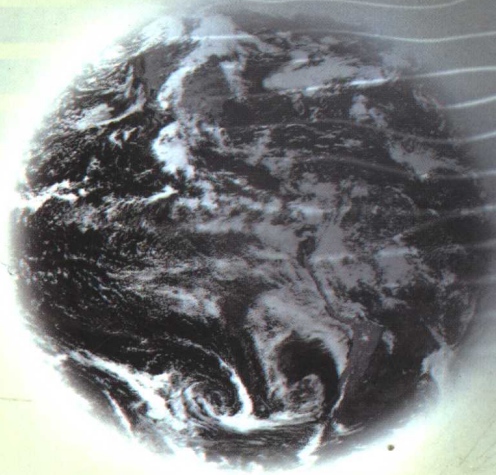


国家自然科学基金资助项目 (40265001)

云南省省院省校学科建设项目



大气臭氧

变化及其气候生态效应

郭世昌 琚建华
常有礼 张秀年

编著

气象出版社

国家自然科学基金资助项目(40265001)

云南省省院省校学科建设项目

大气臭氧变化及其气候生态效应

郭世昌 琚建华 编 著
常有礼 张秀年

气象出版社

内 容 简 介

本书全面、系统地介绍了大气臭氧的相关知识,共分三个部分。第一部分主要介绍了大气中臭氧产生及消亡的物理化学机制、大气中臭氧的观测方法,以及臭氧在全球大气中的垂直及水平分布特征和变化规律;第二部分主要介绍了大气中臭氧的变化及其导致的地面太阳紫外辐射变化的气候学、生态学效应;第三部分为作者长期以来在相关领域所发表的部分论文。本书各部分均附有大量参考文献,方便读者进一步地阅读与研究。

本书适合大气科学、环境科学以及生态学的科技工作者、本科生、研究生阅读参考。

图书在版编目(CIP)数据

大气臭氧变化及其气候生态效应/郭世昌等编著.
—北京:气象出版社,2002.11
ISBN 7-5029-3484-7

I. 大… II. 郭… III. 臭氧层-基本知识
IV. P421.33

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2002)第 086508 号

大气臭氧变化及其气候生态效应

郭世昌 璐建华 常有礼 张秀年 编著

责任编辑:宋 钢 终审:周诗健

封面设计:彭小秋 责任技编:刘祥玉 责任校对:李 军

气象出版社出版

(北京市海淀区中关村南大街 46 号 邮编:100081)

新华书店总店北京发行所发行 全国各地新华书店经销

* * *

北京市白河印刷厂印刷

开本:787×1092 1/16 印张:14.5 字数:371 千字

2002 年 11 月第一版 2002 年 11 月第一次印刷

印数:1~1000

ISBN 7-5029-3484-7/P·1234

定价:30.00 元

前 言

太阳光里的紫外线对生物有危害作用。比如说,它能使高山上的植物变得矮小而长不高;使鼠类得癌症。人类受到过量的紫外线照射后也容易患皮肤癌。但从另一方面看,地球的上空有一个臭氧层,它就像一个天然的屏障,能阻止太阳光中大量的紫外线到达地球表面。正因为这样,地球上的人类和生物才能免受伤害,才能安然无恙地生活和繁殖后代。如果没有大气臭氧层,海洋中的生物链也会因浮游生物和幼鱼、幼虾、幼蟹的大量死亡而崩溃,陆地上也就没有生机勃勃的动植物世界,也就没有今天的人类社会。

目前,在工农业生产、医药卫生和科学研究等方面,臭氧也立下了汗马功劳。由于臭氧不稳定,容易发生分解,所释放出来的氧原子又很活泼,故它能氧化某些有害的东西,能杀死空气和水中的细菌和病毒。拿对自来水消毒来说,用臭氧消毒就比用氯气消毒具有更多的优点。首先,同氯气相比,臭氧的氧化能力更强,反应速度更快;其次,臭氧本身能自然分解,不会造成二次污染;三是原料便宜、管理方便。早在 20 世纪初,在法国的尼兹市就建成了世界上第一个用臭氧消毒净化自来水的水厂。

近年来我国在这方面也作了一些研究工作。尽管起步比较晚,却取得了良好的效果。随着工业生产的发展,排放的工业污水越来越多。这些含有大量有毒物质的废水不能直接用来灌溉农田和牧场,还会污染环境,必须作好污水的处理工作。用臭氧处理工业污水就是一个好办法。用臭氧处理的污水,其中所含的有害物质(如氰化物、酚、硫化物等)就变成了没有毒的东西,有的甚至被植物吸收后还有好处。这样,经过处理的废水就可以灌溉农田和牧场,既避免了污染,又利用了废水。

在化学工业上,臭氧常用来做催化剂和氧化剂;商业上,可用臭氧对食品消毒,能够提高食品的储藏性能;医学上,可用臭氧治疗风湿病等某些疾病。臭氧还可以用来消毒净化空气,例如医院里的手术室和病房、电影院、剧场等公共场所,都可以用臭氧净化空气,杀死空气里的病毒,防止疾病的传播。

但近地面臭氧过多却对动植物和人体有危害。我们知道,臭氧有臭味,浓度越高臭味越大,浓度越低臭味越小。当空气中有少量臭氧的时候,人们不仅闻不到臭味,反而会觉得空气很清新。但是当每立方米空气中有 200 微克的臭氧时,人们的眼睛就会流泪。当空气中的臭氧浓度达到百万分之一时,就能刺激人的鼻腔黏膜,损害中枢神经系统。一个健康的人在这种环境里呆上两个小时,随后会郁郁不乐,离开这里两三天后才会恢复正常。

如果空气中的臭氧浓度更大的话,还会引起支气管炎、头痛等疾病。紫外线灯的辐射、X 射线管的辐射、用电器的放电、阳极上的电解以及蓄电池的充电等等,都会产生臭氧。所以,长期工作在这些岗位上的人必须作好保护工作,以免受到臭氧的危害。

在交通繁忙的城市里,机动车辆排放出的光化学烟雾里也有臭氧。只要汽车排出的烟雾里含有甲醛的话,则浓度很低的臭氧也会刺激人的眼睛。因此,作好机动车辆的消烟除尘工作是十分重要的。

