

大气臭氧研究

王贵勤 等 编译

赵柏林 审校

科学出版社

1985

内 容 简 介

本书比较全面地介绍了有关大气臭氧的论述。包括大气臭氧物理学,大气臭氧光化学及平流层臭氧,观测臭氧的方法和仪器,臭氧的变化及其与对流层、平流层光化过程和大气运动的关系,臭氧的全球分布。

全书共分三编。第一编为大气臭氧物理学,第二编为大气臭氧光化学,第三编为平流层臭氧研究。

本书可供从事大气臭氧研究、大气物理、大气化学、空间物理、环境科学、气象及航空技术等科技工作者参考,也可以作为高等院校有关专业教学的参考书。

大 气 臭 氧 研 究

王贵勤等 编译

赵柏林 审校

责任编辑 侯建勤

科学出版社 出版

北京朝阳门内大街137号

中国科学院印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

1985年1月第 一 版

1985年1月第一次印刷

印数:0001—2,400

开本:787×1092 1/32

印张:16 5/8 插页:1

字数:379,000

统一书号:13031·2764

本社书号:3818·13—15

定价:3.90 元

目 录

引言.....	vi
---------	----

第一编 大气臭氧物理学

第一章 绪论.....	1
第二章 臭氧的物理性质.....	6
§ 1 概论.....	6
§ 2 测量臭氧的单位.....	8
§ 3 臭氧的光学性质.....	12
第三章 臭氧的测量. 地面光学方法.....	22
§ 4 光学方法观测臭氧的基本原理. 紫外光谱段.....	22
§ 5 测量臭氧的光学仪器中使用的波长. 滤光器.....	30
§ 6 多布逊分光光度计.....	35
§ 7 滤光仪器.....	41
§ 8 用可见光谱段观测臭氧.....	46
§ 9 用红外光谱段观测臭氧.....	49
§ 10 气溶胶修正值	51
§ 11 逆转法	56
第四章 臭氧的高空和化学观测方法.....	66
§ 12 臭氧探测仪	66
§ 13 火箭观测	80
§ 14 从卫星上观测臭氧	84
§ 15 低层大气中测定臭氧的化学方法	88
§ 16 飞机化学观测	93
第五章 臭氧的光化平衡理论.....	97

§ 17	大气中的原子氧	98
§ 18	臭氧的辐射破坏	101
§ 19	臭氧形成和破坏的分子过程	103
§ 20	水汽参与臭氧的形成和破坏反应	109
§ 21	张弛时间和不稳定过程	114
§ 22	光化理论的意义	119
§ 23	关于中层大气臭氧层的理论设想	121
第六章	平流层和中层大气中臭氧的垂直分布	127
§ 24	臭氧垂直分布的概况	127
§ 25	大气臭氧垂直分布的类型及其交换	128
§ 26	臭氧平均垂直分布	134
§ 27	经向垂直剖面	141
§ 28	臭氧层的精细结构	143
§ 29	臭氧垂直分布的季节变化	147
§ 30	中层大气臭氧	151
第七章	对流层和近地面层中的臭氧	156
§ 31	概述	156
§ 32	对流层中臭氧分布的一般情况	157
§ 33	平流层与对流层之间臭氧的交换	159
§ 34	对流层中臭氧的传播	161
§ 35	对流层的层状结构	169
§ 36	近地面层中臭氧的形成。放电现象	173
第八章	臭氧与天气过程	178
§ 37	问题的提出	178
§ 38	臭氧和高空气压场	182
§ 39	急流区臭氧的分布	185
§ 40	平流层臭氧总量的变化及大气环流	190
§ 41	臭氧和平流层环流	197
§ 42	臭氧和空气的垂直运动	207
第九章	大气中臭氧环流的分析研究	210
§ 43	问题的提出	210

§ 44	一维问题, 垂直交换作用	212
§ 45	二维问题, 经向环流的作用	214
第十章	臭氧对大气结构和运动的影响	225
§ 46	大气增温作用	226
§ 47	臭氧与温度垂直分布	231
§ 48	从气体动力学观点看臭氧的热衰变	235
第十一章	世界台站网测量大气臭氧总量的方法和仪器	240
§ 49	积分法测量臭氧总量	241
§ 50	台站网测量臭氧总量使用的仪器标定方法	244
§ 51	台站网测量大气臭氧总量的一些情况	245
§ 52	臭氧总量测量仪器的正式比测的某些结果	246
§ 53	直读式臭氧自动测量仪的构造原理	251
§ 54	记录大气臭氧的高灵敏方法	260
参考文献		265

