



大气中的臭氧

李崇银

(中国科学院大气物理研究所)

一、引言

还在光谱学发展的早期，人们就发现太阳光谱在2900埃以下有突然中断现象。但直到上世纪末和本世纪初，通过臭氧吸收光谱以及臭氧光谱与天狼星光谱的比较研究，才公认太阳光谱在2900埃以下的中断，是由于大气中臭氧的吸收，从而确定了大气中臭氧的存在。

一系列的研究，以及气球和火箭的探测结果表明，臭氧在大气中集中分布于10—50公里之间，在20—25公里高度附近，大气有最大臭氧含量，习惯称之为臭氧层。

如果把单位截面大气柱内的臭氧含量订正到标准状况，其厚度（即总含量）很小，一般在0.2—0.45厘米之间，平均约为0.347厘米。

大气中臭氧的含量虽然不多，但却起着重要的作用。首先，臭氧层对太阳紫外辐射的吸收，是导致平流层大气温度向上递增的根本原因。因此，大气臭氧的研究，对于了解平流层的大气环流，以及了解平流层中的大气物理和大气化学过程都有重要的意义。同时，臭氧在低层大气中是一个保守因子，可以被用来研究平流层低层和对流层高层大气环流的变化。

另外，由于臭氧层的存在，以及它对太阳紫外辐射的强烈吸收，太阳紫外线一般不容易到达地面，因此，臭氧层充当了地球生物的重要保护层，可使地球上的生物免遭太阳紫外线的伤害。近年来的观测表明，大气中的臭氧含量有逐年减少的趋势，并且一些人认为臭氧含量的减少又是皮肤癌患者增加的原因。这样，大气臭氧的研究更引起了人们的广泛兴趣，从各个方面作了大量研究工作。

本文将从气象角度对大气臭氧及其研究，作一个概略性的介绍。

二、总含量的分布特征

大量的观测事实和研究都表明，大气中臭氧总含量有极其明显的季节变化和纬度变化。由赤道至极地，臭氧层高度随纬度增高而递减，但总含量却递增，在75—80°纬度处总含量达最大值，再向极地，除个别月分外，总含量反而减少。随纬度变化的梯度（或纬度变化的幅度），在春季最大，秋季最小。一年之中，臭氧总含量以春季最大，秋季最小，少部分地区在夏

末可有第二个极大值出现。臭氧总含量季节变化的幅度随纬度增高而增加，赤道地区最小（图1）。

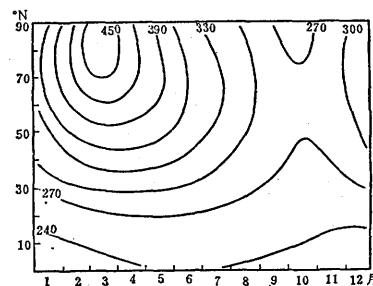


图1 北半球臭氧总含量(10^{-3} 厘米)随纬度和月份的变化

由图1可见，在夏季的赤道地区，臭氧总含量最小，常在0.240厘米以下，而在春季的80°N地方，臭氧总含量最大，略高于0.450厘米。

臭氧总含量的波状水平分布与大气环流特征有关。例如，4月分北半球的平均臭氧分布有两个突出特点：第一，同北半球两个急流区相对应，亚洲东岸和北美东岸各有一个臭氧经向梯度的极值区；第二，臭氧总含量的等值线表现出有4—5个波动，与300—100毫巴层的长波形势相当一致。

三、臭氧与大气温度的垂直分布

主要集中于10—50公里的大气层中的臭氧，其密度(ρ)和混合比(q)都先随高度增加，达极大值后再随高度减小。中纬度地区，平均来讲密度在22—25公里高度达最大值，混合比在35公里附近达最大值。年平均的 ρ 和 q 垂直分布如图2所示。

