

大气臭氧层研究简介

王贵勤

21.33

1Q

气象出版社

P421.33

WGQ

大气臭氧层研究简介

王贵勤

TW25/27

气象出版社

106538

内 容 简 介

臭氧层是地球大气的重要组成部分，它吸收太阳紫外线辐射，保护地球上的生物。近十年来由于人们认识到人类活动向大气中排放的化学物质可能会影响臭氧层，所以臭氧层问题越来越多地引起各界人士的关注。

本书简明概要地阐述了大气臭氧层的形成，变化规律，探测方法以及同大气中众多微量成分之间的相互作用。在大量观测资料分析的基础上，综合评述了臭氧层近年来的变化趋势，南极出现臭氧洞原因以及未来研究臭氧层的主要途径。

本书为从事大气物理，大气化学，环境科学，气象学，生物学，医学，空间物理学等有关学科研究和教学工作提供简要的背景材料，可供广大中等文化程度以上的读者阅读和参考。

大气臭氧层研究简介

王 贵 勤

责任编辑 成秀虎

* * *

气象出版社出版

(北京西郊白石桥路46号)

北京密云华都印刷厂印刷

新华书店总店科技发行所发行 全国各地新华书店经销

* * *

开本：787×1092 1/32 印张：1.875 字数：38千字

1990年12月第1版 1990年12月第1次印刷

印数：1—1100 定价：1.40元

ISBN 7-5029-0437-9/P·0252

目 录

第一章	概论	(1)
第二章	臭氧的观测及变化规律	(7)
§ 1	臭氧总量观测	(7)
§ 2	臭氧垂直分布观测	(10)
§ 3	卫星观测大气臭氧	(13)
§ 4	臭氧层变化规律	(16)
第三章	平流层臭氧光化学	(21)
§ 1	臭氧的形成	(21)
§ 2	臭氧与大气微量成分的相互作用	(22)
第四章	大气臭氧层的数值模拟	(26)
§ 1	一维时变光化模型	(26)
§ 2	二维、三维模型	(27)
第五章	臭氧问题研究的现状和未来	(30)
§ 1	中低纬地区臭氧层变化趋势及原因	(30)
§ 2	极区臭氧层变化——南极臭氧洞	(34)
§ 3	关于南极臭氧层变化异常的几种解释	(40)
参考文献		(52)

第一章 概 论

臭氧 (O_3) 是由三个氧原子构成的氧分子异形体, 在大气分子中所占比例不到百万分之一。全球平均臭氧总量接近 $0.3\text{cm}(\text{STP})$ 或者 300DU ($1\text{DU} = 10^{-3}\text{cm}$)。在常温下臭氧呈气体状态, 具有浅蓝色, 温度在 -111.9°C 时, 臭氧液化呈深蓝色的液体, 温度为 -192.7°C 时, 臭氧固化为深紫色的晶体。若空气中含有 $10^{-4}\%$ 的臭氧时, 人们就能嗅到它的特殊味道。在水中臭氧易溶解。臭氧具有不稳定和强烈的氧化性, 随着温度的升高, 臭氧分子的不稳定性增加, 分解加速。大气中的许多微量成分, 如氮氧化物 (NO_x), 氢氧化物 (HO_x), 氯氧化物 (ClO_x) 等都对臭氧分子产生催化分解作用。臭氧能氧化大多数金属及其它许多无机物质。臭氧具有吸收波长短于 300nm 的太阳紫外线辐射的光学特性, 保护地球上的生物, 有人描写到: 在地球的上空, 大约在 20km 以上存在一个薄如网丝易受损害的敏感层, 它就是保护地球上的生物免受太阳紫外线辐射伤害的大气臭氧层。

早在1839年德国化学家C. F. Schönbein第一个发现了臭氧, 并用希腊文命名为OZEIN (有...味道)。他开始研究臭氧化学, 建议用他的碘化钾淀粉纸在欧洲几个地方测量空气中的臭氧含量, 试图证明臭氧是空气中的永恒的正常成分。1853年开始在维也纳用Schönbein的碘化钾淀粉纸对臭氧进行定性的连续测量。1858年A. Houzeau和A. Levy