第二编 大气臭氧光化学

第一章	臭氧总量分布的观测	283
§ 1	总量	283
§ 2	垂直分布	286
第二章	经典光化学理论: “纯氧大气”	310
§ 3	引言	310
§ 4	平衡理论	311
§ 5	非平衡态理论	318
§ 6	运动对于光化学的影响	322
§ 7	中层臭氧	323
§ 8	理论的不确定性	332
第三章	“湿”大气臭氧光化学	340
§ 9	引言	340
§ 10	平流层臭氧的半定量理论	341

§ 11	“湿”平流层中的夜间过程	359
§ 12	有水汽存在的情况下中层大气光化学	360
§ 13	垂直混合对中层光化过程的影响	368
第四章	氧化氮在臭氧光化过程中可能的重要性——夜间臭氧分解的氧化氮机制	375
第五章	臭氧示踪	379
§ 14	用臭氧作示踪物研究大气环流时光化理论的重要性	379
§ 15	臭氧作为大气环流模式中的示踪剂	382
第六章	臭氧的光化过程和平流层动力学间的关系	386
第七章	平流层中的全球臭氧平衡	389
§ 16	引言	389
§ 17	Chapman 反应的全球变化率的计算	393
§ 18	试验中的误差和不确定性	398
§ 19	水汽反应	406
§ 20	氧化氮反应	409
参考文献		415

第三编 平流层臭氧研究

第一章	历史简介	422
第二章	臭氧的生成和分解	425
§ 1	纯氧平流层中的反应	425
§ 2	氢-氧大气中的反应	428
§ 3	甲烷氧化物的反应	441
§ 4	氮-氢-氧大气中的反应	448
§ 5	氯-氮-氢-氧大气中的反应	465
第三章	太阳辐射	477
第四章	大气参数	487
第五章	对流层和平流层中的光分解及其作用	499

参考文献.....	508
附录 人类活动对臭氧层的影响及一些可能的地球物理后果——世界气象组织宣言 (1978)	515

第一编 大气臭氧物理学*

第一章 绪 论

一、大气臭氧问题研究的进展

1840 年 Schönbein 提出在大气中存在一种具有特殊气味的气体成分,用希腊文命名为 OZEIN. 后来,许多物理学家、气象学家在实验室内以及通过光谱的观测都证实了臭氧的存在. 1881 年 Hartley 在实验室里观测到臭氧在紫外光谱区有很强的吸收带. 他进一步论证了臭氧是高层大气中的一种正常成分. 大气臭氧的存在,可以解释地面观测到的太阳光谱在紫外区突然中断的现象.

二十世纪以来,臭氧的研究得到了广泛的重视. 1920 年 Fabry 和 Buisson 对大气臭氧进行了定量的分析. 他们首次测定出大气臭氧的总量,并获得如下的结论: (1) 臭氧吸收相当数量的太阳紫外辐射; (2) 利用臭氧对太阳紫外辐射的吸收,能够测定大气中的臭氧含量; (3) 在大气中臭氧构成一个独特的层. 这是“大气中具有独特气体的清晰层次”. 大约在 1926 年,发现了臭氧变化与天气形势有明显的联系. 1929 年,观测臭氧的精密仪器——多布逊 (Dobson) 分光光度计研制成功. 同年建立了国际臭氧委员会. 后来, Götze 采用间接方法——逆转法观测了平流层中臭氧的垂直分布. 观测结果表明: 臭氧层的高度位于 10—50 公里间,在 25 公里附近浓度极大. 1930 年 Chapman 首次进行了臭氧层的理论研

* 本编内容主要取自 Хргиан (1973).

究,他分析了高层大气中臭氧的生成和分解过程,建立了臭氧层的光化学理论。

1946—1949年科学工作者用火箭探测大气臭氧成功,使臭氧的研究进入了新的阶段。火箭探测结果证实了以前用理论分析和地面观测得到的大气臭氧垂直分布是正确的。

七十年代以来,臭氧探空仪开始直接用来测量大气臭氧的垂直分布和总含量。气象卫星观测大气臭氧也已取得成效。大气臭氧作为全球性问题研究,时机已经成熟。早在国际地球物理年(1957—1959)期间,就已组织了全球的臭氧观测。到1971年为止,世界上已有140个臭氧观测站进行常规观测。

