

CHOUYANG YU SHENGTAI HUANJING

臭氧与生态环境

郭远珍 彭密军 编著

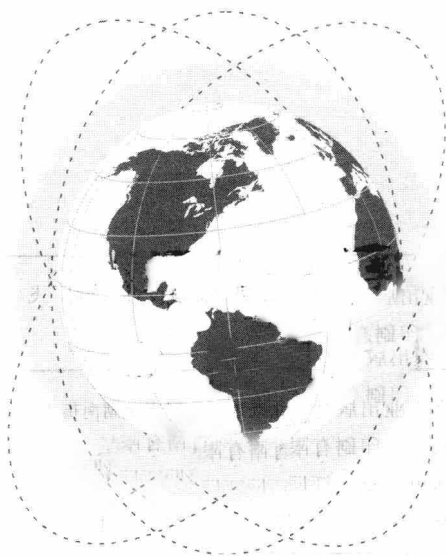


化学工业出版社

CHOUYANG YU SHENGTAI HUANJING

臭氧与生态环境

郭远珍 彭密军 编著



化学工业出版社

· 北京 ·

图书在版编目 (CIP) 数据

臭氧与生态环境/郭远珍, 彭密军编著. —北京:
化学工业出版社, 2012. 11
ISBN 978-7-122-15390-6

I. ①臭… II. ①郭…②彭… III. ①臭氧层-研究
IV. ①P421. 33

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2012) 第 225266 号

责任编辑: 王湘民

装帧设计: 韩 飞

责任校对: 周梦华

出版发行: 化学工业出版社 (北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)

印 刷: 北京云浩印刷有限责任公司

装 订: 三河市宇新装订厂

850mm×1168mm 1/32 印张 5½ 字数 141 千字

2013 年 1 月北京第 1 版第 1 次印刷

购书咨询: 010-64518888 (传真: 010-64519686)

售后服务: 010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书, 如有缺损质量问题, 本社销售中心负责调换。

定 价: 28.00 元

版权所有 违者必究



前言

臭氧是大气中保护地球生态环境作用极大的高空物质，臭氧层是地球的天然屏障，如同一把撑在大气层高空的无形“保护伞”，是保护地球生物和人类安全的“天兵天将”！

自1984年科学工作者在南极上空发现臭氧层空洞以来，已确认全球各地臭氧层的浓度均有减少，特别在地球的“三极”。臭氧层变薄和出现空洞，对人和生物是灾难性的可怕现象。人们普遍认为破坏臭氧层的罪魁祸首就是被人们一度欣喜若狂，钟爱有加，被认为性质稳定、无毒、无味、不燃烧，无任何副作用，人类发展、建设新生活中新创造出来的氟利昂等一系列人造物质。正因为它们稳定性好，寿命长，使它有足够的时间慢慢腾腾地漫游到臭氧层，虽然它们数量稀少，看不见摸不着，但在到达平流层后却被分解放出氯原子，吞噬臭氧，破坏臭氧层，成为天空中的魔鬼！

太阳是地球生物生存和活力的源泉，万物生长靠太阳。没有太阳就没有今天的生机盎然的地球，也就没有生物和人类。但太阳不是“智慧体”，它不会对地球特别恩赐只给地球生物和人类有益的东西（光、热）；它是一个发光体，是一个巨大的敞开的“核反应堆”，是一个兼容并蓄的巨大能源库，它每时每刻都在无选择性地、孜孜不倦地向周围放射各种波长的强烈辐射，并且有时还会发怒——骤然爆发，其辐射中的短波紫外线对人和生物都是致命的。在地球长期演化和生物进化中恰巧形成了一种和谐的平衡关系，臭氧被安排在了高空平流层专门吸收对生物有害的紫外线，保护着地球上生命的安全。如果臭氧层的臭氧减少，照射到地表的紫外线就会增多，这将是灾难，甚至是灭顶之灾！

臭氧层吸收紫外线、保护地球，没有任何别的客体取得如此的

成功，也没有什么可以替代。可以说没有动态平衡的臭氧层，就没有健康的地球，就没有人和生物存在的环境。保护唯一的地球，保护臭氧层刻不容缓，保护臭氧层也就是保护人类自己。

人类对臭氧的认识虽有 100 多年的历史，积累了一定的资料，但在臭氧对生态环境、气候和人类生存与发展影响上的深刻研究，还是近 30 多年的事。科学工作者也提出了各自的理论解释，但观点不一，分歧比较大。

