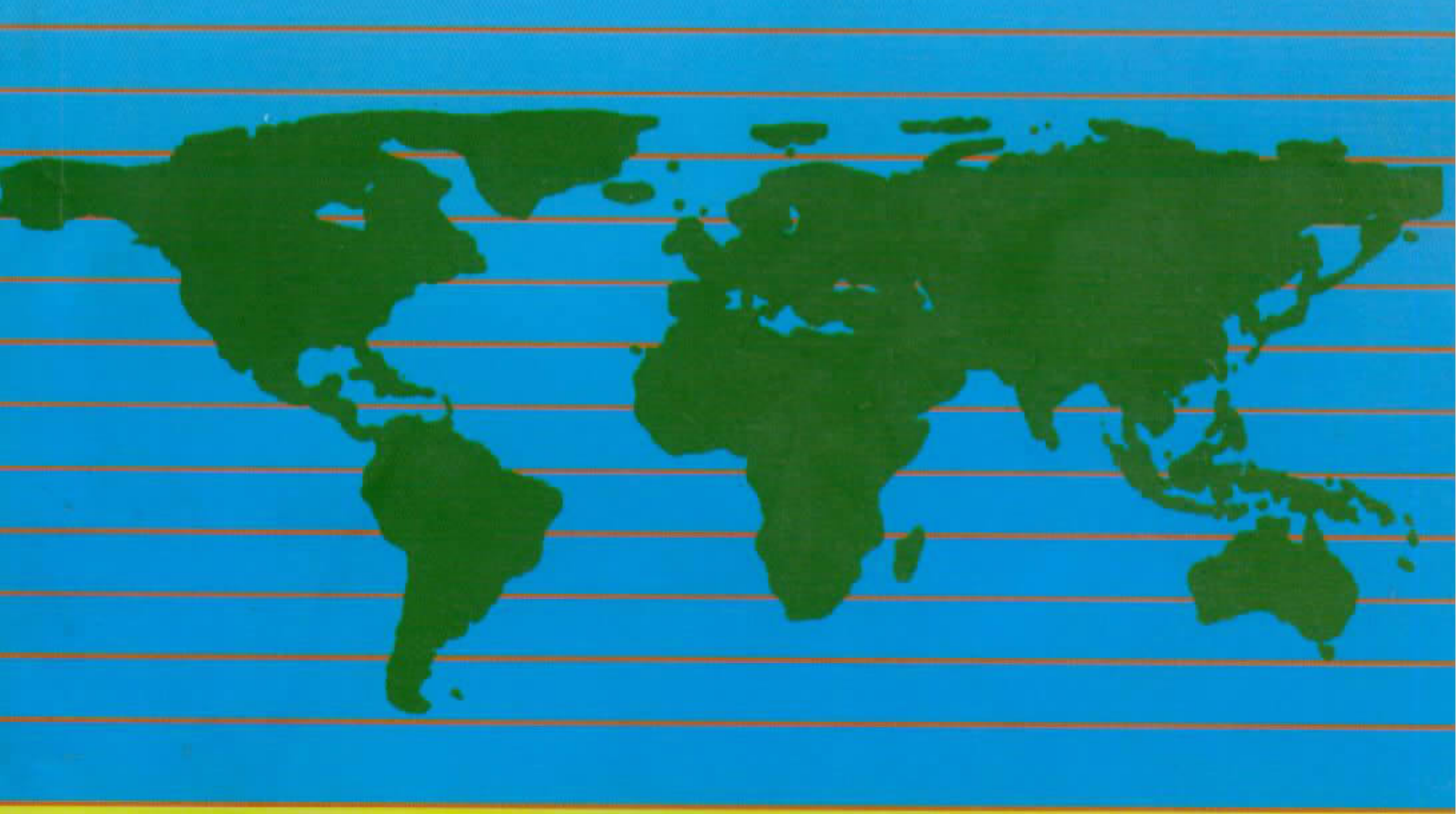
大气化学

（第二版）

王明星　著



气象出版社

需要全本请访问 www.ertongbook.com

气象科技学术著作出版基金资助出版

大气化学

（第二版）

王明星 著

气象出版社

图书在版编目（CIP）数据

大气化学/王明星著．－第二版．－北京：气象出版社，1999.5
ISBN 7-5029-2655-0

Ⅰ.大·· Ⅱ.王 · Ⅲ.大气化学 Ⅳ.P351.4

中国版本图书馆CIP数据核字(98)第40420号

气象出版社出版发行
（北京市海淀区白石桥路46号 邮编：100081）

责任编辑：郭彩丽 终审：周诗健
封面设计·李继东 责任技编：都 平 责任校对．郑循华

*

北京科技印刷厂印刷

开本·850×1168 1/32 印张：15 125 插页 1 字数 392.7千字
1999年5月第二版 1999年5月第二次印刷
印数·1501－2700 定价：38.00元（平装）