设计了用化学分析方法定量地测量空气中的臭氧。在法国的Montsouris从1876年开始用化学方法定量地测量臭氧连续进行了31年。1880年J. Chappius在可见光谱区500和700nm之间发现11个臭氧吸收带，最强的一个吸收带位于570nm和600nm之间、称为Chappius吸收带。1881年W. N. Hartley在实验室和直接测量中发现在紫外线光谱区200和320nm之间有臭氧的最强吸收带，称做Hartley带。他得出结论：太阳光谱的中断是由于臭氧的吸收，臭氧是高层大气中的正常成分，它的浓度在高层大气中比在近地面层应该高，臭氧限制了太阳紫外线到达地球表面。1890年W. Huggins在拍摄天狼星光谱时，发现与Hartley带相邻近的从320到360nm之间有臭氧的另一个吸收带，直到1917年才被Fowler和Strutt认定，被叫做Huggins吸收带。1920年C. Fabry和H. Buisson在马赛用双单色仪带光度自记仪观测Hartley和Huggins吸收带，定量地测出了不同太阳高度角时的大气臭氧总量，他们测得的纯臭氧平均总量在标准状态下为3mm并测出臭氧的日变化。1924年G. M. B. Dobson和D. N. Harrison设计了第一个带有光度自记仪的Dobson-UV-分光光度计用于测量臭氧总量。1926年首先在欧洲建立了6个臭氧总量观测站（Oxford, Valentia, Lerwick, Abisko, Lindenberg, Arosa）。1928年G. M. B. Dobson制做了第一台用两个波长测量臭氧总量的UV-分光光度计（No. 1），并且扩大了臭氧总量的观测站数量。1929年在巴黎召开了第一次国际臭氧会议；由Dobson, Götztz和Chapman等报告了臭氧总量的观测结果。1929年F. W. P. Götztz在测量臭氧总量中发现了“逆转效应”，测到了臭氧

最大浓度位于10到20km高度上这一重要结果。1930年S. Chapman首次提出平流层臭氧形成的光化学理论。1934年F. W. P. Götze完成了用逆转效应计算臭氧垂直分布的方法——逆转法，他计算出臭氧层的最大值位于22km左右。1934年E. Regener和V. H. Regener首次实现了对大气臭氧垂直分布的直接测量，他们用橡皮气球带上轻型石英摄谱仪和光度自记仪，测量高度达到了31km。他们的探测结果进一步证实了Götze的结论：臭氧层的最大浓度位于22km高度上。第二次国际臭氧会议于1936年在Oxford举行。

20世纪的40年代到50年代中，臭氧问题的研究同其它科学问题一样受到影响，进展十分缓慢。1957—1958国际地球物理年（IGY）促使臭氧的研究工作有了一个飞速的进展，建立了世界臭氧观测台站网，采用了新型Dobson分光光度计和臭氧探空仪。1960年由A. W. Brewer和D. R. Milford研制出Brewer-Mast电化学臭氧探空仪，被认为是直接测量臭氧垂直分布的标准型仪器，一直延用到现今。1963年Г. П. Гущин设计的М-83滤光臭氧仪在苏联及欧洲部分国家推广使用。于1967年开始用紫外线后向散射法（BUV）在轨道地球物理观测（OGO4）卫星上连续两年测量大气臭氧分布，从而获得了臭氧的全球分布资料。

如同其它科学问题一样，大气臭氧问题从发生，发展经历了150多年的历程才走向成熟。今天，臭氧问题已成为非常活跃，具有多方面特性的，在科学上占有牢固地位的研究课题，它是近年来形成的新学科分支——中层大气物理学光化学——研究的主要对象。航天航空学、大气物理学、大气动力学、气候学、生物学、环境科学等都与臭氧问题有关，

它是研究中低层大气耦合作用的基础。目前，臭氧问题的研究，吸引着众多的边缘科学的学者，共同努力协作，使之走向更为广泛和更加深入的阶段。正确的物理概念需要得到精确的观测资料的验证，为此采用了最新技术测量方法及数值模拟方法，显然从理论上认清臭氧变化的原因和物理机制以及它的变化，必将导致气候的，生物的，经济的后果。

