

大氣化學

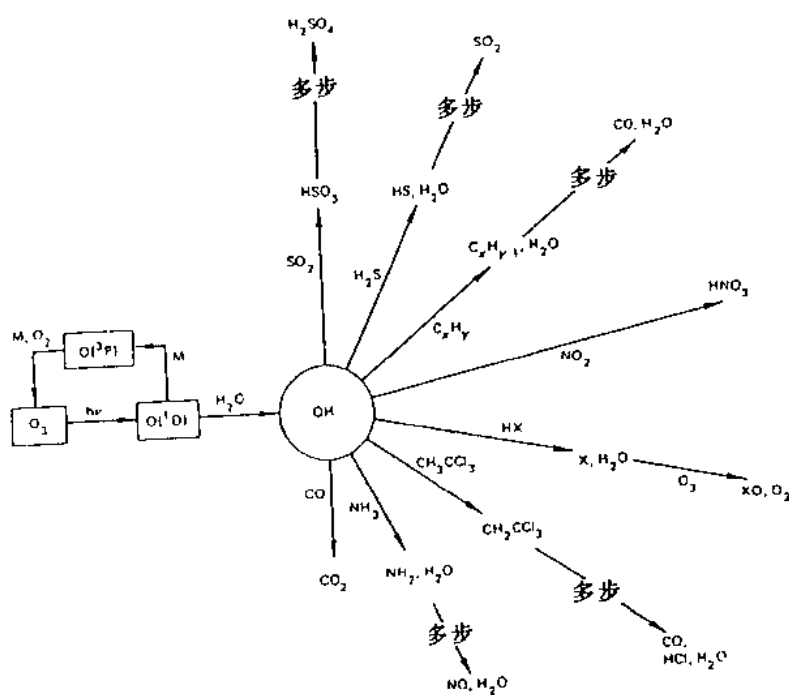
王明星 著

戚啓勳 校閱



明文書局

大氣化學



明文書局

版權所有・翻印必究

292 大氣化學

定價四五〇元

著作者：王 明 星
出版者：明 文 書 局
發行人：李 潤 海
發行所：明文書局股份有限公司
地 址：台北市重慶南路一段49號7樓
電 話：3754679・3318447
傳 真：3619101
郵 撥：01436784號 明文書局
登記證：局版台業字第1993號
印製所：國華印製有限公司
地 址：板橋市中山路二段416巷59弄3號
中華民國八十一年八月三十一日初版

Ming Wen Book Co., Ltd.
7F No.49, 1 Sec., Chungking South Road,
Taipei, Taiwan, R.O.C.

ISBN 957-703-025-4

內 容 簡 介

本書是以中國科學技術大學研究生院的“大氣化學”課程講義為基礎，結合作者近幾年來在大氣氣溶膠和大氣微量成分變化等方面的研究成果寫成的。全書分為八章，第一、二、三章系統地講述了大氣化學基礎，包括大氣成份的演化，控制大氣成份濃度的關鍵過程和大氣微量成分的循環。第四、五、六、七章分別講述大氣氣溶膠、大氣臭氧、降水化學和大氣微量成分濃度的變化及其引起的氣候變化。第八章介紹了與全球大氣化學有關的新概念和國際上重要的研究活動以及全球大氣化學研究與全球變化研究計劃（IGBP）的關係。

本書可作為高等院校大氣物理、大氣環境、環境化學和大氣化學專業高年級學生和研究生的教材或參考書；也可為上述領域的教師和科學技術工作者參考。

前 言

大氣化學是大氣科學的一門新興分支學科。儘管它在過去 30 多年裏得到了飛速發展，但至今仍不夠成熟。對於地球大氣的化學至今還有許多未知的領域。與太陽系的其它行星大氣相比，地球大氣是一個非常特殊而又非常複雜的化學體系。除了大氣內部的複雜化學變化外，地球大氣化學還受它與海洋、陸地和生物圈的複雜的能量和物質交換過程所控制。我們對這樣一個複雜體系的某些方面已進行了深入的研究並取得了成果，但是對整個體系的系統的研究還剛剛開始。