再 版 前 言

《大气化学》一书正式出版后引起的巨大社会反响是作者所始料不及的。北京大学、南京大学、中国科学技术大学、南京气象学院、成都气象学院等许多著名大学都用此书作为研究生教材或主要参考书，2600 本书到 1997 年已全部售出，仍有许多科研、教学工作者和学生迫切希望购到此书。因此，气象出版社决定再版。

8 年过去了，大气化学研究已取得了许多重大进展，作者和他的学生们也取得了不少新的科研成果。作者决定再版时能够把这些新的进展反映出来。《大气化学》第 2 版保留了原版的基本结构和主要内容，除修改了原书中个别印刷错误外，对一些数据和信息进行了更新，并增加了一些新的内容，其中大部分是作者和他的学生们近几年取得的最新研究成果。

作者感激气象出版社的领导和编辑，他们不仅精心编排了《大气化学》第一版，使其具有可读性，还把此书推到海外，由台湾明文书局出版了繁体字版本，并及时组织出版第二版。

作者特别感激郑循华博士、王跃思博士、张仁健博士、刘毅博士、徐永福博士、刘小红博士、上官行健博士、李晶博士、白建辉博士等，他们在阅读使用《大气化学》一书的过程中，发现了其中存在的一些问题，在本书再版时提出了许多宝贵的修改意见。

王明星

1999 年 2 月于北京

需要全本请访问 www.ertongbook.com

前　言

大气化学是大气科学的一门新兴分支学科。尽管它在过去30多年里得到了飞速发展，但至今仍不够成熟。对于地球大气的化学至今还有许多人类所未知的领域。与太阳系的其它行星大气相比，地球大气是一个非常特殊而又非常复杂的化学体系。除了大气内部的复杂化学变化外，地球大气的化学还受它与海洋、陆地和生物圈的复杂的能量和物质交换过程所控制。我们对这样一个复杂体系的某些方面已进行了深入的研究并取得了一些成果，但是对整个体系的系统研究却还刚刚开始。

尽管在过去几年里国内外已相继出版了几部大气化学专著，但我在中国科学技术大学研究生院（北京）教授“大气化学”课程时却苦于找不到一本好的参考书。过去出版的几本专著或因只是某一个专题的研究而显得过于片面，或因旨在向大气科学界的其它专业人员介绍大气化学的概况而显得过于简单和肤浅。于是，我开始自己编写一本讲义。我企图以培养学生对地球大气化学进行系统研究的能力为目的，全面、系统地将大气化学知识介绍给学生，并告诉他们大气化学的最新研究成果和当前的前沿科研课题。但是，当我真正着手写这本讲义时，我马上意识到我过于自信而低估了这一任务的困难。我首先遇到了选材问题。大气化学是一门边缘学科，涉及的范围很广，几乎涉及到物理学、化学、生物学和数学方面的基础知识，又涉及到气象、大气物理、光学、光化学、微生物学等方面的专业知识。已发表的文献非常丰富却杂乱无章。我发现我所批评的几本专著的作者所犯的“错误”几乎是不可避免的。我力求参考各种有关图书，取材于最新文献，但最终

我还是以较多的篇幅写了自己过去10年来的研究成果。讲义完成以后，在中国科学技术大学研究生院作为大气物理专业硕士研究生的学位课程教材试用了三年。在此期间，我不断地受到用过这本讲义的教师和学生们的批评和鼓励，这使我萌生了在这本讲义的基础上写一本大气化学专著的设想。

1989年上半年，我在德国夫琅和费（Fraunhofer）大气环境研究所做访问学者时，有机会重读过去国外出版的大气化学专著和近年来的有关文献，并和许多著名大气化学专家讨论了一部新的大气化学专著所应有的内容。于是我决定在我的讲义的基础上重写一本《大气化学》。说是在原有讲义的基础上，是因为我写本书时原讲义的指导思想没有变；说是重写，是因为本书大大丰富了原来讲义的内容，在本书中写进了近几年国内外的最新研究成果和作者自己的研究成果，有些材料还是第一次公开发表。

本书第1～3章系统介绍大气化学基础知识；第4～7章分别介绍大气化学几个重要方面的最新研究成果；第8章旨在介绍大气化学的发展方向和当前国际上的热点课题，读者可以从中了解大气化学在当前国际上许多重大研究项目中的地位及其发展方向。