人们逐渐认识到大气化学污染正在改变着大气结构，有害的太阳紫外线辐射对地面照射的程度的增加和气候的改变将要来临，这种威胁来自大气中建立“温室”的气体的增长和臭氧层的破坏。这两个问题已经成为当前科学界，社会各界人士所关注的问题。“温室”主要是由于大气中 CO_2 数量的增加。预测表明，在今后的50年内，大气中的 CO_2 将增加30%，相应的地球表面平均温度将升高1.5到4.5℃，它将严重地改变气候：北半球冬季将缩短而潮湿、夏季将延长而干燥、极地冰盖溶化、海洋温度升高、海水膨涨、水面上升将淹没许多低洼地带。臭氧能吸收太阳紫外线辐射，如图1所示，它像伞一样保护着地球上的生物免受有害的太阳紫外线辐射，特别是UV-B的伤害。有测量证明，如果大气中的臭氧总量减少1%，到达地球表面的有害太阳紫外线辐射就将增加1.5%—12%。地球上的生物对臭氧层存在的依赖性如同依赖氧和水的存在一样。如果大气中的臭氧含量低于正常状态，那将会给地球上的生物带来严重的灾难：皮肤癌的发病率升高、人体免疫系统性能下降、眼白内障发病率增加；农作物受到伤害使产量减少，已经发现欧洲针叶森林的减少与臭氧含量变化有关；伤害水生物，如吸光浮游生物和许多幼虫对紫外线辐射非常敏感。

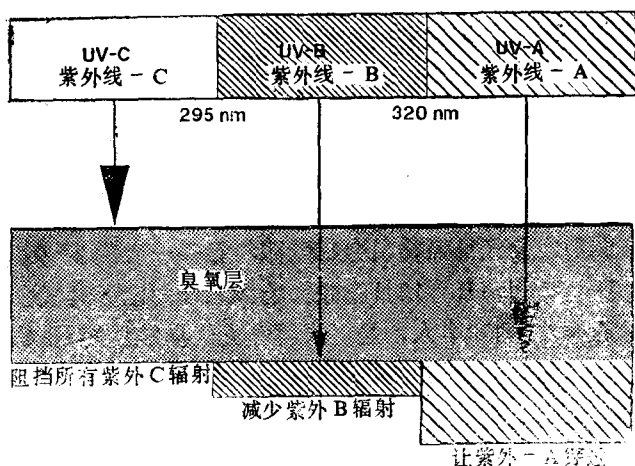


图1 臭氧层对太阳紫外辐射吸收示意图

近地面层臭氧含量增加产生近地面烟雾，腐蚀聚合物建筑材料、塑造品等直接威胁人类生存和生产建设。

近15年来大气臭氧层已经变成一个非常大众化的通俗话题，不仅在科学文献中广为论述，而且在其它杂志、报刊、收音机、电视等广大的新闻报导中不断地谈论到臭氧层问题。对臭氧层的研究之所以成为如此大众化的科学课题是因为发现了人类能够改变这个易受损害，使生物免受有害太阳紫外线辐射照射的保护层的各种途径。人民大众对这个问题的关心达到顶点是同南极臭氧洞——南极上空春季臭氧总量突然下降——的发现分不开的。这一异常现象也引起了世界各国政府的重视，并且已经采取了一些措施保护大气臭氧层

不再继续遭到破坏。1987年9月16日美国同其它23个国家及欧州共同体发起，在加拿大的蒙特利尔签署了一项控制生产和使用对大气臭氧层有破坏性的化学物品的协定。时隔不久，许多发达国家在协定书上签字赞同支持这一举动。科学工作者正在积极进行研究，寻找臭氧层发生异常变化的原因和物理机制，试图预测预报臭氧层未来的变化趋势，为保护臭氧层采取相应措施提供科学的理论根据。世界气象组织（WMO）大气臭氧委员会每隔四年召开一次国际臭氧会议。1988年8月4日到13日在联邦德国召开的国际臭氧会议，参加的人数达450多人，是历次研究大气臭氧层问题的国际会议中参加人数最多的一次会议。在这次会议上，讨论的中心问题是全球臭氧层近年来的变化趋势和南极臭氧洞形成的原因。多数论文报告指出，南极和全球臭氧总量近年来出现下降趋势，主要是由于人类生产和使用氟氯碳化合物日益增长的长期积累的后果。少数持不同观点的报告没有引起与会者的重视。在1992年还将召开下届国际臭氧会议，可以预言，在科学工作者的积极探索中，人们将会认清臭氧层变化的原因和物理机制，为研究大气臭氧层开拓更广阔的途径。

