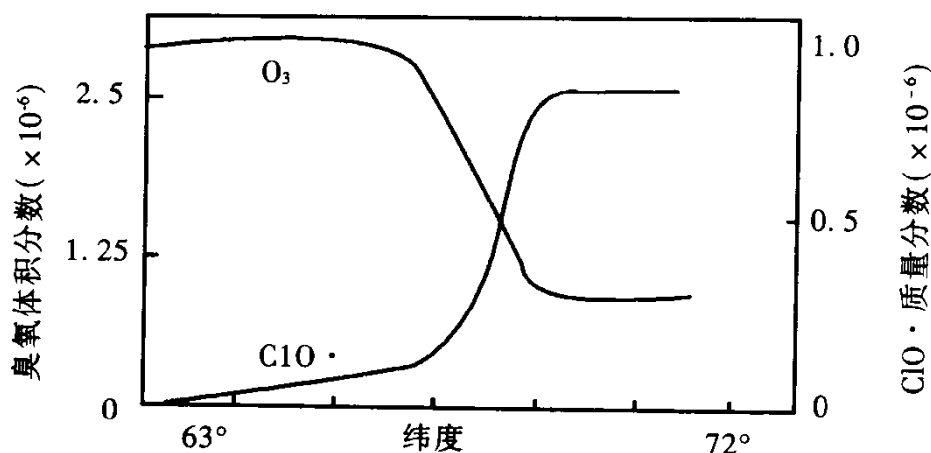


图 1-2-3 不同纬度上空 O_3 与 ClO 浓度变化

三、中纬度臭氧减少的机理

中纬度臭氧的减少趋势高于气相反应理论预测的结果,在高度 20km 附近臭氧减少的原因前面已经论述。在南半球,由于极地风暴的消失,南极“臭氧空洞”臭氧浓度很低的气团可以向中纬度扩散,从而稀释了中纬度臭氧使其浓度下降,人们认为这种稀释效应具有十分重要的作用。

北半球中纬度臭氧减少机理尚不十分清楚,一般认为有如下两种可能:

(1) 虽然北极地区极地风暴不稳定,仍可短时间形成一些“冰云”,并发生一系列非均相反应,破坏臭氧,减少了臭氧的空气可向中纬度扩散传输,或者 $ClO\cdot$ 等破坏臭氧的物质传输到中纬度,加速了臭氧破坏。

(2) 在中纬度平流层中存在的硫酸盐气溶胶,其表面上发生一系列非均相反应,加速了臭氧破坏。