儘管在過去幾年裏國內外已相繼出版了幾部大氣化學專著，但我在中國科技大學研究生院教授“大氣化學”課程時卻苦於找不到一本好的參考書。過去出版的幾本專著或因只是某一個專題的研究而顯得過於片面，或因旨在向大氣科學界的其他專業人員介紹大氣化學的概況而顯得過於簡單和膚淺。於是，我開始自己編寫一本講義。我企圖以培養學生對地球大氣化學進行系統研究的能力為目的，全面地、系統地將大氣化學知識介紹給學生，並告訴他們大氣化學的最新研究成果和當前的前沿科研課題。但是，當我真正著手寫這本講義時，我馬上意識到我過於自信而低估了這一任務的困難。我首先遇到了選材問題。大氣化學是一門邊緣學科，涉及的範圍很廣，既涉及到物理學、化學、生物學和數學方面的基礎知識，又涉及到氣象、大氣物理、光學、光化學、微生物學等方面的專業知識。已發表的文獻非常豐富而雜亂無章。我發現我所批評的幾本專著的作者所犯的“錯誤”幾乎是不可避免的。我力求參考各種有關圖書，取材於最新文獻，但最終我還是以較多的篇幅寫進了自己過去 10 年來的研究成果。講義完成以

後，在中國科學技術大學研究生院（北京）作為大氣物理專業碩士研究生的學位課程教材試用了三年。在此期間，我不斷地受到用過這本講義的教師和學生們的批評和鼓勵。使我萌生了在這本講義的基礎上寫一本大氣化學專著的設想。

1989年上半年，我在西德大氣環境研究所做訪問學者時，有機會重讀過去國外出版的大氣化學專著和近年來的有關文獻，並和許多著名大氣化學家討論了一部新的大氣化學專著所應有的內容。於是我決定在我的講義的基礎上重寫一本大氣化學。說是在原有的基礎上，是因為我寫本書時的指導思想沒有變，說是重寫是因為本書大大豐富了原來講義的內容。在本書中寫進了近幾年國內外的最新研成果和作者自己的研究成果，有些材料還是第一次公開發表。

本書第一、二、三章系統介紹大氣化學基礎識，第四、五、六、七章分別介紹大氣化學幾個重要方面的最新研究成果，第八章旨在介紹大氣化學的發展方向和當前國際的熱門話題，讀者可以從中了解大氣化學在當前國際上許多重大研究項目中的地位及其發展方向。

儘管我參閱了所有大氣化學專著和大部份最新文獻，限於學識水平有限，加上對自己的研究成果的偏愛，本書難免偏頗，錯誤和遺漏之處也在所難免，懇請讀者不吝指正。同時，大氣化學正在迅速發展之中，新知識、新結果不斷出現，不久的將來本書中提到的許多疑問將得到解答，未知的領域將變成已知。

我非常感激中國科技大學研究學院的教師和學生以及中國科學院大氣物理所的同事們，他們仔細地閱讀過本書的初稿並提出了許多寶貴的意見。同時，我也特別感謝為本書的出版而付出努力的許多其他同志，沒有他們的努力本書是難以很快問世的。

1990我的王明星

1990年3月於北京

目 錄

前 言

第一章 緒論	1
§ 1 引言	1
§ 2 大氣化學的研究內容和研究方法	1
2.1 大氣化學的研究內容	3
2.2 大氣化學的研究方法	3
§ 3 大氣的組成	7
§ 4 大氣的結構	9
§ 5 地球大氣的形成和演化	14
5.1 行星大氣 — 地球大氣的獨特化學組成	18
5.2 宇宙氣體的消散	20
5.3 次生大氣成分	22
5.4 生物活動在地球大氣氣演化過程中的作用	23
第二章 控制大氣化學成分的關鍵過程	31
§ 1 地表源	31
1.1 生物源的重要性	31
1.2 生物源的特點	32
1.3 對全球大氣有重要作用的地表生物源	34
1.4 地表非生物源	38
1.5 地表生物源排放通量的測量方法	40
§ 2 微量成分的長距離輸送	47

§ 3 均相和非均相化學轉化過程	51
3.1 均相氣相過程	51
3.2 均相液相轉化過程	59
3.3 非均相化學轉化過程	62
§ 4 清除過程	64
4.1 乾清除過程	65
4.2 濕清除過程	70
4.3 霧和露	78
4.4 濕清除過程的實驗研究	79
 第三章 大氣微量成分的循環過程	85
§ 1 概論	85
§ 2 水循環	86
2.1 大氣水的源	86
2.2 水汽在大氣中的輸送和分布	88
2.3 水汽在大氣中的化學變化和它的匯	89
§ 3 氫循環	90
3.1 大氣中氫的濃度和分布	91
3.2 大氣氫氣的源和匯	91
3.3 大氣氫氣的化學轉化	95
§ 4 碳循環	97
4.1 碳循環概況	97
4.2 反應性含碳化合物的循環	98
4.3 二氧化碳循環	121
§ 5 氮循環	126
5.1 概況	126
5.2 氮化合物的源和匯	128
5.3 氮化物的化學轉化過程	130