尽管我参阅了所有大气化学专著和大部分最新文献，限于学识水平有限，加上对自己的研究成果的偏爱，本书难免偏颇，错误和遗漏之处也在所难免，恳请读者不吝指正。同时，大气化学正在迅速发展之中，新知识、新成果不断出现，不久的将来本书中提到的许多疑问将得到解答，未知的领域将变成已知。

我非常感激中国科学技术大学研究生院的教师和学生以及中国科学院大气物理研究所的同事们，他们仔细地阅读过本书初稿并提出了许多宝贵的意见。同时，我也特别感谢为本书的出版而付出劳动的许多其他同志，没有他们的努力本书是难以很快问世的。

王明星

1990年3月于北京

目　录

第1章　绪论 …… 1
1.1　引言 …… 1
1.2　大气化学的研究内容和研究方法 …… 3
1.2.1　大气化学的研究内容 …… 3
1.2.2　大气化学的研究方法 …… 7
1.3　大气的组成 …… 9
1.4　大气的结构 …… 13
1.5　地球大气的形成和演化 …… 18
1.5.1　行星大气——地球大气的独特化学组成 …… 18
1.5.2　宇宙气体的消散 …… 19
1.5.3　次生大气成分 …… 21
1.5.4　生物活动在地球大气演化过程中的作用 …… 23
参考文献 …… 29
第2章　控制大气化学成分的关键过程 …… 31
2.1　地表源 …… 31
2.1.1　生物源的重要性 …… 31
2.1.2　生物源的特点 …… 32
2.1.3　对全球大气有重要作用的地表生物源 …… 34
2.1.4　地表非生物源 …… 38
2.1.5　地表生物源排放通量的测量方法 …… 40
2.2　微量成分的长距离输送 …… 51
2.3　均相和非均相化学过程 …… 54
2.3.1　均相气相过程 …… 55

2.3.2 均相液相转化过程 …… 63
2.3.3 非均相化学转化过程 …… 65
2.4 清除过程 …… 67
2.4.1 干清除过程 …… 68
2.4.2 湿清除过程 …… 73
2.4.3 雾和露 …… 80
2.4.4 湿清除过程的实验研究 …… 81
参考文献 …… 85
第 3 章 大气微量成分的循环过程 …… 88
3.1 概述 …… 88
3.2 水循环 …… 89
3.2.1 大气水的源 …… 89
3.2.2 水汽在大气中的输送和分布 …… 91
3.2.3 水汽在大气中的化学变化和它的汇 …… 92
3.3 氢循环 …… 93
3.3.1 大气中氢的浓度和分布 …… 93
3.3.2 大气 H_2 的源和汇 …… 94
3.3.3 大气 H_2 的化学转化 …… 97
3.4 碳循环 …… 99
3.4.1 碳循环概况 …… 99
3.4.2 反应性含碳化合物的循环 …… 101
3.4.3 CO_2 循环 …… 128
3.5 氮循环 …… 134
3.5.1 概况 …… 134
3.5.2 奇氮化合物的循环 …… 137
3.5.3 N_2O 循环 …… 144
3.5.4 NH_3 循环 …… 150
3.6 硫循环 …… 153
3.6.1 概况 …… 153

3.6.2 硫化物的源及其浓度的空间分布 …… 153
3.6.3 硫化物的化学转化和清除过程 …… 157
3.6.4 硫循环 …… 161
参考文献 …… 162
第4章 大气气溶胶 …… 166
4.1 大气气溶胶的基本特征 …… 166
4.1.1 概述 …… 166
4.1.2 粒子尺度——等效直径的概念 …… 167
4.1.3 浓度 …… 169
4.1.4 粒度谱分布 …… 171
4.1.5 气溶胶粒子的寿命 …… 180
4.2 气溶胶粒子的产生过程 …… 183
4.2.1 固体、液体物质的破碎过程 …… 183
4.2.2 气-粒转化过程 …… 186
4.2.3 光化学烟雾 …… 190
4.3 大气气溶胶的化学组成 …… 192
4.3.1 成分概率密度谱分布函数 …… 192
4.3.2 化学成分平均浓度 …… 193
4.3.3 化学成分平均浓度的谱分布 …… 199
4.4 气溶胶来源的判别和定量分析——气溶胶元素浓度资料的统计处理 …… 205
4.4.1 大气污染物分布的接收点模式 …… 205
4.4.2 干净大陆大气气溶胶的来源分析 …… 210
4.4.3 城市污染大气气溶胶的来源分析 …… 211
4.5 气溶胶观测实验方法概要 …… 215
4.5.1 气溶胶物理性质的观测仪器概述 …… 215
4.5.2 气溶胶采样仪器 …… 220
4.5.3 气溶胶化学成分分析方法概要 …… 229
4.5.4 观测实验方法要点 …… 242