臭氧层耗损，出现“臭氧空洞”到底是“人招来的天灾，还是天降祸于人”的天道行为？臭氧层耗损和出现空洞是人造物质所致，还是臭氧浓度起伏及空洞出现是一种自然规律的固有循环？人类还在更深入、更全面、更系统的研究之中，其真正原因、机制和它们对环境和气候潜在的、长期的影响，还得等时间和科学来揭示，相信科学最后会给出满意的答案。本书对不同学者（或学派）的观点、结论并未作简单的肯定或否定，只在目前引人注目的可能性问题上提供了一个合理的综合评述并力求客观，供读者参考。

在本书编写过程中得到许多同事的关心，特别要对他们智慧指导和付出的辛劳表示衷心感谢。笔者学知浅薄，挂一漏万，不当之处望读者批评指正！

编者 郭远珍
2012. 10



目 录

第一章 游荡于大气中，集中在平流层

第一节 概述	1
第二节 臭氧和臭氧层的发现与形成	4
第三节 臭氧的结构与性质	6
一、臭氧的结构	7
二、臭氧的一般性质	7
三、臭氧的国际认知历程	8
第四节 臭氧的测量与特性的表示	11
一、臭氧浓度单位	11
二、臭氧的几种特征密度	11
三、臭氧浓度（密度）的测量	12

第二章 臭氧的应用

第一节 臭氧浓度和纯度决定臭氧利与害	14
第二节 臭氧对人体健康和生物的影响	15
一、低浓度的臭氧对人体健康和生物有好处	15
二、浓度超标的臭氧对人体健康和生物是危害	16
三、臭氧对人体和生物的作用机理	18
第三节 臭氧在杀菌消毒等方面的作用	18
一、杀菌消毒	18
二、去除异味	19
三、解毒	20
四、防护保鲜	20
五、洗浴、美容、保健	21

第四节 臭氧在水处理中的应用	22
一、饮用水（自来水）的处理	22
二、游泳池和鱼池水的处理	24
三、瓶装纯净水、矿泉水、桶装水的处理	24
第五节 臭氧在医疗卫生领域中的应用	26
第六节 臭氧在食品等轻工业中的应用	27
一、清洗、除异味、消毒	27
二、防腐、保鲜	27
三、脱色、脱脂、漂白	28

第三章 臭氧的生成与耗损

第一节 大气中臭氧的来源	29
一、平流层中臭氧的生成	29
二、对流层中臭氧的生成	31
第二节 实验室和工业上人工产生臭氧	34
第三节 耗损臭氧的物质、途径	37
第四节 大气中臭氧的总量及变化	43
一、臭氧的总量	43
二、臭氧的空间变化	44

第四章 臭氧层空洞及形成理论

第一节 臭氧层	68
一、臭氧的保护伞作用	69
二、臭氧的加热作用	70
三、臭氧的温室气体作用	71
第二节 臭氧层空洞	72
一、臭氧层空洞的发现	72
二、臭氧层空洞的定义	73
三、臭氧层空洞的变化现状	74
第三节 地球“三极”上空的臭氧层空洞成因探讨	78
一、南极上空臭氧层空洞形成的化学理论——人造物质	

氯氟烃等造成	79
二、北极上空臭氧空洞	82
三、青藏高原上空的臭氧层状况	85
第四节 臭氧层空洞形成的其他理论	87
一、极地涡流隔离说	88
二、电子在平流层破坏氧化环境说	90
三、太阳活动和地磁场说	92
四、海洋说	94
五、火山口说（动力学理论）	95
六、其他观点	98

第五章 臭氧与环境、气候变化

第一节 人类生活在相互影响的“两个世界”	101
一、自然世界和人类社会文明世界	101
二、环境概念及环境和气候变化监测	105
第二节 全球面临的十大环境问题	108
一、全球气候变暖	109
二、臭氧层的耗损与破坏	110
三、生物多样性减少	110
四、酸雨蔓延	110
五、森林锐减	111
六、土地荒漠化	111
七、大气污染	112
八、水污染	112
九、海洋污染	113
十、危险性废物越境转移	113
第三节 臭氧与环境的关系	114
一、不同浓度和高度上的臭氧对环境的影响不同	114
二、近地（低空）臭氧是有害物质	116
三、吸收紫外线的高空臭氧层是生物的保护伞	121
四、平流层臭氧浓度变化（减小或形成空洞）的危害	126