5.4	氮化物的濃度和空間分布	132
5.5	氮循環	133
§ 6	硫循環	134
6.1	概況	135
6.2	硫化物的源及其濃度的空間分布	135
6.3	化學轉化和清除過程	139
6.4	硫循環	143
第四章	大氣氣溶膠	147
§ 1	大氣氣溶膠的基本特徵	147
1.1	概述	147
1.2	粒子尺度——等效直徑的概念	148
1.3	濃度	150
1.4	粒度譜分布	152
1.5	氣溶膠粒子的壽命	160
§ 2	氣溶膠粒子的產生過程	165
2.1	固體、液體物質的破碎過程	165
2.2	氣一粒轉化過程	167
2.3	光化學煙霧	171
§ 3	大氣氣溶膠的化學組成	174
3.1	成分概率密度譜分布函數	174
3.2	化學成分平均濃度	175
3.3	化學成份平均濃度的譜分布	181
§ 4	氣溶膠來源的判別和定量分析——氣溶膠元素 濃度資料的統計處理	187
4.1	大氣污染物分布的接收點模式	187
4.2	乾淨大陸大氣氣溶膠的來源分析	192
4.3	城市污染大氣氣溶膠的來源分析	194

§ 5 氣溶膠觀測實驗方法概要	197
5.1 氣溶膠物理性質的觀測儀器概述	197
5.2 氣溶膠採樣儀器	203
5.3 氣溶膠化學成分分析方法概要	212
5.4 觀測實驗方法要點	225
 第五章 大氣化學組成的變化及其引起的 氣候和生態環境的變化	 229
§ 1 大氣化學與氣候	229
§ 2 觀測到的大氣化學組成的變化及其原因	230
2.1 大氣二氧化碳濃度的變化	230
2.2 大氣甲烷濃度的變化	231
2.3 大氣臭氧含量的變化	236
2.4 其它微量氣體濃度的變化	237
§ 3 大氣化學組成的未來變化趨勢	238
3.1 大氣二氧化碳濃度變化趨勢預測	238
3.2 甲烷等大氣微量成分未來濃度變化趨勢的預測	251
§ 4 大氣成分在地球氣候系統中的作用	253
§ 5 大氣成分濃度變化引起的氣候變化	259
5.1 氣候變化數值模擬	259
5.2 簡單模式預測的大氣二氧化碳濃度加倍引起的 氣候變化	 260
5.3 三維大氣環流模式預測的大氣二氧化碳濃度加 倍引起的氣候變化	 262
5.4 海—氣耦合模式預測的大氣二氧化碳濃度增加 引起的氣候變化	 265
5.5 甲烷等其它微量氣體和氣溶膠濃度變化引起的 氣候變化	 270

§ 6 大氣成分濃度變化引起的其它環境問題	275
第六章 大氣臭氧	281
§ 1 光化學基礎	281
1.1 概述	281
1.2 氣體分子對光的選擇吸收	283
1.3 量子效率	285
1.4 感光反應	287
1.5 光化學平衡	288
§ 2 氧-氮大氣的光化學平衡理論	290
2.1 氧分子對太陽輻射的吸收	290
2.2 臭氧的產生和破壞	296
2.3 氧-氮大氣中的臭氧光化學平衡	299
§ 3 平流層臭氧	299
3.1 概述	299
3.2 臭氧含量的空間分布和隨時間的變化	300
3.3 南極臭氧洞問題	309
3.4 人類活動對平流層臭氧的影響	313
§ 4 對流層臭氧	318
4.1 對流層臭氧的源和匯	318
4.2 對流層臭氧的全球分布和季節變化	322
4.3 對流層臭氧的環境效應	325
§ 5 臭氧觀測概要	326
5.1 氣柱臭氧總量和平流層臭氧濃度分布的地面光 學觀測方法	326
5.2 平流層臭氧分布的空中觀測	329
5.3 臭氧的衛星觀測	331
5.4 地表臭氧濃度的觀測方法	334