参考文献 …… 244
第5章 大气化学组成的变化及其引起的气候和
生态环境的变化 …… 246
5.1 大气化学与气候 …… 246
5.2 大气化学成分变化的监测 …… 247
5.2.1 采样方法 …… 248
5.2.2 样品储存 …… 250
5.2.3 分析方法 …… 251
5.3 观测到的大气化学组成的变化及其原因 …… 263
5.3.1 大气CO_2浓度的变化 …… 264
5.3.2 大气CH_4浓度的变化 …… 265
5.3.3 大气O_3含量的变化 …… 271
5.3.4 其它微量气体浓度的变化 …… 272
5.4 大气化学组成的未来变化趋势 …… 273
5.4.1 大气CO_2浓度变化趋势预测 …… 273
5.4.2 CH_4等大气微量成分未来浓度变化趋势的预测 …… 287
5.5 大气成分在地球气候系统中的作用 …… 291
5.6 大气成分浓度变化引起的气候变化 …… 297
5.6.1 气候变化数值模拟 …… 297
5.6.2 简单模式预测的大气CO_2浓度加倍引起的气候变化 …… 298
5.6.3 三维大气环流模式预测的大气CO_2浓度加倍引起的
气候变化 …… 299
5.6.4 海气耦合模式预测的大气CO_2浓度增加引起的气
候变化 …… 303
5.6.5 CH_4等其它微量气体浓度变化引起的气候变化 …… 307
5.6.6 气溶胶浓度变化引起的气候变化 …… 309
5.7 大气成分浓度变化引起的其它环境问题 …… 316
参考文献 …… 318
第6章 大气臭氧 …… 323

需要全本请访问 www.ertongbook.com

6.1 光化学基础 …… 323
6.1.1 概述 …… 323
6.1.2 气体分子对光的选择吸收 …… 325
6.1.3 量子效率 …… 326
6.1.4 感光反应 …… 329
6.1.5 光化学平衡 …… 330
6.2 氧-氮大气的光化学平衡理论 …… 332
6.2.1 O_2分子对太阳辐射的吸收 …… 332
6.2.2 O_3的产生和破坏 …… 334
6.2.3 氧-氮大气中的O_3光化学平衡 …… 338
6.3 平流层O_3 …… 340
6.3.1 概述 …… 340
6.3.2 O_3含量的空间分布和时间变化 …… 342
6.3.3 南极臭氧洞问题 …… 350
6.3.4 人类活动对平流层O_3的影响 …… 354
6.4 对流层O_3 …… 360
6.4.1 对流层O_3的源和汇 …… 361
6.4.2 对流层O_3的全球分布和季节变化 …… 364
6.4.3 对流层O_3的环境效应 …… 367
6.5 O_3观测概要 …… 368
6.5.1 气柱O_3总量和平流层O_3浓度分布的地面光学观测方法 …… 368
6.5.2 平流层O_3分布的空中观测 …… 371
6.5.3 O_3的卫星观测 …… 373
6.5.4 地表O_3浓度的观测方法 …… 376
参考文献 …… 377
第7章 云雾降水化学 …… 379
7.1 云雾降水基础知识 …… 379
7.1.1 水汽和水 …… 379

7.1.2 云的形成和分类 …… 383
7.1.3 降水的形成 …… 386
7.1.4 雾 …… 390
7.2 云化学 …… 393
7.2.1 观测到的云水化学成分 …… 393
7.2.2 云化学 …… 395
7.3 降水化学 …… 399
7.3.1 观测的降水化学成分 …… 399
7.3.2 降水化学 …… 404
7.3.3 降水化学成分浓度与降水量和降水类型的关系 …… 405
7.3.4 降水化学成分的一般特征 …… 407
7.4 雾化学 …… 412
7.5 酸雨问题 …… 413
7.5.1 溶液酸碱度的一般描述 …… 413
7.5.2 酸雨问题的一般描述 …… 415
7.5.3 酸雨判别标准质疑 …… 417
7.5.4 观测到的降水酸度地理分布 …… 419
7.5.5 影响降水酸度的主要化学过程 …… 420
7.5.6 酸雨的危害及其防治 …… 427
7.6 降水中的放射性同位素 …… 430
7.6.1 大气中的放射性同位素 …… 430
7.6.2 降水中的放射性同位素 …… 432
参考文献 …… 433
第8章 全球大气化学和地球系统科学 …… 434
8.1 地球系统科学 …… 434
8.1.1 地球系统科学的产生 …… 434
8.1.2 几千年到几百万年时间尺度的全球变化 …… 437
8.1.3 几十到几百年时间尺度的全球变化 …… 444
8.2 美国的全球大气化学研究计划 …… 448