第二章 臭氧的观测及变化规律

自从1920年C. Fabry和H. Buisson在马赛第一次定量地测出大气中的臭氧总量到现在已有近70年的观测历史了，象其它测量技术一样，观测大气臭氧的技术也在迅速地向前发展。现在大约有130多个地面台站先后装备了Dobson分光光度计，有大约25个M-83滤光臭氧仪安装在东欧及苏联。在加拿大，地面台站自动Brewer分光光度计被广为用来代替Dobson分光光度计。地面台站只分布在大陆，而且大部分集中在中纬地区，有75%左右分布在北半球。1967年开始用卫星观测臭氧，为研究大气臭氧层的变化与各种大气成分及自然现象之间的关系提供了长期和瞬时的全球观测资料，使我们有可能对臭氧层的变化进行三维空间分析，极大地推动了臭氧层的研究工作。

§1 臭氧总量观测

臭氧的观测通常是测量它的质密度 $\rho_3(\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$ 或者是用 $\Gamma(\mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$ 表示；数密度 $n_3(\text{molec} \cdot \text{cm}^{-3})$ ；臭氧分压 $p_3(\text{nb})$ ；质混合比 $r_3 = \rho_3/\rho(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$ 或者 ppmm ， ρ 是空气质密度；数混合比 $r'_3 = n_3/n(\text{ppmv})$ ， n 是空气分子数，故 $r'_3 = p_3/p \approx 0.6r_3$ 。

从高度 z 到大气顶的垂直气柱内臭氧的总分子数为：

$$N_3 = \int_z^{\infty} n_3 dz$$

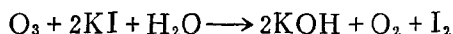
大气中的臭氧总量为:

$$X = \frac{1}{\rho_{30}} \int_0^{\infty} \rho_3 dz$$

单位用厘米 (cm) 或者用Dobson单位(DU)表示 (1cm = 10^3 DU)。

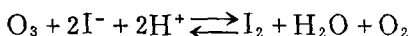
1) 近地面层臭氧总量的观测

测量近地面层臭氧总量主要采用化学法和电化学法, 它们的基本原理是: 空气中的臭氧分子同碘化钾水溶液反应生成碘:

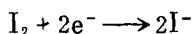


在空气中含有有一定数量的臭氧可以分解出五倍于它的碘, 含碘的溶液具有黄色, 随着溶液中碘和氢氧化钾浓度的增加, 溶液的颜色加深, 它的导电性也随着增加。根据判断溶液的颜色和导电性, 可以测出空气中的臭氧含量。

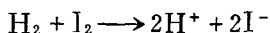
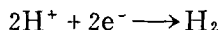
在电化学分析器中的反应过程为:



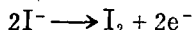
测量阴极产生的电流:



在阴极形成氢层:



在阳极形成相应数量的碘:



产生的电流正比于同碘发生反应的臭氧量。

V. H. Regener于1938年最先提出用碘化钾测量空气中的臭氧含量, 1960年他又发展了电化学荧光法臭氧探空仪。电化学荧光法具有较高的分辨能力和较好的线性关系以及较大的测量范围, 70年代在美国广为使用。与此同时, Brewer和Milford在电化学方法的基础上, 研制出电化学臭氧探空仪, 命名为Brewer-Mast电化学臭氧探空仪, 被认为是标准型仪器延用到现在。

2) Dobson分光光度计测量大气臭氧总量

在过去的30年中 (IGY以来) 世界地面台站网只有Dobson分光光度计提供臭氧总量连续的观测资料。Dobson分光光度计测量两个不同波长 λ_1 和 λ_2 的太阳辐射强度比。这两个波长选择非常靠近, 使它们的太阳辐射强度几乎是相同的, 但是其中一个波长的太阳辐射位于臭氧的强吸收光谱范围, 而另一个波长的则位于臭氧的吸收光谱弱区。测量波长 λ 的太阳辐射强度:

$$I_{\lambda} = (I_{\lambda})_0 \cdot \exp(-\sigma_{\lambda} \Sigma O_3 \mu - \beta_{\lambda} m - \delta_{\lambda} m')$$