第七章 雲霧降水化學	337
§ 1 雲霧降水基礎知識	337
1.1 水汽和水	337
1.2 雲的形成和分類	341
1.3 降水的形成	345
1.4 霧	348
§ 2 雲化學	351
2.1 觀測到的雲水化學成分	351
2.2 雲化學	353
§ 3 降水化學	357
3.1 觀測的降水化學成分	357
3.2 降水化學	362
3.3 降水化學成份溶度與降水量和降水類型的關係	364
3.4 降水化學成分的一般特徵	365
§ 4 霧化學	371
§ 5 酸雨問題	372
5.1 溶液酸鹼度的一般描述	372
5.2 酸雨問題一般描述	374
5.3 酸雨判別標準質疑	376
5.4 觀測到的降水酸度地理分布	378
5.5 影響降水酸度的主要化學過程	380
5.6 酸雨的危害及其防治	386
§ 6 降水中的放射性同位素	389
6.1 大氣中的放射性同位素	389
6.2 降水中的放射性同位素	391
第八章 全球大氣化學和地球系統科學	393

§ 1 地球系統科學	393
1.1 地球系統科學的產生	393
1.2 幾千年到幾百萬年時間尺度的全球變化	396
1.3 幾十年到幾百年時間尺度的全球變化	403
§ 2 美國全球大氣化學研究計劃	408
2.1 計劃的產生過程	410
2.2 研究計劃的最終目標	410
2.3 研究內容和要解決的科學問題	415
§ 3 國際全球大氣化學研究計劃(IGAC)	415
3.1 計劃的產生過程	415
3.2 IGAC 的目標	415
3.3 IGAC 的主要研究內容	416
3.4 IGAC的結構及其與IGBP的關係	426

第一章 緒 論

§ 1 引言

大氣化學是大氣科學的一門新興學科分支，也是現代一門很重要的邊緣學科。大氣化學的發展和日臻成熟標誌著大氣科學研究進入了一個新階段。由於人類生活在大氣之中，一時一刻也離不開大氣，所以大氣成了人類最早研究的對象，大氣科學是最古老的自然科學學科之一。但是，直到大約 40 年以前，大氣的化學問題還很少為人們所注意，大氣科學的研究還只限於對大氣中發生的一些宏觀現象(如雲、雨、風、雪、雹等等)的描述，其發生、發展規律的探討及其預測、預報。這些基本上只涉及對大氣中發生的物理過程的研究，人們一直把大氣當作一個化學穩定系統來處理。這形成眾所周知的天氣學，氣候學，氣象學和大氣物理學。

儘管大氣化學的研究始於 100 多年以前，它的真正發展始於 1929 年對大氣臭氧的觀測和平流層臭氧光化學理論的研究。到了 20 世紀 40 年代，由於物理學，特別是分子光譜學理論的發展以及光學測量技術和光譜分析技術的飛躍發展，使人們獲得了許多前所未有的太陽光譜精細結構，從這些光譜圖中不斷揭示出新的大氣成分，使人們逐步認識到，大氣是一個非常複雜的多相化學體系。它不僅包含了主要成分氮和氧，還有濃度很低的二氧化碳、水汽、各種惰性氣體以及許多其它碳氫化合物和氧化物；不僅有簡單分子還有許多複雜的大分子；不僅有氣體成分還有固體和液體成分。更重要的是，這個化學體系是不穩定的。大氣中存在著永恆的十分複雜的物質循環過程，這些過程既包括宏觀的物理變

化，也包括微觀的化學變化。要進一步深入認識大氣就不能不對大氣化學過程進行研究。這一認識促使大氣化學在過去 40 年裡得到了飛速發展。

在過去 40 多年裡，大氣化學研究主要是圍繞著一些緊迫的環境問題在不同的學科領域裡進行的。這包括由於對平流層臭氧減少的擔心而對平流層臭氧的系統觀測和對臭氧光化學平衡理論的深入探討以及人類活動產生的一些化合物的光化學反應的研究；由於空氣污染的威脅而對污染化學、城市光化學煙霧、酸雨形成過程等的研究；由於對二氧化碳增加將引起全球氣候變暖的擔心而對二氧化碳等“溫室效應氣體”的變化原因及未來變化趨勢的探討等等。毫無疑問，對這些問題的研究大大豐富了人們的大氣化學知識，使人們對地球大氣的認識逐步深化，為大氣化學的進一步系統綜合研究打下了基礎。事實上，進入 20 世紀 80 年代以後，國際大氣科學界就開始醞釀制定全球大氣化學研究計劃。因為科學家們在總結了過去的大氣化學研究成果後得出了一個重要結論：要真正認識我們人類賴以生存的大氣，為我們自己和子孫後代保持一個良好的生存環境，就必須把整個地球大氣以及與之有關的地表生物圈和海洋作為一個整體加以研究。這就是說，大氣化學研究的對象不僅包括大氣中的微觀化學過程，還包括全球尺度的大氣運動，大氣與地表生物圈（包括人類自身）和海洋的相互作用，以及大氣與其它星體和空間的相互作用。這樣，大氣化學研究就比任何其它學科都更需要最廣泛的國際合作，任何一個國家都無力單獨承擔這一重任。