综上所述,平流层臭氧对保护整个地球生态系统起着至关重要的作用,而对流层,特别是

近地面层臭氧浓度过大则对人类的生存与活动有害。本书将主要介绍大气臭氧的测量、分布变化、对气候环境和生态环境的影响和作用。此外,在本书的编著过程中主要参考了 R. C. Whitten 和 S. S. Prasad 编著的《Ozone in the free atmosphere》一书,本书中未加说明的插图均取自该书。

目 录

前 言

第一部分 大气臭氧观测的回顾	(1)
1 臭氧的观测方法	(1)
2 臭氧分布的结果	(11)
3 自由对流层的臭氧光化学理论	(35)
4 对流层臭氧的收支	(37)
参考文献	(46)
第二部分 臭氧的气候学与生物学效应	(64)
1 臭氧变化的气候学效应	(65)
2 臭氧变化的生物学效应	(75)
参考文献	(85)
第三部分 臭氧研究论文选编	(91)
Comparison of Temperature and Ozone Profiles Derived from Lidar and SAGE II Measurements over Toronto Region; Part I	Guo Shi-Chang Allan I. Carswell John Bird(91)
Comparison of Temperature and Ozone Profiles Derived from Lidar and SAGE II Measurements over Toronto Region; Part II	Guo Shi-chang Allan I. Carswell John Bird(99)
昆明冬季地面生物有效紫外辐照度的理论与实测研究(I)	郭世昌等(106)
昆明冬季生物地面有效紫外辐照度的理论与实测研究(II)	陈 艳等(111)
北半球平流层臭氧的时空分布特征	黄仪方等(115)
臭氧层变化与流行性脑膜炎及鼠疫流行的关系	郭世昌等(121)
地球大气对抵达地面太阳紫外辐射量影响的模式研究	郭世昌等(128)
昆明地区臭氧总量变化和气候关系的初步分析	郭世昌等(137)
太阳黑子活动对滇中地区气候演变特征的影响	田 敏等(143)
云南粮食产量对 ENSO 振动的响应	田 敏等(149)
Characteristics of the Temporal-spatial Variation in Atmospheric Ozone over the Northern Hemisphere During the period of 1963—1985	Guo Shi-chang Wei Ding-wen(155)
中国北京和昆明地区大气臭氧层的异常变化	魏鼎文等(164)
昆明地面生物有效紫外辐照度的初步计算	郭世昌等(167)
云南 UV-B、臭氧总量及气候与农业产量的关系	郭世昌等(175)

昆明地区气候变化的多分形特征·····	陈 辉等(182)
对中国云南地面所获 B 波段太阳紫外辐射量的初步理论估算 ·····	郭世昌等(189)
亚洲地区十一个臭氧观测站资料的某些基本变化特征·····	郭世昌等(196)
大地形加热对亚洲上空臭氧经向分布不连续现象的可能贡献·····	郭世昌等(203)
地形抬升和热源强迫在臭氧经向突变过程中可能的作用·····	郭世昌(210)
中国北京地区大气臭氧层的基本状态及其与气象要素的相关分析·····	魏鼎文等(216)

第一部分

大气臭氧观测的回顾

早在 18 世纪末,臭氧就因具有一种电解气味而首次为人们所注意到,然后被 Schönbein (1840)确认是大气中的一种气体成分。然而,直到 20 世纪,当 C. G. Abbot 同他在斯密森学会的同事们进行一项旨在测量 Chappuis 臭氧吸收带上太阳辐射在大气中的传输课题时,才试图将臭氧作为大气中的一种固定成分而加以常规测量。

最早对大气臭氧的测定,是通过把浸有碘化钾淀粉溶液的试纸暴露于待测的空气样品中来实现的。Schönbein (Khragian, 1975)在此基础上提出了一种定性划分方法,使暴露后的试纸可通过显示的绿色程度按 1 到 10 的标度指示出空气样品中臭氧的相对含量。随着 Cornu (1897)对恒星辐射在紫外光区有截断现象的发现,以及 Hartley (1880, 1881)和 Chappuis (1880, 1882)分别在实验室对波长短于 300nm 特殊光谱区及可见光区臭氧吸收的确定,对地面到大气层顶垂直气柱内臭氧总量的测量也就逐步实现 (Fabry 和 Buisson, 1913; Cabannes 和 Dufay, 1927)。到了 1924 年, G. M. B. Dobson 与其同事在英国牛津制定了世界上第一个臭氧常规观测程序。随后,该程序就推广应用于欧洲和澳大利亚的一些臭氧观测站 (Dobson, Harrison 和 Lawrence, 1927, 1929)。通过对这些测站观测结果的分析,很快就获得了臭氧总量随季节、纬度和气象条件变化的平均分布状况。

早期的臭氧观测曾提出,臭氧最大浓度出现的高度为 50km 左右。但由下面将要介绍的一种观测方法,于 1929 年在斯匹次卑尔根 (Spitzbergen) 进行的测量则表明,最大臭氧浓度的高度约为 22 ~ 25 km (Götz, 1931)。随后通过平流层探空气球携带装置对太阳光谱的直接摄谱观测,也证实了这一测量结果 (Reneger, 1934)。而现代全球臭氧观测系统的形成,主要应归功于 1957 ~ 1958 年的国际地球物理年计划 (IGY)。当时有近 45 个观测站都进行了每天的臭氧总量观测。目前,全球大约有 394 个地面臭氧观测站,组成了全球臭氧监测网 (GOOS),其观测数据资料中心 (WOUDC) 设在加拿大多伦多市。我国的香河 (编号 208)、昆明 (编号 209)、共和 (编号 304) 及香港 (编号 344) 等都属于全球臭氧监测网,其中,208、209 为 Dobson 仪器,也是我国进行臭氧常规观测最早的仪器。

现在,各种各样安装在地面测站上的、卫星上的,以及在探空气球、飞机和火箭等携带装置上的仪器,都可以对大气臭氧总量及臭氧垂直分布进行常规观测。在这些测量中,有的基本可连续不断地工作 (如一些卫星观测),还有一些可每天进行观测 (如许多地面观测站),它们具有广阔的地理覆盖面,并可提供从地面到 90km 高度范围内的臭氧浓度信息资料。当今普遍使用的臭氧测量基本手段可分为两类,即光学方法和化学方法。

1 臭氧的观测方法

首先,应该对用于臭氧观测和描述臭氧分布的各种物理量加以定义:

臭氧密度可以用质量密度 $\rho_3(\text{g}/\text{cm}^3)$ 表示,对近地面观测,则可用 $\gamma(\mu\text{g}/\text{m}^3)$ 表示;也可用

数密度 n_3 (分子数/cm³) 表示, 从 z 高度到大气层顶的垂直气柱内, 臭氧分子总数应该为:

$$N_3 = \int_z^{\infty} n_3 dz \text{ (cm}^{-2}\text{)} \quad (1.1)$$

或换算到标准温压状况(STP)之下, 为:

$$X_3(\text{STP}) = \frac{N_3}{L_0} \quad (1.2)$$

式中, L_0 为洛喜密脱数, 为 2.69×10^9 分子/cm³。对一个气柱而言, 大约包含有 8×10^{18} 臭氧分子/cm² (指全球平均海平面上、平均每平方厘米上的整层大气臭氧总量), 相应的臭氧总量厚度是 $X_3 \approx 0.3 \text{ cm (STP)}$, 其单位标准状况下称为大气厘米, 或定义为 DU (Dobson, 1DU = 10^{-3} cm), 此单位称为陶普生 (Dobson) 单位。

臭氧分压用 p_3 表示; 而臭氧质量混合比则定义为 $r_3 = \rho_3 / \rho$, ρ 为空气的质量密度, r_3 常用的单位是 $\mu\text{g/g}$, 即 ppmm。此外还有分子数混合比 $r_3' = n_3 / n$, 单位即 ppmv, 其中 n 是空气的质量密度, 并注意有关系 $r_3' = p_3 / p \approx 0.6 r_3$ 。

当用光谱学方法测量臭氧时, 要用到比尔定律。假定各系数与路径无关, 则对纯吸收过程, 有

$$L_\lambda = L_{0\lambda} e^{-\int_0^{\lambda} k_\lambda \rho_3 dz} = L_{0\lambda} e^{-\sigma_\lambda N_3} = L_{0\lambda} 10^{-\alpha_\lambda X_3} \quad (1.3)$$

式中, L_λ 和 $L_{0\lambda}$ 分别是波长 λ 上观测到的辐射强度和光源处的辐射强度, k_λ 是 Napierian 质量吸收系数 (cm²/g); σ_λ 为分子吸收截面 (cm²); α_λ 是十进制吸收系数 (cm⁻¹), 可由实验室对吸收的测量而得出; N_3' 和 X_3' 分别表示路径中的臭氧分子总数和相应的臭氧总量厚度 (cm STP)。

1.1 臭氧总量

无论是地面站还是卫星, 对垂直大气柱中臭氧总量的测定都有赖于光学手段。地面测量主要是对来自太阳和月亮等外部光源并经大气削减后的辐射的测定。其中, 大气削减包括大气吸收、分子散射和大颗粒 (气溶胶) 散射, 它们都与波长有关。另一方面, 卫星测量则取决于向上辐射遭受大气削减的情况。所谓向上辐射是指向外空间的辐射, 包括地-气系统对太阳辐射的后向散射, 以及地-气系统发射的红外辐射。

在地面进行的臭氧观测要用到分光或滤光技术。当今国际臭氧监测网所使用的标准方法基本上是在 Fabry 和 Buisson (1913, 1921) 提出的技术基础上发展起来的, 后来又经过 Dobson 作了修改 (Harrison 和 Dobson, 1925; Dobson 和 Harrison, 1926), Dobson (1931) 曾对当时通用的分光光度计的基本设计作过详述。以后又对老式的 Dobson 分光光度计作了一系列的改进, 有关该仪器的情况评价和光学系统也有了许多的发展。Dobson (1957) 和 Komhyr (1980a) 都先后给出过 Dobson 仪器的详细介绍及操作规程。

Fabry 和 Buisson (1913) 为了在臭氧总量观测中能从臭氧吸收波段中分离出一部分波长, 首次使用了光学滤光器。不过, 后来广泛使用于常规测量的滤光器技术主要还是由 Stair 和 Hand (1939) 提出并发展起来的。较之于光学色散技术, 它具有造价低廉、坚固耐用和便于携带的优点。不过, 其最大问题是滤光片会老化和分辨率普遍偏低, 因此必须经常不断地加以校订。在这方面, Gerlach 和 Parson (1981) 曾经作过一些介绍和评述。

为了提高标准监测网观测的绝对校准能力和开展一些特殊的研究项目, 后来又发展出一系列新的地面观测仪器。它们分别应用了紫外高分辨分光光度技术 (DeLuisi, 1975; Kuznetsov, 1977; Garrison, Dada 和 Green, 1979)、窄波带滤光光谱技术 (Matthews, Basher

和 Fraser, 1974; Hanser, sellers 和 Briehl, 1978; Matthews 和 Fabian, 1981)、在红外(Menzies 和 Seals, 1977)或毫米波段(Shimabukuro, Smith 和 Wilson, 1977; Dierich 等, 1981)的外差式辐射探测方法、高分辨率红外光谱方法(Secroun 等, 1981),以及紫外激光雷达探测技术(Browell, Carter 和 Shipley, 1981; Pelon 等, 1981)等等。这些新方法几乎都不属于全球常规臭氧观测系统,但他们却标志着在臭氧总量观测技术方面的重大进展。

1.1.1 Dobson 臭氧分光光度计

Dobson 臭氧分光光度计其实是一对能够在臭氧紫外 Huggins 吸收带(波长范围约 300~340nm)对两个相距约 20nm 不同波长辐射强度进行测量的棱镜单色仪,它配备了一个光楔,用以降低吸收较弱波长的观测辐射强度;然后通过一个零位置可以确定出相对辐射强度,随后得出垂直气柱中的臭氧总量。关于每对测量波长值及 Dobson 分光光度计的散射系数值,可参阅 Komhyer(1980)的有关文献。后来,又利用实验数据对这些系数作了修改,以便使之更加适用于 Dobson 仪器。应该指出的是,这些系数都不得用于其他种类的仪器上,除非已经作过相应的调整,使之适合这些仪器的光学特性。

而臭氧总量的观测则在太阳天顶角增加到 80°左右都可以进行。尽管直接对太阳的观测最为可靠,但在其他天空状况下的观测,如晴天或阴天状况下对天顶散射光或对月亮的观测,仍然十分有用。因此,直到目前,Dobson 臭氧分光光度计仍被指定为全球监测网中臭氧总量观测的标准仪器,并被作为其他臭氧总量观测系统(包括卫星观测)的校准基础。