$(I_{\lambda})_0$ 是大气外界波长为 λ 的太阳辐射强度, σ_{λ} 是臭氧分子的吸收截面, β_{λ} 和 δ_{λ} 分别是空气分子和气溶胶粒子的散射消光系数, μ, m, m' 分别为斜路径上的臭氧分子, 空气分子和气溶胶粒子换算到垂直路径上的转换因子。测量一对波长的太阳辐射强度并设两个波长的 δ_{λ} 是不变的, 它们的强度比:

$$\frac{I_{\lambda_1}}{I_{\lambda_2}} = \frac{(I_{\lambda_1})_0}{(I_{\lambda_2})_0} \exp\{-(\sigma_1 - \sigma_2) \mu \Sigma O_3 - (\beta_1 - \beta_2) m\}$$

利用实验室测量的 σ_{λ} 及 β_{λ} 值, 通过上式即可计算出臭氧总量 ΣO_3 。

我国现有两台Dobson分光光度计，一台设在北京香河，一台设在云南昆明进行常规观测，积累了大量观测资料。图2是北京香河站1981年10月份连续观测资料的分析结果。

§2 臭氧垂直分布观测

1) 逆转法

F. W. P. Götz于1929年在测量臭氧总量时发现逆转效应 (Umkehr effect), 证明了臭氧最大值在10和20km之间。1934年他同Dobson等人发表了用逆转效应计算臭氧垂直分布的方法, 称做逆转法A和逆转法B。逆转法A把大气分成5层, 逆转法B则把大气分成10层。后来Dütsch对逆转法A和B加以改进, 他把大气分成9层, 得到较为精确的计算结果。在没有直接测量臭氧垂直分布的地方, 均采用逆转法计算Dobson分光光度计在地面进行的逆转观测, 从而得到该地区的臭氧垂直分布。

逆转法计算臭氧垂直分布是解积分方程

$$\bar{I}_{\lambda_1} = R(1 + \cos^2 \xi) I_{0\lambda_1} \int_0^{\infty} 10^{-\alpha_{\lambda_1} Y(z)} \rho 10^{-k_{\lambda_1} \tau(z)} dz$$

式中: $Y(z) = \mu \int_z^{\infty} \varepsilon dz + \int_0^z \varepsilon dz, \quad \varepsilon = \rho_s / \rho_{s0},$

$$\tau(z) = m \int_z^{\infty} \varepsilon_1 dz + \int_0^z \varepsilon_1 dz, \quad \varepsilon_1 = \rho / \rho_0,$$

$k_{\lambda_1} = k_{0\lambda_1} 10^{-\frac{z}{H}}$, ξ 是太阳天顶距, α_{λ_1} 是臭氧吸收系

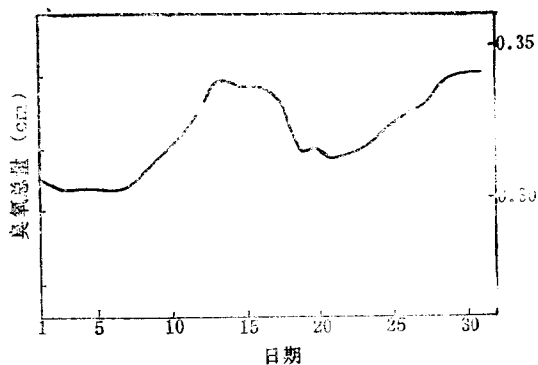


图2 北京地区1981年10月份臭氧总量五天滑动平均值

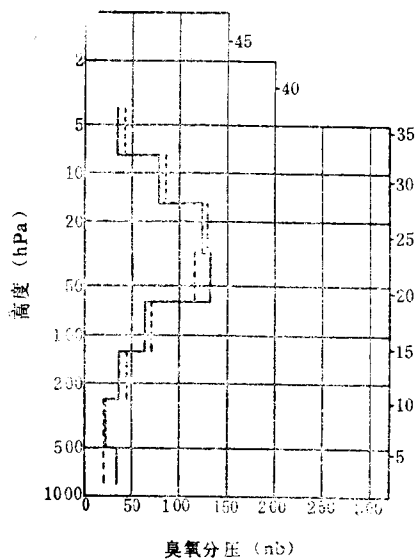


图3 1986年平均ECC探空测量结果(—)和逆
转观测计算结果(---)之比较(在Boulder,
Colorado)