臭氧对大气温度垂直分布的影响如何呢？不少人对此作过计算。图3给出了中纬度地区辐射平衡温度的计算结果。图中实线是实际大气的平均温度分布，虚线是考虑大气中水汽、二氧化碳和臭氧的短波辐射吸收和长波辐射放射所计算得到的大气温度分布，点线是假设没有臭氧存在的情况下计算得到的大气温度分布。三条曲线的比较，清楚地告诉我们，大气中臭氧的存在及对太阳紫外辐射的吸收，决定着平流层大气温度分布的基本状态。如果平流层中没有臭氧存在，平流层中大气温度将与对流层中一样随高度减低，而不是像实际大气那样温度随高度增加。没有臭氧存在，

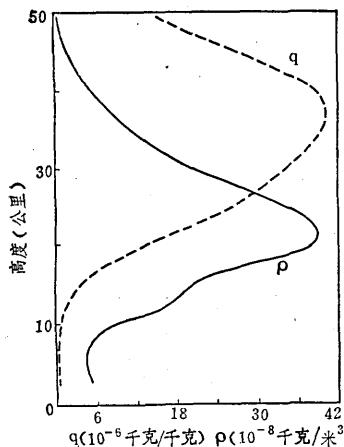


图 2 中纬度地区年平均臭氧的垂直分布
密度(ρ)的单位为 10^{-8} 千克/米 3 , 混合比(q)的单位为
 10^{-6} 千克/千克

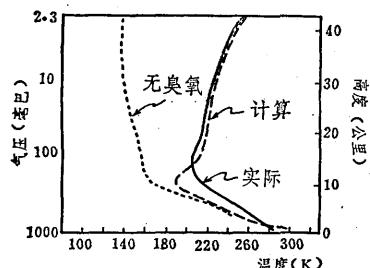


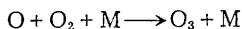
图 3 中纬度辐射平衡温度的垂直分布

平流层的大气环流也就会是另外一种形势。足见臭氧在平流层中有着极其重要的作用。

从图 3 我们也可以看到, 臭氧对对流层的温度分布影响很小, 在那里水汽和二氧化碳是重要的大气成分。

四、光化理论

为了解释臭氧在大气中的存在, 卡普曼(S.Chapman)首先提出了光化反应理论。这个理论认为大气中的氧分子吸收太阳紫外线后可以分解为原子氧, 而原子氧和分子氧通过第三碰撞体相互作用可生成臭氧; 同时, 臭氧也可以因紫外线而发生光分解。根据这种经典光化理论, 在平流层上层有如下光化反应:



这里 $h\nu$ 是光量子, h 是普朗克常数, ν 是被吸收光的频率, M 表示为了能量和动量守恒所需要的第三碰撞体。因此, 氧原子对于臭氧的生成和消失有重要的作用, 而氧原子的产生完全靠太阳紫外辐射。

根据光化理论, 可以计算出大气中的臭氧垂直分布。但同实际观测结果有不小的差异, 例如计算的最大臭氧含量层比观测的高; 垂直廓线的形状也比观测结果尖。在平衡状态下, 光化理论都一致指出, 臭氧总含量在夏季最大, 冬季最小, 而且在所有季节, 最大总含量都出现在赤道, 向极地逐渐减少。这些显然同实际观测结果不一致, 说明臭氧的分布和变化不能仅根据光化理论给予解释。

臭氧含量由光化反应而达到其平衡量的速度, 即所谓半恢复期(half-restoration period), 既随高度变化也随平均天顶角变化。在 50 公里的高空, 对所有纬度和季节, 臭氧的半恢复期约为 1 小时; 而在 35 公里的地方, 对于 60° 纬度的夏季, 半恢复期近于 5 天, 冬季却近于 100 天; 在 20 公里的地方, 对于所有的纬度和季节, 半恢复期都在一年以上。因此, 一般认为, 在 30 公里以上的平流层中, 臭氧处于光化平衡状态, 臭氧含量变化不大。而在 25 公里以下的平流层和对流层中, 臭氧的总含量具有一定的保守性, 而其空间含量分布却有较大的变化。