中国是开展大气臭氧测量比较早的国家之一。三十年代至五十年代,在上海和北京曾进行过短时期的观测。目前,北京和云南两地均已设站开展臭氧的常规观测工作。

1954年印度科学家 Ramauathan 论述了“大气臭氧和大气环流的关系”,并指出把大气臭氧和大气运动联系在一起研究,是一个值得注意的方向。近年来,各国科学家对大气臭氧与天气过程的关系进行了不少探讨,对气旋、锋面、辐散区和辐合区中臭氧的变化和迁移,有了进一步的了解。现已肯定,臭氧参与了大气环流;臭氧可以作为大气环流的示踪物质来使用。

近来臭氧与地球环境的关系特别为人们所关切。人类活动不仅污染着对流层,同时也污染着平流层,影响到臭氧含量的变化,从而引起一系列环境问题。

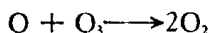
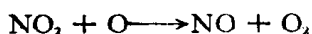
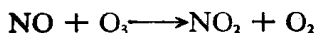
大气臭氧的研究是个全球性的课题。世界气象组织(WMO)和国际大地测量与地球物理协会(IUGG)都设有专门组织来协调大气臭氧的科研工作。为了对臭氧进行全球性监测和研究,世界气象组织于1975年和1978年分别发表

了两个公告(见附录)。总之,大气臭氧是近年来十分活跃的一个科学领域。

二、研究大气臭氧的意义

尽管臭氧在大气中的含量很少,但它对于人类和生物的影响却非常重要。研究证明,甚至是低级的生物形态都十分密切地依赖于大气臭氧。确切地说,过量的太阳紫外辐射对于这些低级生物的生态是有害的。假如大气中没有臭氧成分存在或者其含量减少,太阳紫外辐射就会过量地到达地面,紫外线辐射分解细胞核的染色质,阻止细胞核分裂,即阻止细胞增生。这种效应在波长 $2550-2650 \text{ \AA}$ 的辐射段最为明显,当波长 $\lambda > 2900 \text{ \AA}$ 时此效应显著减弱。紫外辐射对人的危害主要是毁坏去氧核糖核酸,使人的皮肤灼伤。由于人类活动影响到臭氧的循环,近年来发现大气中臭氧的含量有减少的趋势。据统计,臭氧在大气中的含量减少 1%,太阳紫外辐射 β 射线 ($2800-3200 \text{ \AA}$) 透射到地面的量增加 1.5—2.0%;而人们患皮肤癌症的数目则与 β 带辐射强度成正比。因此,人类活动对臭氧含量的影响是一个众所关注的问题。另一方面,大气中若含有过量的臭氧,对人的呼吸系统也有严重的破坏作用。卫生学家研究的结果表明,当空气中的臭氧浓度达到 0.1×10^{-6} 时,人的呼吸道就会发炎。空气中若含有 10^{-6} 的臭氧,人们仅可以在这样的环境中活动 1—2 小时。如果空气中臭氧的浓度增加到 5×10^{-6} 时,人的生命就会发生危险。在平流层上层大气中经常可以观测到臭氧达到这一浓度。例如在春季,12—13 公里高度上臭氧的浓度就能达到这一数值。在高于 21 公里的高度上,臭氧的浓度更高,这正是超音速飞机飞行的高度,机组人员和乘客需要进行防护。对飞行员而言,即使是在较低的高度上飞行,也需要预报臭氧浓度的变化。同

时,飞机在平流层中飞行会影响大气中臭氧的含量,使紫外辐射增加(表 1)。超音速飞机的发动机是产生 NO 的源,而 NO 同臭氧进行光化反应,并且 NO 在大气光化反应中起催化作用。一个 NO 分子可以同原子氧 O 和臭氧 O₃ 组合多次反应:



类似上面的催化循环反应过程导致大气中臭氧含量的减少。

表 1 每百架飞机在平流层中飞行与 β 带辐射增加百分比

飞 机 类 型	β 带辐射增加百分比
新的亚音速飞机	0.04
亚音速飞机	0.4
新超音速飞机	1.6
超音速飞机	6

一般超音速飞机,在低空(17 公里)飞行,限制其数量 30—50 架,这样就不会对臭氧含量产生显著的影响。巨型超音速飞机的飞行高度很高,排出的燃烧废气中含有水汽,促使臭氧的反应过程复杂化,对臭氧层能产生明显的破坏作用。