按照对 Dobson 臭氧分光光度计观测的规定,只要可能都必须进行对太阳的 AD 波长组观测。不过,对晴天及阴天进行天顶散射光的测量也很有用,它有利于帮助我们确定出这两类观测之间的经验关系。就全球监测网中运行良好的测站而言,Dobson 臭氧分光光度计的长期平均测量精度大约是 2%~3%。

从 20 世纪 80 年代起,世界气象组织(WMO)指定编号 83 的 Dobson 臭氧分光光度计为世界一级标准臭氧测量仪。83 号 Dobson 臭氧分光光度计安放在美国科罗拉多州博尔德的美国国家海洋大气局(NOAA)的大气资源实验室,该实验室也被 WMO 指定为全球 Dobson 臭氧分光光度计中心实验室;并且将全世界九台地区级标准 Dobson 仪器同 83 号 Dobson 臭氧分光光度计进行定期对比较准。各地区级标准仪则用来定期校准全球监测网内的其他仪器(Komhyr, grass 和 Leonrad, 1981; WMO, 1981),例如,我国香河、昆明的 208、209 就送往澳大利亚与地区级标准 Dobson 仪进行同步对比观测。

1.1.2 Brewer 分光光度计

为了消除在不同大气状况下观测带来的困难,作为对 Dobson 仪的改进,Brewer(1973)在部分参考由 Wardle (1963)提出的模型基础上,设计出一种新型的分光光度计,称为 Brewer 分光光度计。作为今后全球臭氧监测网中 Dobson 仪的替补仪器,Brewer 仪实际上是一台光栅分光光度计,它可在 306~360nm 波段内在五个波长上测量太阳的辐射强度,并具有 0.6nm 的分辨能力。

使用 Brewer 仪求解臭氧总量的原理与 Dobson 仪采用波长组的计算方法相同,但每一波长的辐射强度是由一个脉冲记数系统来测取的,这样就避免了使用光楔带来的麻烦。该仪器还具有内部校准能力,且体积小便于携带。通过一个偏振光棱镜,可以很准确地对晴天或阴天天顶进行观测。此外,Brewer 仪在各波长上的观测还可结合起来,从而得出大气柱中 SO₂ 含量的信息,这又可用来作为 SO₂ 对空气污染较重时对臭氧总量观测的订正。

1.1.3 M-83 滤光臭氧仪

自从 IGY 开始以后,全球臭氧监测网中主要使用的臭氧光学滤光仪器是 M-83 滤光臭氧仪 (Khrigian, 1975)。当然,由 Vassy 和 Rasool (1959) 设计出的一种滤光仪也在一些常规观测中使用过。M-83 主要使用于前苏联和东欧国家,其主要原理是在 Huggins 臭氧吸收带上选出三个相对较宽的波长区间,并在其上测量太阳辐射的比值。后来又对仪器作了改进,采用了两个滤光片,以便能够在中心波长分别为 304nm 和 330nm 的波段上进行臭氧总量测量 (Guschin, 1974, 1977)。这样,在不同仪器温度和太阳天顶角的情况下,通过对两个不同波段上接收的辐射强度比值的测定,并借助为所用仪器配备的标准列线图解,即可得出臭氧总量值。M-83 仪得出的臭氧总量中,较大的误差值(达到 20%)都出现在太阳高度角较小时,这是因为其最大滤光透射波长是太阳高度角的函数,从而可使有效中心波长发生漂移。当气溶胶浓度较大时,观测也会出现显著误差 (Bojkov, 1969; Bolshakova, 1979)。

作为实验和理论研究的结果,后来又对 M-83 仪引入了改进后的滤光片和资料处理技术,并且在 1972 年以后,用 M-83 仪与 Dobson 仪对比观测的结果都较为一致 (WMO, 1981)。不过,随后的对比结果证实,两种仪器测得的臭氧总量值之间仍然存在着一些差别:在太阳相对较高时的夏季, M-83 仪得出的值要比 Dobson 仪得出的值略小一些,而太阳较低的冬季则反之。经过一系列长期同步观测后得到,改进后的 M-83 仪与 Dobson 臭氧分光光度计之间的均方误差为 3.8%;此外据估计,就对日和对晴天观测而言,用于观测网中的 M-83 仪的精度是 $\pm 3\% \sim 5\%$ 左右。

1.1.4 卫星观测

臭氧总量卫星观测的主要原理有两类,即对地-气系统后向散射出的太阳紫外辐射的观测 (Dave 和 Mateer, 1967; Mateer, Heath 和 Krueger, 1971),以及对地-气系统 $9.6\mu\text{m}$ 波长的红外发射辐射的观测 (Sekihara 和 Walshaw, 1969; Prabhakara et al, 1970)。

沿光路的太阳光束被臭氧吸收后,又被地-气系统散射回卫星,这种对向上太阳辐射强度的测量,就称为后向散射紫外方法 (BUV),它与 Dobson 测量有极为类似的原理。在 BUV 测量中会有许多困难,主要包括仪器的老化 (Fleig et al, 1981)、所用波长上臭氧有效吸收系数的不准确性 (Klenk 等, 1980),以及云层的影响 (Klenk 等, 1982)。因此,有人又对 BUV 仪器的原设计和求解臭氧总量的演算程序都作了改进,这些改进已经实现于太阳后向散射紫外仪 (SBUV),以及臭氧总量测绘光谱仪 (TOMS) 上。

如果已知温度的垂直分布,则通过卫星在 $9.6\mu\text{m}$ 臭氧波长上对向上红外辐射进行观测,也可以测量地面以上或云顶以上垂直气柱内的臭氧总量,但数据的处理需要求解一个积分方程。红外观测技术对大气层中下部的平均温度及所假定的臭氧垂直分布初值较为敏感,所确定出的臭氧总量可以有高达 $\pm 10\%$ 的误差 (WMO, 1981)。

在卫星测量 (BUV) 与同地区准同步的 Dobson 或 M-83 总量测量的对比分析方面, Miller 等 (1978) 和 Fleig 等 (WMO, 1982) 曾经分别作过研究。在所分析的 7 年资料当中, Dobson 与 BUV 之间的年平均差值是逐渐增大的。