第六章 国际合作保护地球家园是人类共同任务

第一节 臭氧层是全球高度复杂环境和气候系统中的重要一员	138
第二节 加强国际合作，共同行动保护臭氧层	140
一、联合国义不容辞的新责任	141
二、制定淘汰消耗臭氧层物质的途径和政策	146
第三节 共同行动，控制向臭氧层排毒（氯）措施和对策	147
一、禁止、减少氯氟烃生产和使用，控制向臭氧层排毒（氯）	148
二、中国是履行联合国公约保护臭氧层的负责任大国	154

附录一 有关生态环境、资源等各种国际组织

附录二 一些重要的国际公约、议定书和宣言

参考文献



第一章 游荡于大气中， 集中在平流层

第一节 概 述

地球自诞生后的数十亿年天文时期，是一个非常单调而死寂一般的天体，后由于吸附作用、小行星坠落而使其质量逐渐增大，从而内部活动开始加剧，火山喷发时大量的水汽也随之喷出和凝结，逐渐形成了“生命之源”的水圈，为以后生命的出现提供了基本条件和物质基础。地质时期，地球上开始有了生命，并逐渐进化，形成种类繁多的物种，组成了生物圈。

距今二三百万年前的第四纪时——“万物之灵”的人类诞生了，地球成为了一个充满无限活力和有生气的绿色星体，其中不断进行着十分活跃的物质循环和能量转换，自然界也变得更加复杂和有活力。原始人类的智慧略高于其他动物，能初步适应自然环境，利用自然界已存在的一切，经过极简单的劳动获取必要的生活物资，把自己作为自然生态环境的一个因素进而生存、繁衍和发展，这个时期人类与自然界的关系是十分和谐的。

正因为人类与动物的不同，人类不仅能利用自然界现存的东西，不单纯以生存被动适应自然界，而是以自己的智慧和力量能动地使自然界为自己服务，而获取所需要的一切。人类可以在一定程度上选择、控制、调节和影响自然界和周围环境。特别是现代，随着人口增加、科学技术进步、生产发展、经济繁荣，人类的这种能

动作用越来越大，对自然界的影响也越来越大。

二百多年前，西方的汽笛长鸣震撼了世界，工业革命摧毁了古老的农业社会，人类与自然界平起平坐、相互依存的和谐关系逐渐改变成了人类改造自然、开发自然、征服自然的关系。无数由人类活动促成的物理、化学和生物反应，改变了地球表面的特性——物质组成和能量结构，不同程度地改变了地球上物质循环和能量转换的自然过程。数以万计的人造物质或新释放的能量改变着水体、大气成分与能量状况和信息传递方式，使原来保持相互间高度适应、协调和统一的状态及相对的平衡受到了严重影响，甚至被破坏。

现今人类文明虽然使人类从自然界中得到了较为丰富的物质生活需要，提高了生活质量。但是，自然界内部各组成要素之间渐进的、相对稳定状态受不了人类超过一定限度的干扰影响，相互之间逐渐失去依存、调节和控制的能力，这就是人类对地球生态环境的破坏。

人类对地球生态环境的破坏，首先是对环境系统结构的破坏，即结构缺损，系统要素减少，结构层次发生改变等，如森林破坏、生物物种减少。系统结构破坏是生态环境失衡的重要原因；其次是系统功能衰退造成系统结构解体，如改变了生态环境中物质和能量的转移途径，甚至使能量流动受阻和物质循环在某一环节上中断等，物质和能量的输入与输出状态及传输方式、输入与输出的比例失调等，这些改变都会进一步导致生态环境失衡，造成危及全球的重大环境问题和生存危机。

20 世纪 70 年代以来，被称为全球范围内普遍存在的“3P”危机（Povert——贫困，Pollution——污染，Population——人口）和后来称之为五大问题的“粮食短缺，资源枯竭，能源紧张，环境污染，人口激增”及现在新出现的荒漠化、温室效应、海平面上升、地面下降、臭氧（O₃）层空洞、放射性污染等环境问题，都是人类为满足不断提高的生活质量需要，借助于科学技术，不顾一切地向自然界索取，又把大量废物倾泻给自然界，把自然界作为现代文明“垃圾箱”和“污水桶”所造成的恶果，这都是自然界对人类的惩罚！