臭氧浓度的变化与大气环流有关。臭氧从平流层渗透到对流层而受到破坏。在对流层中由于工业污染,还可能在大气中补充一些臭氧。

值得注意的是人们广泛地使用有机化合物,大量地使用氮肥以及向大气中不断地排放氟里昂 CF₂Cl₂ 和 CFCl₃,它们上升到平流层,在紫外线作用下进行光化学反应,促使臭氧分子的破坏。以 1972 年产生的速度为准,若继续向大气中排放氟里昂,臭氧最终可减少 10%,不确定因子约为 2。图 1 给出 CFCl₃ 的分布情况。按 1973 年的统计,全世界产生氟

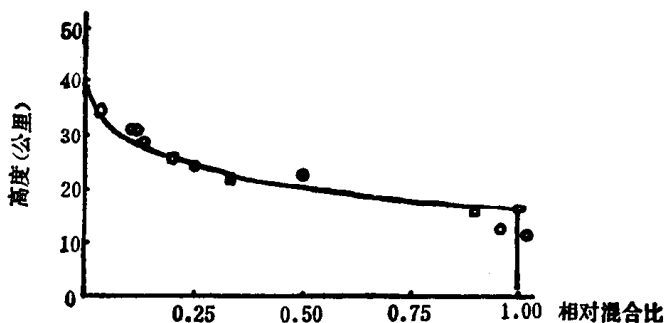


图 1 CFC_{12} 理论分布与 NOAA, NCAR 测量的比较

相对混合比是平流层混合比被对流层顶混合比除,

○——NCAR 计算值, □——NOAA 计算值

里昂 CF_2Cl_2 和 CFC_{12} 分别约为 50 万吨和 30 万吨. 这些物质释放于大气中后, 在平流层中缓慢扩散从而有一个迟延的时间. 氟里昂分子的平均寿命可达 50—100 年, 因此大气的自我清除需要有一个世纪. 如前所述, 假设大气臭氧果真减少了 10%, 紫外线 β 辐射将增大 20%, 人们患皮肤癌的病例也要相应增大 20%, 其他的生物也要受到影响.

另一个为人们所关注的问题是臭氧对气候的影响. 臭氧是平流层的热源. 臭氧随高度的分布直接影响平流层的温度结构. 世界气象组织估计, 人类活动使臭氧减少, 将会引起平流层上层温度降低 10°C (这个结论是按 1972 年氟里昂产生水平计算的). 臭氧总量的改变, 将改变太阳光的透射率和地球向上的红外辐射.

评价臭氧减少的生物和气候影响, 可能需要一个长的时间. 1975 年 9 月国际平流层和中间层问题组宣布进行臭氧研究的国际合作. 从各个方面来研究平流层环境, 臭氧层是一个重要的课题. 当前它正吸引着很多科学工作者从事这个领域的研究和开拓工作.

第二章 臭氧的物理性质

§ 1 概 论

臭氧是氧的同素异形物质——三原子氧，这大概首先是 Schönhein 在 1864 年证明的。臭氧分子中的原子可能位于边长为 $1.278 \text{ \AA}$ 、顶角为 $116^\circ 49'$ 的等腰三角形的顶角上。不久前，O. M. Розенталь 提出了关于臭氧分子的非对称性和非线性的结构之假设。但是，T. B. Ягодковская 等在 1967 年通过计算臭氧分子振动频率证实，上述臭氧分子对称三角形模型与观测结果是一致的。

臭氧分子 O_3^{16} 的质量是 7.97×10^{-23} 克。

重氧原子 O_{18} 同时可能加入臭氧分子。根据近似计算，大气中的臭氧有约 0.21% 的 $\text{O}^{16}\text{O}^{18}\text{O}^{16}$ 分子和 0.41% 的 $\text{O}^{16}\text{O}^{16}\text{O}^{18}$ 分子。这些比较重的分子在臭氧的形成和破坏过程中的作用尚未弄清楚。

如果认为臭氧分子中的原子是等腰三角形分布，则臭氧分子 O_3^{16} 的转动惯量依次为 $I_A = 7.87 \times 10^{-40}$ ， $I_B = 62.84 \times 10^{-40}$ ， $I_C = 70.89 \times 10^{-40}$ 克·厘米²。这个分子的偶极矩相对来说很大，其值等于 $(-0.53 \pm 0.02)\text{D}$ 。因而，臭氧具有相当强的旋转谱，它可以在振动的微波范围清楚地观察到。在表 2 中引入 Hughes 和其他人的臭氧分子的振动波数，其中也包括重氧原子 O^{18} 。从表中看出，比较重的分子具有比较小的振动频率。