图 4 给出了阿斯彭德尔(Aspendale, 38°S)和诺威爾(Thalwil, 47°N)两个站 10 毫巴和 40 毫巴高空臭氧含量的逐月变化情况。在 10 毫巴高度, 臭氧含量在两个半球都是夏季有极大值, 冬季有极小值, 可见在那里光化作用为主要控制因子。但在 40 毫巴高度, 臭氧含量在两个半球都是冬末春初有极大值, 夏末秋初有极小值, 可见在平流层低层, 非光化过程对臭氧的变化有重要作用。

近年来有关臭氧的光化理论有很大发展, 除上述经典理论外, 人们已建立了近百个同臭氧生成和破坏有关系的光化学反应式。主要是考虑氮的氧化物和氢氧化物以及氯化物的光化反应, 及其对臭氧消亡的影响。

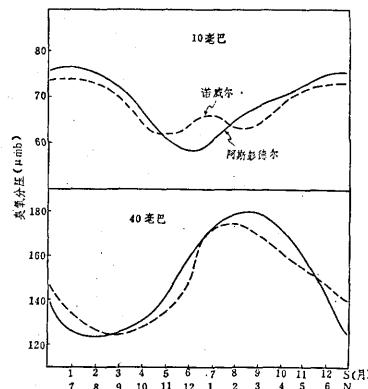


图 4 10 和 40 毫巴等压面上臭氧分压的年变化

五、大气环流与臭氧

一系列的研究表明, 由于光化作用, 30 公里以上

的平流层一般是大气的臭氧源。在30公里以下的大气层中之所以能保持着一定量的臭氧，并有规律的分布和变化，正是大气环流对臭氧输送的结果。这种输送包括平均经圈环流和大尺度涡旋的作用。而由于对流层上层和平流层低层大气环流的演变，在中高纬度地区的平流层低层有明显的垂直运动，这种垂直运动所引起的空气交换，总是把25—30公里处的臭氧注入到平流层低层及对流层中。再通过大气环流的输送作用，从而带来各地臭氧总含量及其垂直分布的差异和变化。

图5是30毫巴上由于绝热垂直运动对臭氧混合比的输送情况。其上部分是涡旋的输送，下部分是平均经圈环流的输送；实线表示1970年12月的平均，虚线为1971年1月的平均。由于这种垂直输送作用，不但持续地将臭氧从光化平衡层源源不断地注入平流层低层和对流层，而且使臭氧含量分布必然地同大气环流紧密地联系在一起。

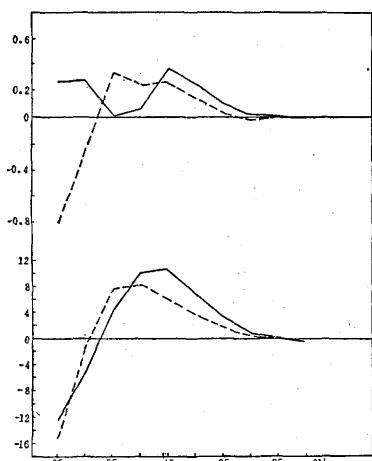


图5 30毫巴上绝热垂直运动对臭氧混合比的输送
(单位为 10^{-6} 毫巴秒 $^{-1}$ 微克/克)

几十年前，人们在分析锋面气旋时就发现臭氧含量同锋面位置有密切关系，在冷锋和气旋填塞区的后部，臭氧含量有显著增加，而在暖锋和暖舌控制区臭氧含量偏低。在中国，臭氧含量的增加同地面反气旋相联系，似乎与上述情况有差别。实际上，因为中国地面反气旋是比较浅薄的天气系统，在对流层中上层有高空槽与之对应，与西北欧的锋面气旋对应高空槽相符。因此，臭氧含量的增加实际上是与高空槽的活动相联系。高空槽前一般盛行偏南气流，且有上升运动，空气来自南方和对流层低层，臭氧含量偏低；高空槽后部为偏北气流，且伴有下沉运动，空气来自臭氧含量丰富的极区和上层，因此臭氧含量明显增加。