这就表明, BUV 仪器上的散射板有老化现象出现。卫星值与 Dobson 值之间的相关系数略高于 +0.9, 且在整个资料时段内基本保持不变。卫星测量与 M-83 测量之间的相关系数则在 1974 年以前低于 +0.7, 但 1974 年以后却戏剧性的增加到接近 +0.9。由此可见,对 M-83 的改进工作确实能明显地改善全球监测网的观测质量。

此外,在红外(IRIS, TOVS)与后向紫外(BUV, SBUV)两类卫星测量之间以及与 Dobson 测量之间也进行了对比研究(Prior 和 Oza, 1978; Crosby 等, 1981)。结果表明,在副极地地区,经红外法反演出的臭氧总量并不与 BUV 或地面测量的结果完全相符。

1.2 臭氧垂直分布的观测

观测发现,太阳光谱在紫外区会突然终止。Hartley (1880b)首先将这一现象归结于大气臭氧的吸收。这样,当太阳向地平面下降时,对紫外辐射削减的测定就使得 Hartley (1881b)得出了如下的结论:臭氧含量与高空大气的关系要比与近地面大气的关系紧密得多。早期的臭氧观测都是基于 Fabry 和 Buisson (1913)的假设,即臭氧最大浓度的位置在 50km 高度附近(Strutt, 1918)。但由 Götz 及其同事们(Götz, 1931; Götz, Meethan 和 Dobson, 1934)使用的一种新方法则证明,臭氧浓度最大层的平均高度在 22km。

现在已有多种观测方法可用于臭氧垂直分布的常规测量,但总体上讲,可分为间接法(遥感测量)和直接法(就地测量)两大类。一切遥感测量都要使用各种波长上的光学技术,且观测都是在地面或卫星上进行的。而就地测量则有光学的、电化学的及化学发光的,其测量可通过气球、火箭探测来完成。对某些扩展性研究计划,还要用到飞机探测。还有一种技术,是通过垂直上升的气球或火箭对臭氧总量的光学探测,进而给出臭氧在某一局地的浓度。

1.2.1 遥感测量

1.2.1.1 地面测量方法

最标准的臭氧垂直分布地面测量方法,是逆转(Götz)方法。该方法利用分光光度计测量,可以确定出从地面到 48km 范围内九层大气中各层的平均臭氧浓度。其主要过程是,在太阳处于地平面附近时,对晴天天顶散射光的两个较窄波长辐射强度之比进行一系列的测量。对这两个波长,一个要有较强的臭氧吸收,而另一个波长的吸收较弱。“逆转”这一名称,则来自辐射强度之比的对数值随太阳天顶角变化的关系曲线的形状:其值在天顶角 85°附近减少到极小,然后则开始回升,即出现逆转。如果观测时太阳是向地平面下落的,则当天顶角在 95°左右时,曲线还会出现第二次反转。产生逆转效应的原因是向下散射的有效高度与大气中沿辐射路径的光学厚度有依赖关系。随着太阳天顶角的增加,有效散射中心将逐渐上移,直至高于臭氧密度最大层(约 22~25km)。臭氧吸收越强,此上移的速度越快;当各波长的有效散射中心在臭氧极大层以下而不是以上时,上移也越快。

假定辐射沿光线斜程中受到吸收和瑞利散射的削减后,再向下作垂直散射,则地面接收到的两个不同波长上散射强度之比应为:

$$\frac{L_1}{L_2} = \frac{L_{1\infty}}{L_{2\infty}} \frac{k_1}{k_2} \frac{\int_0^\infty \rho \tau_1(0-z) \tau_1(z-\infty) dz}{\int_0^\infty \rho \tau_2(0-z) \tau_2(z-\infty) dz} \quad (1.4)$$

而透射率定义如下:

$$\tau_i(0-z) \equiv 10 \int_0^z [a_i X(z) + k_i \rho] dz$$

$$\tau_i(z-\infty) \equiv 10 \int_z^\infty [a_i \mu' X(z) + k_i \rho \mu'] dz$$

式中,已经定义透射系数 k_i 是每一个波长区间上的质量散射系数($k_i \approx \beta_{i,mp}/p_0$); $X(z)$ 是标准温压状态下的臭氧密度,为高度 z 的函数;而 μ' 是 z 高度上当地垂线与太阳光线夹角的三角函

数正割值。

通过反演公式(1.4),即可得出臭氧的垂直分布 $X(z)$ 。其中,已经采用了假定的臭氧垂直分布模型作为输入信息。

实际上,现行的标准逆转方法是对 C 波长组进行观测,观测时间可在早晨(从日出前到太阳天顶角为 60° 左右),也可以在傍晚(从太阳天顶角为 60° 到日落以后)。

就逆转观测得出的臭氧资料而言,其测量精度是在臭氧极大值层以上的高层要大于低层。所得出的臭氧剖面出现误差的一个主要原因是采用了反演方法。另外,计算中只用单一的波长组,故有关纯瑞利大气中只有一次散射的假定也有问题,尤其是大气气溶胶明显存在时更是如此。现已证实,气溶胶浓度较高(例如火山喷发)时,就可使计算出的平流层臭氧浓度偏低(Deluisi,1979;WMO,1982)。

逆转曲线法的根本局限性在于,散射光的辐射传输方程的解是不稳定的,由很小的辐射观测误差即可导致完全不同的臭氧垂直分布廓线。其次是信息量的有效散射高度是不连续的,由逆转法得出的臭氧分布最多只能提供 4~5 个独立的信息量(Mateer,1965)。因向下辐射具有较大的贡献作用,且各相邻层的臭氧浓度间又有高的相关性,用逆转法测量垂直分布的精细结构必然会受到严重制约(Craig,1976)。总的看来,由逆转观测得出的浓度估计值在臭氧极大层普遍偏低;而在极大层以上则普遍偏高。因此,一切逆转剖面均由 Mateer 和 Dutch(1964)给出的标准计算方法在加拿大世界资料中心统一计算出。

一次完整的标准逆转观测大约需要 3 个小时,且要求观测期间高空臭氧及天空状况不能出现异常变化。鉴此,又有人提出了一种逆转观测的“短法”,它可使观测时间缩短到一小时以内(Deluisi,1978,1979)。其主要过程是,在早晨或傍晚时间,在有限的几个太阳天顶角上对不同波长组进行晴天观测;然后再利用改进后的反演方法去求解一个非线性方程组,该方程组包含了三个波长组(A、C、D)上在六个天顶角(从 $80^\circ \sim 90^\circ$)的观测信息量(Mateer 和 Deluisi,1981)。对标准法与短法的比较结果表明,在 10hPa 以上的层次,两法之间只有很小的均方误差。高层的资料对气溶胶的散射作用并不太敏感。据估计,在平流层 15hPa 以上,两种方法的随机误差是 $\pm 5\% \sim 8\%$ (WMO,1982)。