处于气体状态的臭氧具有浅蓝的色彩，当空气中含有

表 2 不同成分臭氧分子的波数 (厘米⁻¹)

	Hughes			Clough 和 Kneizys
	O ₃ ¹⁶	O ¹⁶ O ¹⁸ O ¹⁶	O ¹⁶ O ¹⁶ O ¹⁸	O ₃ ¹⁶
ν_1	1110	1080	1095	1103.16
ν_2	701.4	697	688	—
ν_3	1045.2	1008	1029	1042.10

15—20% 的臭氧时,其色调更加明显,这与臭氧对光谱橙黄波段的弱吸收有关,在 Chappuis 吸收带, $\lambda = 6010 \text{ \AA}$ 吸收达到最大。

在一个大气压下,温度为 29℃ 时,气态的臭氧具有密度 $\rho_{30} = 2.144 \times 10^{-3}$ 克/厘米³ 和比热 $C_p = 0.190$ 卡/克 (在 0℃)。在 -111.9℃ 时,臭氧就液化呈深蓝色的液体,密度为 1.46,粘度为 4.2×10^{-2} 泊,蒸发潜热等于 75.6 卡/克。在温度为 -183℃ 时,液态臭氧的密度为 1.57,而当温度为 -192.7℃ 时,它就固化为深紫色的晶体。液态臭氧的临界温度等于 -12.1℃,临界气压为 54.6 个大气压。

当空气中含有 $10^{-4}\%$ 的臭氧浓度时,就能嗅到臭氧的特殊味道。

臭氧在水里的溶解能力比氧强,它的溶解度在一个大气压下,温度为 0℃ 时达到 1.09 克/升,温度为 10℃ 时达到 0.87 克/升。硅胶和铝胶对臭氧的吸附很好。如在臭氧分压为 20 毫米汞柱,温度为 0℃ 时,硅胶吸收约 0.19% 的臭氧 (按重量计),在温度较低的情况下,吸附量明显地减弱。处于吸附状态的臭氧非常稳定。臭氧的电离电势等于 12.8 电子伏。

臭氧的化学性质主要有两个特点: 不稳定性和氧化性。在空气中混合少量的臭氧时,臭氧分解得相当慢,但当温度升高时,它的分解就加速,当温度高于 100℃ 时,其分解就更快

了。空气中的 NO_2 , Cl_2 以及银、铜、铁、锰等金属氧化物的催化作用,都能加速臭氧的分解。

臭氧具有强烈的氧化性,因为一个氧原子非常容易脱离它的分子。在常温下,臭氧能氧化大多数金属,但金和白金组除外。在含有臭氧的空气中,白银变黑;臭氧同水银结合成 HgO 的氧化物;它使黑色的硫化铅 PbS 变成白色的 PbSO_4 ;把 As_2O_3 变为 As_2O_5 等等。臭氧同大气中的许多气体发生反应。硫化氢 H_2S 同臭氧化合,分解出气体硫,亚硫酸酐 SO_2 变成硫酸酐 SO_3 ;氧化亚氮 N_2O 变成氧化氮 NO ;氨 NH_3 变成硝酸铵盐 NH_4NO_3 。

在第四章中将详细叙述臭氧同无机物的一个重要反应——分解碘化钾,因为这个反应被广泛地用于臭氧的定量分析。早在 1880 年就有人提出无色的一氧化铊变成褐色的氧化物,对于这个反应目前知道的仍然比较少,这种反应可以用来定量地分析臭氧。

臭氧能使许多饱和、非饱和的及链状碳氢化合物的有机物质氧化。例如,臭氧使 $(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{CH}_2)_2\text{S}$ 转变成 $(\text{C}_6\text{H}_5)_2 \cdot (\text{CH}_2)_2\text{SO}_2$ 等等。臭氧使靛蓝和许多有机的染料退色,由此可以利用臭氧漂白布。

特别有趣的是臭氧同一些有机染料之间的相互作用,这些有机染料在含有臭氧的空气中强烈地发荧光。比如丫啶二胺,核黄素和鲁米诺,特别是洛丹明-B 以及与其相似的洛丹明-C 就是这样的物质。所以这些物质被用在臭氧探空仪器中。