人类终究是万物之灵，痛定思痛，在受尽各种自然报复之苦以后，开始认识到自己的过错，并检讨和反省自己对自然界的不文明

行为，以从未有过的伦理道德和负责任的态度关注这些问题，纠正自己的过失，恢复人与自然原有的那种相互依存的平等关系。这些问题不仅地球物理学家、大气物理学家、气象学家和环境保护方面的专家十分关心，而且生物学家、医学家、农学家、经济学家和社会活动学家都很关心，各国政府也极为重视。大家都有一个共识：解铃还得系铃人，人类造成的问题，还得由人类自己去解决，科学技术不完备所造成的问题，同样要由科学技术的探索和进步去解决。

人类历史是一部充满探索、创造和发明活动的历史，也是一部实践、认识，再实践、再认识，不断纠正自己不理智和不文明行为的历史。人类认识所固有的局限性，不可能对所有事物结果都有充分而正确的预见，因而事物进程难免都会产生一些缺陷，这些缺陷不会从根本上影响和阻碍人类的生存和发展，人们也没有必要对科学技术应用过程中付出的代价感到无限悲观。相反，人们要在每一次付出代价以后，努力掌握自然变化的客观规律，从而修改人类活动的行为准则，使整个人类探索活动建立在实事求是的基础上，在探索、创造和新技术应用中克服消极影响，开拓新的世界，绘出最新最美的画卷，写下振奋人心的篇章。

人们目前对臭氧的认识、臭氧浓度变化——臭氧层耗损、臭氧层空洞的出现，就是人类依靠科学技术为满足自己的需要而努力探索、发现的典型实例。臭氧层的耗损是人类利用科学技术创造出来的人造物质的侵蚀所造成的，这是人类认识的局限性对许多人造物质应用后果预计不足所引起的，是这些人造物质的分子“戳穿”了地球大气中这把无形而贵重的“保护伞”。长期以来，人们对臭氧的进一步了解缺乏热情，只利用了它对人类和生物的保护作用，却没有对它的保护作出任何有益工作，甚至对它施了暴，还心安理得。

直到 20 世纪 70 年代科学家们用基础科学知识、先进的技术、精密的仪器精确观测、全面分析研究后，才惊奇地发现臭氧层在耗损，天空出现了臭氧层空洞，先知先觉的科学家们这才大声疾呼：“人类必须堵住臭氧层空洞”！“补伞”到了刻不容缓的时候了，关注大气环境问题，就是关心地球上的生命和人类自己，否则，包括人类自身在内的生物圈的安危和生存将受到远大于温室效应、酸雨

等其他环境问题的威胁！

第二节 臭氧和臭氧层的发现与形成

1840年德国的舍拜恩在电解稀硫酸时，发现一种有特殊臭味的气体被释出，测出其分子量为氧原子（O）的3倍，因此将它命名为臭氧。同年法国科学家克里斯蒂安·弗雷德日也发现了这种有异味的氣體，并将它确定为臭氧。

1875~1880年人们研究太阳和星光光谱时，发现其中没有本应存在的波长 $\lambda=290\text{nm}$ 以下的短波辐射。1881年哈特莱在研究太阳光射到地表的光谱时，反复测定也都没有发现波长短于 290nm 的波段（紫外线）。由此，他大胆地提出了大气中存在臭氧层的结论。这是人类最早确定大气中有臭氧和研究大气层空间中臭氧层的活动。此后开普勒和多勃森在1913年在实验室发现臭氧具有很宽的吸收带，吸收中心在 255nm 附近。他们非常肯定地提出，短波紫外线经过大气层时被大气层中的臭氧吸收掉了，这些证实了哈特莱的预见。

1930年高兹指出臭氧层在距地表 $20\sim 30\text{km}$ 高度上浓度最大。1934年雷哥纳通过气球携带光谱仪到大气中进行测量的结果，第一次验证了这个正确的结论。