其实,地面观测获得臭氧垂直分布的方法上还有其他的一些改进,如使用了红外观测(Goody 和 Roach,1956;Vigroux,1959)、微波观测(Shimabukuro,Smith 和 Wilson,1975;Kunzi 和 Fulde,1977;Parrish,Vezafra 和 Solomon,1981)及激光雷达观测(Pelon 等,1981,郭世昌,Allan I. Carswell, John Bird,2001)等方法。其中红外方法是建立在对大气 $9.6\mu\text{m}$ 辐射进行观测的基础之上,Walshaw(1960)、Brewer 等(1960)、Dave,Sheppard 和 Walshaw(1963)、Vigroux(1971)等人都先后对此作了讨论。后来发现,通过这些方法虽可在臭氧浓度方面获得一些有用的资料,但在对流层上部至平流层下部一般却要受到限制(Secroun 等,1981)。所以直到如今逆转遥感也还是获得 O_3 层垂直剖面资料的重要方法之一(柳燕、魏鼎文,1997)。

不过从另一方面看,在一个循环频率范围($100 \sim 130\text{GHz}$)进行的微波测量则可以给出平流层乃至中间层的臭氧剖面。其测量可以不分昼夜,而且还可在阴天进行。所以微波测量在今后的臭氧测量中必然大有前途。

1.2.1.2 卫星测量

人造地球卫星的出现为大气探测开辟了一条新的途径。与常规方法相比,卫星最突出的优

点是能够获取最佳时间和空间覆盖率,实现在广阔的大洋和人迹罕至的大陆地区进行观测。早在 1931 年,Götz 就提出了利用卫星确定臭氧垂直分布的设想:在月食发生期间,测量被地球高层大气折射后再从月球上反射的光线。Barbier、Chalonge、Vigroux (1942)、Paetzold 等 (1950,1955)、Venkateswaran、Moore 和 Krueger (1961) 先后进行了有关试验,终于可在人造卫星(回声-I)停留于地球阴影中时,对从月球反射的太阳可见光进行观测。当日出和日没时,利用极轨卫星对太阳紫外辐射也可进行类似观测(Rauecliffe 等,1963)。

卫星臭氧遥测系统可分为三大类。由 Singer (1956) 首次提出的第一类观测原理与逆转法的类同,要使用临边扫描探测仪器,它们能够对来自平流层和中间层各层次的后向散射紫外辐射进行测量(Iozenas 等,1969;Anderson 等,1969;Heath, Mateer 和 Krueger,1973; Thomas 等,1980);第二类是当仪器作临边扫描时,能对来自大气不同层次的红外放射辐射(波长一般为 $9.6\mu\text{m}$ 行观测(Cille 等,1975);第三类则是在恒星(通常就是太阳)被掩蔽时,能对臭氧的紫外或可见光区的吸收进行测量(Hays 和 Roble,1973;McComick 等 1979)。

1.2.1.3 后向散射测量

利用后向散射辐射测量获取臭氧垂直分布的第一次观测,是通过“地球物理观测卫星-4”(OGO-4)上的天底观测仪完成的。所测取的向上辐射(其波谱范围为 $255\sim 310\text{nm}$),即用于求解一个类似于公式(1.4)的反演方程(Anderson 等,1969)。臭氧观测的校准则通过火箭光学探测来实现。该观测能以 10% 左右的精度提供平流层中上部($35\sim 55\text{km}$)的臭氧分布。

BUV 及 SBUV 的观测前提,是在 Hartley-Huggins 吸收带($255.5\sim 340\text{nm}$)的 12 个波长上,以向上的大气后向散射辐射资料进行反演。有关臭氧反演的算法,Mateer、Heath、Krueger (1971)和 Klenk 等(1982)都先后作过讨论。BUV 观测的误差主要来自臭氧吸收截面的不定性、算法的灵敏程度,以及仪器的校准状况。此外,还有因平流层气溶胶浓度过大而造成的对辐射强度资料的影响。

在 BUV 及 SBUV 仪器中均有一块散射板,用以漫反射经过光学系统的太阳光,卫星上 BUV 仪散射板的衰退现象,导致了 BUV 观测的剖面出现了附加误差。针对这一问题,后来在 SBUV 上作了改进(Heath 等,1975)。据估计,在确定平流层中上部($1\sim 20\text{hPa}$)的臭氧剖面中,BUV 型仪器一般精度是 5%~10%(WMO,1982)。若使用逆转仪器,则天底 UV 观测的高度分辨能力大约在 $6\sim 8\text{km}$ 以内。

利用临边探测来测量臭氧垂直剖面的“太阳中层探险者”卫星(SME)是一颗极轨卫星,发射于 1981 年 10 月。SME 的观测,就是用一个双通道的 Ebert-Fastie 分光仪在 Hartley 带的两个波长上,对临边后向散射太阳紫外光进行测量。在 $40\sim 70\text{km}$ 的高度范围内,紫外分光仪(UVS)可给出臭氧垂直剖面。由于其光学视场比较窄,故具有 3.5km 左右的高度分辨率(Thomas 等,1980;Rusch 等,1983)。

1.2.1.4 临边观测

利用卫星临边扫描仪对大气红外或太阳可见光辐射吸收的测量,也可获得臭氧剖面。其中的一种,就是测量沿大气切线路程气柱内臭氧在 $9.6\mu\text{m}$ 的长波发射辐射。发射辐射除与臭氧浓度有关外,还与局地的温度有关。因此,为了得到温度分布,还要在 $15\mu\text{m}$ 的 CO_2 吸收带上选择两个波长来进行观测。安装在雨云-6 上的临边辐射反演辐射仪(LRIR)和雨云-7 上的平流层临边红外监测器(LIMS)均用于计算 $20\sim 65\text{km}$ 的臭氧垂直剖面,其分辨率约为 3km 。不过,为维持有较高的信噪比,需要对仪器内部不断地冷却,因此仪器的使用寿命都有限,大约只