数, $k_{o_{\lambda_1}}$ 是标准状态下空气分子的散射系数。对于 I_{λ_1} 可以写出类似的表达式。把大气分成 $Y_i(z)$ 层, 求出各 $Y(z)$ 值即得到臭氧的垂直分布。图3是用逆转法计算的臭氧垂直分布同直接测量的臭氧垂直分布结果的比较。

2) 直接测量臭氧垂直分布的方法

在1934年E. Regener第一个实现了用橡皮气球把轻型石英摄谱仪和光度自记仪送到高空, 测量大气臭氧的垂直分布。1938年他利用碘化钾-硫代硫酸钠碘滴定法测量臭氧垂直分布。近年来采用气球、飞机、火箭等工具, 将电化学探空仪(ECC)、Brewer-Mast探空仪以及UV光度计带到高空, 直接测量臭氧垂直分布。气球通常可以达到30km, 有时也能到达40km。飞机只能在25km以下进行测量。火箭可以穿过整个中层大气, 能达到70km。最早是在1952年由Johnson等人用火箭把摄谱仪送上空中, 之后Weeks和Smith于1968年将UV光度计又用火箭带到高空。Hilsenrath等人用化学荧光方法在白天和夜间测量臭氧垂直分布。近年来在地面使用大功率调谐激光雷达以及UV和IR雷达系统测量臭氧垂直分布。用波长范围在297—310nm的闪光灯激光发射机, 接收器测量从大气不同的高度后向散射回来的雷达射线束的强度, 从而计算出各高度上的臭氧密度。

遥感技术用于测量臭氧是近年来发展起来的新技术方法。遥感是用测量分子对辐射的吸收或发射观测远距离大气成分。可以采用自然的和人工的辐射做为吸收测量的源, 辐射波长范围从紫外到红外一直到微波, 观测可以在地面、飞机、气球、火箭及卫星上进行。

§3 卫星观测大气臭氧

利用卫星可以测量全球臭氧总量及其垂直分布。在卫星上用三种方法测量大气臭氧：紫外线后向散射 (BUV)，红外线干涉光谱仪 (IRIS) 和星体、太阳掩蔽法。红外线干涉光谱仪观测波长 $7 \sim 25 \mu\text{m}$ (包括 $9.6 \mu\text{m}$ 臭氧吸收带)；太阳掩蔽法测量中间层臭氧，掩星法测量夜间臭氧密度；紫外线后向散射法是测量全球臭氧密度最成功的方法。从大气发出的太阳散射辐射，射到卫星上的仪器上，这个散射辐射反映太阳辐射路径上吸收成分——臭氧的分布情况。散射和吸收都与波长有关，从而可以确定出臭氧的垂直分布。1967年首次在轨道地球物理观测 (OGO4) 卫星上，实现了用紫外线后向散射方法测量大气臭氧连续进行约两年之久。之后，Nimbus-4，7都测量出较好的臭氧全球分布结果。下面介绍几种卫星上测量大气臭氧的仪器：

1. 平流层大气红外监测器 (LIMS)

LIMS是6通道红外扫描辐射计，装在云雨卫星-7 (Nimbus-7) 上，它测量地球上空各高度上的大气红外辐射。两个通道用于 $15 \mu\text{m}$ 测量温度分布，用 $9.6, 6.7, 11.3, 6.2 \mu\text{m}$ 测量 O_3 ， H_2O ， HNO_3 和 NO_2 的垂直分布。

2. 平流层和中间层探测器 (SAMS)

SAMS是多通道红外扫描辐射计，测量大气温度、 H_2O 、 CH_4 、 N_2O 等垂直分布。

3. 太阳紫外线后向散射系统 (SBUV)