1930年卡波曼证实了大气中的光化学作用，波长小于 240nm 的短波紫外光能使氧气（ O_2 ）光解成氧原子，进而提出了臭氧的形成理论。

地球早期的大气——原始大气主要是由甲烷（ CH_4 ）、氨气（ NH_3 ）和易爆的氢气（ H_2 ）所组成的，既不含氧气，也没有臭氧。

大约30亿年前地球原始海洋与陆岸接触的水域出现了含有叶绿素的物质，它们能利用太阳光中的紫外线将水分解为 O_2 和 H_2 。在 O_2 参与下经过漫长的演化过程到第二期大气（即：次生大气），这时大气中含有了少量的 O_2 ，但还是没有臭氧，硬要说有的话，也是到了后期才出现极微量臭氧的。后来，海洋藻类开始繁生，利

用阳光进行光合作用，放出氧气，经过几百上千万年不断向大气中添加氧气，使得大气中氧气的积累量逐渐增多，另外从水分解中释放出来的氢气也不再向太空逃逸，而是与光合作用中吸收来的二氧化碳（ CO_2 ）合成为碳水化合物。光合作用的出现是地球演化过程中革命性的飞跃，使地球由天文时期、地质时期进入到了生物时期。大气也由 CO_2 、 N_2 （氮气）和 H_2O （水蒸气）为主要组分的原始大气转变成由 N_2 、 O_2 和 H_2O 为主要组分的现代大气。

大气中氧气不断增多，氧气在紫外线作用下光解的也就增多，生成的氧原子数量也增多， O 与 O_2 结合形成了 O_3 。正因 O_3 的生成和存在吸收了太阳辐射中的大部分紫外线，使得辐射到地面阳光中能量很强的紫外线大大减少，使得生物免受紫外线的杀伤，生物品种也逐渐由低级向高级进化，最后形成了丰富多彩的生物世界。臭氧因此成为了生物和人类的保护伞，成为了一堵保护地球上生命免受伤害、位居高空、不被一般人所知的无形天然屏障。

对流层上方的平流层（又叫同温层），它的高度在 $10\sim 50\text{km}$ 高空，是臭氧分布的主要地方。在距地面 $20\sim 30\text{km}$ 范围内臭氧浓度最大，储量最多，叫作臭氧层。整个臭氧层总质量约 30 亿吨，不到这一高度空气总质量的十万分之一。

臭氧层并不是一个厚度均匀、浓度均匀、纯臭氧的球面壳层，它无论在空间上还是在时间上，其形状、厚度和浓度都在不断地变化（图 1-1）。

在距地面 25km 高空大气中臭氧浓度约为 $0.428\text{mg}/\text{m}^3$ [国际上通用的臭氧浓度换算方法：在空气中时 $1\text{ppm}=2.14\text{mg}/\text{m}^3$ ；在水中时 $1\text{ppm}=1\text{mg}/\text{L}$]，每立方厘米约有 5×10^{13} 个臭氧分子。低空大气（对流层）中的臭氧主要来自闪电，即正负极高压放电使空气中的氧气转化为臭氧，其余一部分来自高空大气（平流层）的向下输送；另一部分则通过化学反应产生，特别是通过阳光对 NO_x （氮氧化物）的作用形成。一般说农村地表附近臭氧浓度很低，约为 $0.0428\sim 0.0624\text{mg}/\text{m}^3$ ，城市中则由于机动车辆多、烟雾多、污染较重，臭氧浓度比农村和郊区要高。

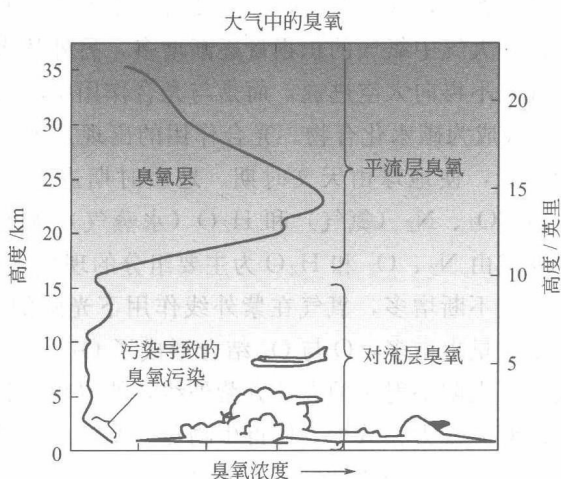


图 1-1 大气中臭氧随高度分布曲线

臭氧形成后，由于其密度大于氧气，会逐渐向臭氧层的底层降落，在降落过程中随着温度的变化（上升），臭氧不稳定性愈趋明显，同时因受到长波紫外线的照射，再度还原为氧气。臭氧层就是保持这种氧气与臭氧相互转换的动态平衡区域。