有6个月(Gille 和 House,1971;Gille 等,1981)。SME 仪器组件中还有近红外区(NIR)气辉分光仪,它能在白天测量出臭氧光化产生的激发态分子氧 $O_2^* \Delta_g$ 放射出的 $1.27\mu m$ 临边辐射(Thomas 等,1983)。

利用恒星掩蔽方法,可对长路径紫外吸收进行测量。Riegler 等(1976,1977)分别在 $255\sim 310nm$ 波长范围内对所参考恒星作了卫星观测,以求出 $47\sim 114km$ 处的臭氧密度。“太阳观测”卫星-8(OSO-8)采用多通道紫外光度计也作了类似的观测,以获得处在大部分 Hartley 吸收带 $Mg II$ 双线($280.3nm, 279.6nm$)附近的日出及日落太阳紫外削减情况。这些资料可提供出中间层 $50\sim 75km$ 的臭氧分布(Millier 等,1979;Millier,Emery 和 Roble,1981)。而对“平流层气溶胶和气体实验”卫星(SAGE),则是通过对 Huggins 吸收带($0.65\mu m$)太阳辐射削减的临边探测,来提供自对流层上部到 $50km$ 范围内的臭氧分布(McCormick 等,1979)。SAGE 资料的估计误差约为 $\pm 2\%\sim 5\%$ 。

1.2.2 就地测量

在自由大气中,臭氧的就地测量可以通过气球、飞机及火箭来实现。它们既可以是光学观测,也可以是化学观测。直接光学测量最先是用在气球上(Regener,1934),后来又用在火箭上(Durand,1949;Johnson,Purcell 和 Tousey,1951)。电化学法(湿法)最先是用于飞机(Kay,1954;Kay,Brewer 和 Dobson,1956),后经改造又用于自动气球测量(Brewer 和 Milford,1960)。而使用化学发光法(干法)的气球观测(Regener,1960,1964),后来也被改用于获取高层臭氧资料的火箭探测上(Hilsenrath,Seiden 和 Goodman,1969)。图 1.1 是 1993 年由气球探测得出的南极涡旋中的臭氧垂直剖面。

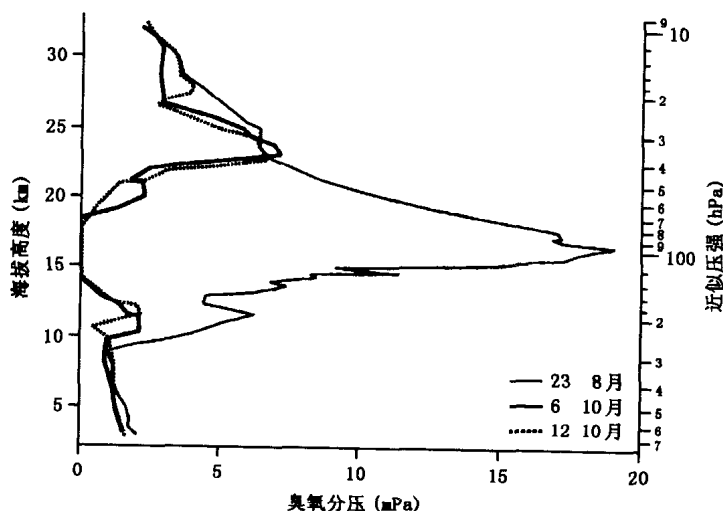


图 1.1 气球探测得出的南极涡旋中的臭氧剖面(Andrew E. Dessler,2000)

1.2.2.1 电化学方法

当今通用的对高层大气臭氧进行的常规观测,是通过气球电化学探空仪来实现的,且分 Brewer/Mast (例如 Attmannspacher 和 Dütsch,1970)和 ECC(Komhyr,1969)两种类型。Brewer/Mast 臭氧探测仪由 Paneth 和 Gluckhauf(1941)所发明,可连续测定臭氧浓度。首先,要将含有臭氧的空气用泵抽入并通过碘化钾的溶液中,在溶液里安有一个铂网阴极和一个银线阳极。空气中的臭氧与溶液中的碘化钾反应即释放出碘。一旦有游离碘存在,若两电极间又

加上一小电压差,就会形成电流,且电流强度与溶液中起反应的臭氧的量成正比。在测量过程中,碘与银阳极又进行了化学反应;因而能有效地从溶液中除去。

与 Brewer/Mast 稍有不同的另一种电化学探测仪(Komhyr, 1969; Komhyr 和 Harris, 1971),有两个彼此隔开、分别装有阴极和阳极的小室,小室内充有缓冲碘化钾溶液,两个电极都是用铂网制成的。两小室由离子电桥接通,而离子电桥同时又起分隔两边电解液的作用。该系统的电动势则是通过阳极和阴极的电解液浓度差(约 80 : 1)来维持着。因此,探测器无须再在外部加电压即可工作。对 Brewer/Mast 仪,所产生的电流应正比于臭氧进入传感器的速率,以及与溶液反应的速率。上述两种仪器均具有很高的灵敏度,因而在气球携带仪器上升的过程中,可以获得臭氧分布的精细结构。但它的响应速度较慢,故只有放在缓慢上升的气球上才能较好地测定臭氧垂直分布,另外由于溶液有挥发性,抽气泵(特别是气压很低时)在高空工作有问题,因此,电化学仪的有效高度一般都限制在 30km。为此人们在 1981 年做了一些工作,主要是对气球作了改进,并使抽气泵在高空的运行更为可靠,从而使 ECC 探空仪的升限提高到 40km。虽然从原理上讲仪器的测量是绝对的,但有人发现仍须对测量加以订正,以使测得的臭氧量的垂直积分与 Dobson 仪测得的臭氧总量值一致(Attmannspacher 和 Dütsch, 1970, 1981)。在这方面印度(Sreedharan, 1968)和德国(Sonntag, 1976),都对 Brewer/Mast 探空仪作过修改,日本也对 ECC 探空仪作过某些改进(Kobayashi 和 Toyama, 1966)。

Hering 和 Dütsch(1965), Attmannspacher 和 Dütsch(1970, 1981)曾就各种臭氧剖面测量法作了分析和比较(包括五种改进型的湿化学臭氧探空仪),结果表明:在国际臭氧剖面观测网中,不同探空仪得到的结果可以有效地联合使用。电化学探测与逆转测量间的比较(Dütsch 和 Ling, 1969; Kulkarni 和 Pittock, 1970; WMO, 1982)则表明,在 15~60hPa 层次上,逆转值总体上要高于探空值,这主要是由于逆转观测资料的处理中使用了平均的方法。在 15~30hPa 层次上,逆转与探空资料之间的相关性最差。化学探空仪的估计精度在 10% 以上(WMO, 1981)。