很早以前,就已发现臭氧有破坏天然橡胶的特性。

§ 2 测量臭氧的单位

在大气中臭氧的含量很少,而同时又很易变化。物理学家们既在大气的近地面层(此处臭氧量非常少)测量臭氧,同

时又在大气的高层中（此处臭氧的相对浓度和绝对浓度均比近地面层要高得多）进行测量。所以关于臭氧测量的单位是很重要的，而且应当详细地加以说明。遗憾的是，在文献中同样一个概念，如“臭氧密度”，常常用各种不同的名词来表示，同时，同样一个名词，如“臭氧浓度”，各个作者又用来表示不同的意思。

大气中臭氧的总量通常用空气层的厚度（厘米）来表示，假定这个空气层在标准大气压 760 毫米汞柱和标准温度 0°C 下全部变成臭氧，用 X 来表示臭氧总量（有时用 Q 表示）。在这种情况下，值 10^{-3} 厘米正好叫作一个 Dobson 单位，简写成 Du。

下面各种特性常用来描述大气层或者大气区的臭氧含量。

(1) 臭氧密度（分密度） ρ_3 ，有时用 γ 表示，通常用微克/米³ 的单位， $1 \text{ 微克/米}^3 = 10^{-6} \text{ 克/米}^3$ 。

臭氧密度还可以用 1 公里空气中的臭氧厚度来表示，值 10^{-3} 厘米/公里（按体积相当于 10^{-8} ）与 21.414 微克/米³ 的臭氧密度相应。美国学者把它表作 pphm。

同时，密度 ρ_3 正比于 1 立方厘米的臭氧分子数，用 N_3 来表示它。1 微克/米³ 的密度相应于在 1 立方厘米中 $N_3 = 1.255 \times 10^{10}$ 个臭氧分子。

(2) 如果臭氧分压 p_3 用毫微巴（1 毫微巴等于 10^{-9} 巴）表示，而 ρ_3 的单位是微克/米³，则分压的状态方程可以写成

$$p_3 = 1.7322 \times 10^{-3} T \rho_3 \quad (2.1)$$

这样，在给定的温度下，臭氧分压 p_3 几乎正比于它的密度，因为臭氧层的温度通常变化很小。因而 p_3 和 ρ_3 的垂直分布曲线彼此很相似。

有时用“臭氧浓度”来代替“臭氧分压”或者代替“臭氧密

度”等,然而这种代替将引起概念的模糊。“浓度”这个概念更接近于“混合比”。

(3) 混合比 $r_3 = \rho_3 / \rho_B$, 即臭氧密度与空气密度 (ρ_B) 之比。它用微克/克表示,即 1 克空气中含有臭氧的微克数。它是一个无量纲单位。在此

$$r_3 = \frac{1}{p} R_B T \rho_3 \times 10^{-9} \text{ 克(臭氧)/克(空气)} \quad (2.2)$$

如果空气压力 p 象通常一样用毫巴表示,而气体常数 $R_B = 2.8704 \times 10^6$ 尔格/(克·℃),公式还可以简化为

$$r_3 = 1.6571 \frac{p_3}{p} \quad (2.3)$$

p_3 和 p 的量值将在下面碰到,它们在 20—26 公里处达最大,再往上则减小。公式 (2.3) 中的 r_3 在 p_3 最大值的高度之

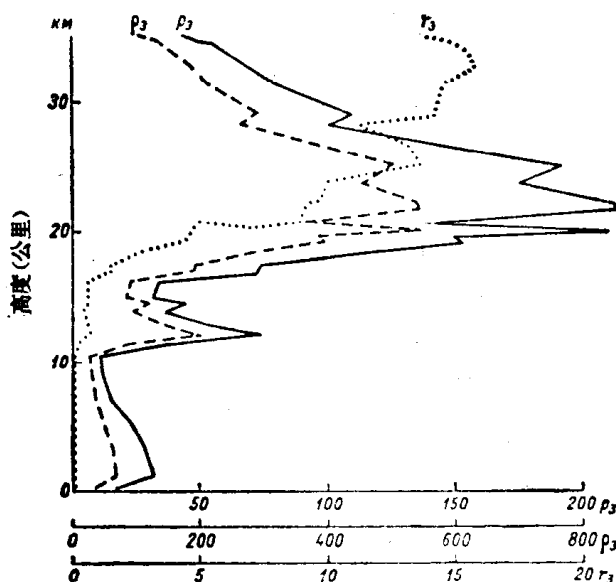


图 2 臭氧分压 p_3 (毫微巴), 密度 ρ_3 (微克/米³) 和混合比 r_3 (10^{-6}) 的垂直分布(贝德弗德, 1963 年 1 日 30 日)