近年来的观测和分析发现，在急流区有最大的臭

氧经向梯度，靠气旋一边臭氧含量比较高，而靠反气旋一边臭氧含量比较低。这种现象的产生，也主要是由于急流左侧一般有下沉运动，将平流层含臭氧量高的空气带下，而急流右侧一般有上升运动，空气来自臭氧含量低的下层。

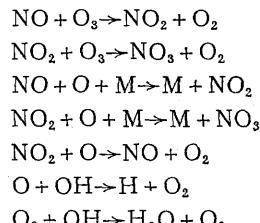
大气中的臭氧含量和大气环流是相互影响的。大气环流的垂直交换和水平输送影响着臭氧含量的分布和变化；而大气中臭氧含量的分布和变化又影响着平流层的热状态，进而对大气环流及其动力过程发生影响。深入地研究臭氧含量与大气环流间的相互关系，对于更好了解平流层的化学物理过程，了解平流层的大气环流特征和机制都是极为有益的。

六、臭氧与人类活动

我们已经指出，臭氧层的存在对人类起着一定的保护作用，使人类免受强烈紫外线的危害。但是，在人类的活动过程中，尤其是现代化工业和航空事业的发展却不知不觉地对臭氧带来破坏性的影响。人们把近年来观测到的臭氧含量的减少就归结为这种影响。

下垫面是已知的重要臭氧汇，而工业和交通造成的环境污染可增强臭氧的破坏。例如， H_2S 、NO和 NO_2 的影响，可造成大气臭氧25—50%的破坏。1959—1973年间在莫斯科附近两个地方的观测很说明问题，两个测站相距10公里，两地臭氧含量的季节变化和日变化形势都一致，但平均臭氧含量在污染严重的城里却比清洁的城外低27%，臭氧含量的变化幅度却是城里比郊外大得多。显然，工业和交通造成的空气污染对大气臭氧有很大破坏作用。

近年来人们发现，超音速飞机在平流层飞行时，其排放物质直接对臭氧层起着破坏作用。主要是氮的氧化物(NO 和 NO_2 等)，其次也还有水蒸汽和 OH 等气体的影响。这些物质不但与臭氧作用引起臭氧分解，而且可以同氧原子作用使氧原子减少，从而造成臭氧量的减少。这就是所谓O—H—N系统的光化学影响。其主要光化反应有



有关这方面的研究很多，一个关于NO影响的模式计算，清楚地表明超音速飞机的排放物对臭氧层有显著的破坏作用，而且在20公里高度飞行造成的破坏要比在16公里高度飞行所造成的破坏约大两倍。

近年来还发现，人类的某些生活琐事甚至也会对臭氧层有破坏作用。通常使用的冷冻剂叫做氟里昂。

(下转第41页)

的分布以后，对整个单体的覆盖面积进行积分，就可求得单位时间内的降水通量。

如图8是一个强大对流降水单体的多层次显示素描图，具有五个层次，每层所对应的Z值（以dBZ表示）为：第一层20—30dBZ，第二层30—40dBZ，第三层40—50dBZ，第四层50—60dBZ，第五层≥60dBZ。计算时取各层Z值的平均值，按（1）式计算各层对应的降水强度，如附表所示。

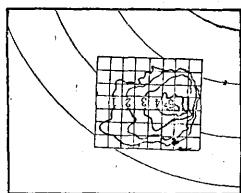


图8 PPI多层显示回波图（1980年6月21日
17时12分） 距离每圈20公里

附表

| 层 | 次 | 平均 Z 值 | I (毫米/10分钟) |
|----|---|--------|-------------|
| 第一 | 层 | 25 | 0.2 |
| 第二 | 层 | 35 | 1.0 |
| 第三 | 层 | 45 | 5.2 |
| 第四 | 层 | 55 | 27.4 |
| 第五 | 层 | 60 | 62.7 |