1.2.2.2 化学发光方法

当含有臭氧的空气与鲁米纳、洛丹明-B 染料一类物质接触时,就会有发光现象发生(Bernanose 和 Rene, 1959),且所放射出的光子数与气流中臭氧的浓度成正比。利用这一效应,Regener(1964)设计出了一个较为简单的发光装置,可以测量出自由大气中臭氧的浓度。当然,尽管每次使用前都进行了校准,但由于圆盘特性的不稳定,以及对气流变化的敏感性等方面的原因,仪器还是有较大误差。在 1963~1965 年期间,Regener 臭氧探空仪已广泛使用于北美的观测网中(Hering 和 Border, 1967),但由于其质量检查方面存在着的问题,以后就不再使用了。不过化学发光仪器没有高度上的限制,尔后又被成功地应用到火箭探测上(Hilsenrath, Seiden 和 Goodman, 1969; Konkov, Kononkov 和 Perov, 1981)。后来人们还发明了一种新仪器,它是利用臭氧与乙烯气体的化学发光反应来测量臭氧的,已经能很有效地使用于高达 42km 的观测(Aimedieu 和 Barat, 1978; Aimedieu 等, 1981)。

1.2.2.3 光学方法

光学方法,主要是指对 Hartley-Huggins 吸收带上的太阳辐射进行光谱观测。在气球或火箭穿过大气层上升的过程中,通过仪器可以测定其上方的臭氧总量。那么,通过对计算出的作为高度的函数的臭氧总量进行微分,即可得出臭氧的垂直分布。

第一次在平流层对臭氧分布作直接光学测量的人,是 E. Regener 和 V. H. Regener (1934)。他们利用一个无人驾驶气球,在气球升至 29.3km 的过程中,用摄谱仪记录下了太阳

紫外信号。他们的观测证实了早期 Götze(1931)间接测量(即逆转)所得的结论:臭氧密度最大层约在 25km 的高度上。

在 1951~1972 年 20 年的时间里,Paetzold 和他的同事们进行了最为广泛的光学臭氧探空观测(Paetzold,1973)。这些观测几乎都在高达 30km 的范围内进行,但在时空分布上却并不均匀。

在毫米波段上用气球对大气临边红外辐射进行测量(Waters 等,1981)以及紫外激光雷达(LIDAR)的测量(Heaps 等,1981),也都能获得平流层的臭氧剖面。对后者而言,臭氧的浓度是通过沿 LIDAR 四波路径来测量两个波长的不同吸收而获得的,这两个波长处在 Hartley-Huggins 带上,一个吸收强,一个吸收弱(Browell,Carter 和 Shipley,1981;Pelon 等,1981)。

除此以外,Regener(1954)又提出了一种独立的光学测量系统。他配合气球上的摄谱仪使用了一个闪光管作为光源,以测定平流层的臭氧剖面。利用上述原理,后来又发展出了一种连续测量仪器。该仪器用一支汞蒸汽灯作为中心的 253.7nm 的发射光源,称为 Dasibi 臭氧光度计。如果臭氧吸收截面已知,则在一定的光路上,由 Dasibi 测得的光束衰减程度就只是臭氧浓度的函数。Dasibi 最初是设计来用作地面附近臭氧浓度的测量的,但在全球大气采样计划(GASP)中,它却被改用于气球(Robbins 和 Carnes,1978)和飞机探测上了。从原理上讲,Dasibi 基本上与湿化学方法一样,是一台具有高度和时间分辨能力的绝对仪器。据估计,若不考虑臭氧在仪器管壁损失而造成的误差(此误差的变化范围在 40km 处为 0~30%),则仪器的误差通常最多为 $\pm 4\%$ (Ainsworth,Hagemeyer 和 Reed,1981)。

早期在美国和法国进行的包括上述各就地测量法之间的对比计划,已由 WMO(1982)作了专门的讨论:在平流层中下部,各种测量得出的臭氧密度具有 15%~20%左右的均方差。

1.2.2.4 火箭观测

用火箭获取臭氧剖面的方法有多种。其中的一种,原理与 1946 年首次进行的火箭光学探测大体相同(Johnson,Purcell 和 Tousey,1951)。它以太阳或月亮作为光源,当火箭上升时,即在一个或多个紫外波长上对太阳辐射的吸收进行测定,且测定昼夜均可进行(例如,Carver,Horton 和 Burger,1966;Tohmatsu,Ogawa 和 Watanabe,1974;Subbaraya 和 Lal,1978;Lean,1982)。类似的观测在前苏联也做过(例如,Kuznetsov,Chizhov 和 Shtyrkov,1975;Brezgin 等,1977)。另外一种则首先由 Kulcke 和 Paetzold(1957)设计并用于探空气球上,尔后又分别为 Krueger(1965)、Krueger 和 McBride(1968)加以发展,最后才用于火箭上。该方法主要是在有效载荷从火箭中弹射出来后的下落过程中,利用滤光光度计,来对水平散射板接收到的向下直接太阳辐射加以测量。火箭光学探空仪的干涉滤光器使用寿命一般都较短,故在每次发射火箭之前,都应对其特性作细致的质量检查。

如前已述,测量平流层到中间层(20~65km)的臭氧垂直分布时,也可使用火箭化学发光仪,它与 Regener 臭氧探空仪相同,基本测量原理就是臭氧与洛丹明-B 会产生化学发光反应。与过去相比,新一代的火箭探测仪的发光指示剂更加稳定,且每次使用前的校准也更为可靠(Hilsenrath 和 Kirschner,1980)。据估计,测量的绝对精度是 $\pm 12\%$ 。该法的优点在于,测量可以在夜间、在很高的高度上以及在冬季进行。

在中间层和热成层下部,臭氧的光解作用可导致激发态分子氧的形成,从而放射出 1.27 μm 的长波红外辐射。通过安装在火箭(或卫星)上的垂直或临边扫描气辉光度计,即可测量此红外辐射。这类测量主要在于 SME 卫星临边观测中使用(Thomas 等,1983),Reed(1968)、