臭氧层是一个加热层，使得气温从地表向高空随高度增加而逐渐下降的趋势出现了逆转。所以，臭氧层在稳定大气热结构中也有积极作用，形象地说它也是一床覆盖在地球上层透明的“保温被”。臭氧层的加热保温作用与大气结构密切相关，因为在对流层与平流层之间有一个厚度在数百米到 1~2km 的过渡层——对流层顶，它阻挡着对流层的向上扩展，使平流层的气流基本上不受地面因数的影响。

第三节 臭氧的结构与性质

臭氧是氧的衍生物，臭氧和氧气是同一元素组成的不同单质，

即为氧的同素异形体，互称为同素异形体。臭氧又名三原子氧，即由三个氧原子（O）组成，分子式是 O_3 ，俗称“福氧、超氧、活氧”，英文译为“Fresh Air”，也就是“新鲜空气”的意思。

一、臭氧的结构

臭氧分子呈三角形结构，如图 1-2，它的中心氧原子利用它的 2 个未成对的电子分别与其他 2 个氧原子（O）中一个电子结合，形成臭氧 O_3 分子。键角 116.8° ，键长 127.8pm 。氧气分子的结构中双键连接 2 个氧原子，键长 112pm ，而氧原子的单键长 148pm 。

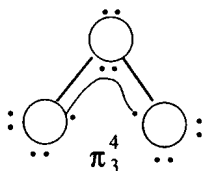


图 1-2 臭氧分子的结构及离域 π 键

臭氧结构中三个氧原子由离域 π 键——三个氧原子提供 4 个电子（中心氧原子提供 2 个电子，配位氧原子各提供 1 个电子）连接，符号表示为 π_3^4 。臭氧分子中没有单个电子，所以臭氧分子是反磁性的。臭氧分子也可以和不饱和有机分子加成，形成有 2 个共价键的臭氧键。

二、臭氧的一般性质

常温常压下，较低浓度的臭氧是无色气体，当浓度达到 15% 时，呈现出淡蓝色（天蓝色），有刺激性臭味（鱼腥臭味），液化后呈暗蓝色，固态呈蓝黑色。

臭氧的密度是 2.14g/L (0°C ， 0.1MPa)，沸点 -111.9°C ，熔点 -193°C 。

臭氧溶解于水的能力很强，在常温常压下，臭氧在水中的溶解度比氧高约 13 倍，比空气高 25 倍。臭氧水溶液的稳定性受水中所

含杂质的影响较大，特别是有金属离子存在时，臭氧可迅速分解为氧分子和氧原子。臭氧在水中的分解速度比空气中快得多：含量为1%以下的臭氧，在常温常压的空气中分解半衰期为16h左右。随着温度的升高，分解速度加快，温度超过100℃时，分解非常剧烈，达到270℃高温时，可立即转化为分子氧。

在水中臭氧分解就快多了，浓度3mg/L时，其半衰期为5~30min，但在纯水中分解速度较慢，如在蒸馏水或自来水中的半衰期大约是20min（20℃），然而在二次蒸馏水中，经过85min后臭氧分解只有10%，若水温接近0℃时，臭氧会变得更加稳定。

臭氧与氧分子性质不同，是由于臭氧含氧比氧气多，体积大，又是极性分子，因而分子之间的引力及形变性都大于非极性分子的氧气分子，从而呈现以上物理特性（表1-1）。

表 1-1 臭氧和氧气的物理性质

物理性质	氧气	臭氧
颜色(气体)	无色	淡蓝色
液体颜色	淡蓝色	暗蓝色
熔点/℃	-218.79	-193
沸点/℃	-182.98	-111.9
临界温度/℃	118.57	-12.1
分子量	32.0	48.0
临界压力/atm	49.77	54.6
生成热/(kJ/mol)		142.98
等张比容		75.7(90.2K)

臭氧在水中的溶解度较氧气大，0℃和 1×10^5 Pa时，1体积水可溶解0.494体积臭氧，200℃时迅速分解，所以无法像一般的产品一样可以贮存。用时须在现场制造，用空气制成的臭氧浓度一般为10~20mg/L，用氧气制成臭氧的浓度为20~40mg/L。

三、臭氧的国际认知历程

臭氧的国际认知历程可浓缩于图1-3(a)，(b)。