在计算每层面积时，为了方便，我们取边长为5公里的小方格，每小格面积为 $5 \times 5 = 25$ 平方公里，读取每层的格数，求出第一层约11格为275平方公里，第二层约11格为275平方公里，第三层约7格为175平方公里，第四层约2格为50平方公里，第五层约1格为25平方公里，将各层的面积和雨强代入（2）式计算，获得单体10分钟的降水量为 4.17×10^6 吨。

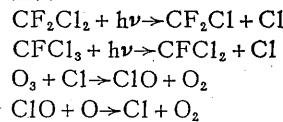
为了测定单体总降水量，可以按一定时间间隔进行观测取样，估算出不同时间的降水通量，进而可以得出一段时间内单体的总降水量。

用上述方法估算的结果，是很粗略的，误差较大，因为雷达定量测定降水的精度受到多种因子的影响，如雷达参数的不稳定，反射因子Z和降水强度之间关系随雨型的变化，以及雷达观测取样时间间隔的长短，仰角的高低等等，都能造成雨量测量上的误差。尽管如此，由于雷达能很快地获得较大面积上的降水信息，它的优越性是明显的。如果能在测量区域设置一个或几个标准雨量计，对雷达定量测量结果根据不同天气类型进行验证和修订，完全可以改善测量精度。这在实际工作中还是可行的。

今后，随着713天气雷达与计算机联接应用，可以预料，在雷达资料处理和数字化、定量化方面将会取得较大的进展。

（上接44页）

(Freon)，其成分为 CF_2Cl_2 或 CFCI_3 ，外国人为了驱除汗味而常常喷洒的香料中也有它。这种物质在对流层中比较稳定，但当大气扩散作用将其从近地面带到平流层之后，受到0.175—0.22微米的太阳紫外线的照射，便发生光化反应，分解出氯原子，氯原子同臭氧和原子氧均能起化学反应，从而导致臭氧的破坏。主要反应为



一个关于Freon对臭氧破坏的数值试验表明，如果Freon的使用不加控制，那么，要不了多少年，大气中的臭氧将遭到严重破坏，只会剩下现在臭氧量的70%。因此，氯系物质对臭氧影响的问题，愈来愈引起人们的极大关注。

七、结语

大气中的臭氧主要集中在25公里附近的平流层中，它是通过光化反应而生成的。一般在30公里以上的平流层中，臭氧处于光化平衡状态，臭氧含量变化不大，而在平流层低层和对流层中，由于大气环流所引起的垂直交换和水平输送，变化较大。臭氧含量在全球的分布和变化是光化作用和大气环流动力作用共同影响的结果。臭氧的分布和变化也影响着平流层的热状态，从而可以影响大气环流。臭氧的生成直接同太阳紫外辐射和原子氧的存在有关，而它们又同太阳活动以及高层大气（中层和热层）状态有联系，因此，臭氧层可能起着太阳活动及高层大气过程同低层大气环流和天气变化联系纽带的作用。这方面的问题，尚待深入研究。

臭氧层的存在对地球上生物有重要保护作用，而人类活动正在对臭氧产生越来越大的影响，使臭氧含量有逐渐减少的趋势。因此，进一步研究臭氧生消的光化过程，探索保护大气臭氧层的科学途径，无疑是重要的。同时，我们也不要因臭氧含量有减少趋势而恐慌，大气中也同时有相反的机制。例如，光化反应速度同温度有弱的相关，如果臭氧量减少，平流层温度降低，光化反应可能加快，减少的臭氧会得到一定补偿。

近年来有关对流层中臭氧的研究很多，有人认为，臭氧在对流层中的产生也是不可忽视的。

参 考 资 料

- [1] 赵九章等，高空大气物理，科学出版社，1964年。
- [2] Craig, R. A., The Upper Atmosphere, Meteorology and Physics, 1965.
- [3] Prabhara, C., Mon. wea. Re., Vol. 91(1963), No. 9.
- [4] Proceedings of the International Conference on Structure, Composition and General Circulation of the Upper and Lower Atmospheres and Possible Anthropogenic Perturbations, Toronto, 1974.
- [5] Proceedings of the Joint Symposium on Atmospheric Ozone, 1977, Berlin.