8.2.1 计划的产生过程 …… 448
8.2.2 研究计划的最终目标 …… 450
8.2.3 研究内容和要解决的科学问题 …… 451
8.3 国际全球大气化学研究计划(IGAC) …… 455
8.3.1 计划的产生过程 …… 455
8.3.2 IGAC的目标 …… 455
8.3.3 IGAC的主要研究内容 …… 456
8.3.4 IGAC的结构及其与IGBP的关系 …… 465
参考文献 …… 466

第1章 绪 论

1.1 引 言

大气化学是大气科学的一门新兴分支学科，也是现代科学中一门很重要的边缘学科。大气化学的发展和日臻成熟标志着大气科学的研究进入了一个新的阶段。

人类生活一刻也离不开大气，所以大气成了人类最早研究的对象，大气科学是最古老的自然科学学科之一。但是，直到大约50年以前，大气的化学问题还很少为人们所注意，大气科学的研究还只限于对大气中发生的一些宏观现象（如云、雨、风、雪、雹等）的描述，以及对这些现象的发生、发展规律的探讨和预测、预报，这些基本上只涉及到大气中发生的物理过程。人们一直把大气当做一个化学稳定系统处理，从而形成众所周知的天气学、气候学、气象学和大气物理学。

尽管大气化学的研究始于100多年以前，但它的真正发展始于1929年对大气臭氧（O_3）的观测和对平流层O_3光化学的理论研究。到了20世纪40年代，物理学，特别是分子光谱学理论的发展，以及光学测量技术和光谱分析技术的飞跃发展，使人们获得了许多前所未有的太阳光谱精细结构。从这些光谱图中人们不断揭示出新的大气成分，逐步认识到，大气是一个非常复杂的多相化学体系。它不仅包含了主要成分氮气（N_2）和氧气（O_2），还有浓度很低的二氧化碳（CO_2）、水汽、各种惰性气体，以及许多其它碳氢化合物和氧化物；不仅有简单分子，还有许多复杂的大分子；不仅有气体成分，还有固体和液体成分。更重要的是，这个化学体系是不稳

定的。大气中存在着永恒的十分复杂的物质循环过程，这些过程既包括宏观的物理变化，也包括微观的化学变化。要进一步深入认识大气就不能不对大气化学过程进行研究。这一认识促使大气化学在过去 50 年里得到了飞速发展。

在过去 50 多年里，大气化学研究主要是围绕着一些紧迫的环境问题在不同的学科领域里进行。这包括由于对平流层 O_3 减少的担心而对平流层 O_3 的系统观测、对 O_3 光化学平衡理论的深入探讨，以及对人类活动产生的一些化合物的光化学反应的研究；由于空气污染的威胁而对污染化学、城市光化学烟雾、酸雨形成过程等的研究；由于对 CO_2 增加将引起全球气候变暖的担心而对 CO_2 等“温室气体”的变化原因及未来变化趋势的探讨等等。毫无疑问，对这些问题的研究大大丰富了人们的大气化学知识，使人们对地球大气的认识逐步深化，为人们进一步系统地、综合地研究大气化学打下了基础。事实上，进入 20 世纪 80 年代以后，国际大气科学界就开始酝酿制订全球大气化学研究计划，因为科学家们在总结了过去的大气化学研究成果后得出了一个重要结论：要真正认识我们人类赖以生存的大气，为我们自己和子孙后代保持一个良好的生存环境，就必须把整个地球大气以及与之有关的地表生物圈和海洋作为一个整体加以研究。这就是说，大气化学研究的对象不仅包括大气中的微观化学过程，还包括全球尺度的大气运动、大气与地表生物圈（包括人类自身）和海洋的相互作用，以及地球与其它星体和空间的相互作用。这样，大气化学研究就比任何其它学科都更需要最广泛的国际合作，任何一个国家都无力单独承担这一重任。

尽管大气化学在过去 50 年间有了很大的发展，但它至今仍然是一门很不成熟的学科，尚未形成系统的理论体系。另一方面，大气化学的研究内容十分广泛，它需要研究各种气体成分以及悬浮颗粒物的各种化学组分的形成、演化、迁移、输送和累积的规律与机制以及与此有关的现象和过程。大气成分的浓度差异极其

需要全本请访问 www.ertongbook.com