儘管大氣化學在過去 40 年間有了很大的發展，它至今仍然是一門很不成熟的學科，尚未形成系統的理論體系。另一方面，大氣化學的研究內容十分廣泛，它需要研究各種氣體成分以及懸浮顆粒物的各種化學組分的形成、演化、遷移、輸送和累積的規律與機制以及與此有關的現象和過程；大氣成分的濃度大到氮的

78%，小到痕量成分的 10^{-12} 大氣壓，要研究它們需要使用完全不同的分析測量技術。例如用常規化學分析技術可以研究大氣主要成分，而對痕量成分的測量則必須利用現代物理化學分析技術（核技術、色譜－質譜技術、激光技術等）；更重要的是大氣化學不僅要研究大氣，還要研究地表生物圈和海洋，因為許多重要大氣成分都有地表生物源，海洋對它們的轉化和累積起著舉足輕重的作用。所以大氣化學是涉及到大氣動力學、大氣物理學、海洋學、生物學等許多學科的邊緣學科。

由於上述種種原因，要寫一本系統的、完整的、內容全面的大氣化學專著幾乎是不可能的。因此我決定對豐富的資料進行精選和分別對待，在對大氣化學研究的所有主要方面給出一個大概的輪廓的同時突出重點，著重討論現在科學研究的前沿問題和未來發展方向。

本書是根據作者在中國科技大學研究生院講授大氣化學課程的講義和作者10多年來的研究成果寫成的。在寫這本書時我假定讀者已有較好的數學、物理基礎和必要的化學基礎知識，有關學科的基礎知識均未詳細討論。

§ 2 大氣化學的研究內容和研究方法

2.1 大氣化學的研究內容

大氣化學的研究內容十分廣泛，這裡只列出最主要的、當前仍被廣泛研究的領域。

2.1.1 大氣的化學組成，地球大氣的形成和演變

地球大氣的主要成分是氮(78%)，氧(約21%)和小量惰性氣體(<1%)，二氧化碳的含量僅占0.3%。這樣一種化學組成在整個太陽系中是獨一無二的。地球大氣中的氧含量比與地球鄰近的金星和火星的大氣氧含量的內插值高約1000倍，而其二氧化碳含量又只是這一內插值的千分之一。這就是說，實際地球大氣的化

學組成與地球作為太陽的一個行星所應有的“行星地球大氣”的化學組成差別非常之大。長期以來，人們一直在探討，地球大氣的這種獨特化學組成是怎樣形成的？是什麼機制維持著這種氣體的特殊混合比例並保持長期相對平衡？儘管我們後面將會給出一些理論解釋，但是在許多關鍵問題上仍有不解之謎，有關地球大氣的形成和演化仍是大氣化學的重要研究內容，也是地學的基礎研究課題之一。

除了上述主要成分外，大氣中還有各種含量甚微的氣體和氣溶膠粒子。而且，隨著觀測分析技術的進步還會發現一些前所未有的成分。另外，人類活動還會使大氣中增加一些前所未有的化學成分，它們的加入將會改變大氣原有組分的含量。上述這些成分的含量雖小，它們在地球氣候的形成、大氣化學過程以及大氣環境質量中的作用卻是巨大的。事實上，正是這些微量成分才是大氣中變化最明顯、化學反應最激烈的成分，是大氣化學研究的主要對象。

2.1.2 大氣微量成分的濃度及其分布

對於大氣的微量成分（包括濃度極低的痕量成分）的研究是在20世紀70年代才真正得到發展的。很多微量成分的濃度還只是在個別地方的地面附近進行過測量。而這些成分在地球氣候和大氣環境中的重要地位卻需要我們精確地知道它們的濃度和空間分布。這就需要對其進行地面和空中測量，這涉及到許多現代微量分析技術和空間技術的發展。

另一方面，我們永遠不可能在足夠密集的觀測網上觀測微量成分的濃度的空間分布，因為有些微量成分的空間分布不均勻性實在太大了。我們最終要依靠數學模式來描述它們的空間分布。為了建立這樣一個數學模式，需要詳盡地研究影響大氣微量成分空間分布的諸因子，這包括：