

每年十月，南極地區臭氧耗減的情形。一個杜柏生單位 (Dobson unit) 相當於攝氏0度和1大氣壓下，1公釐厚的臭氧。

大氣層中的臭氧與 氟氯碳化物

從一九七九年至一九九二年，南極地區臭氧濃度減少了50%以上。由於臭氧能吸收波長小於320奈米的紫外光，使得照到地球表面上的紫外光比在大氣之外的紫外光減弱很多。如果我們不設法保護臭氧層，陽光中的紫外光將會對地球上的生物造成很大的傷害，人類的皮膚癌也會大量增加。由於德國化學家庫魯芹 (Paul Jose Crutzen)，以及美國化學家莫利那 (Mario Jose Molina) 與羅蘭德 (Frank Sherwood Rowland) 的研究，使我們了解氟氯碳化物是破壞臭氧層的元兇，由於他們的努力，促使許多國家簽訂「蒙特婁議定書」，自一九九六年元旦起禁產氟氯碳化物，以保護臭氧層，使人類得以免除一場浩劫。

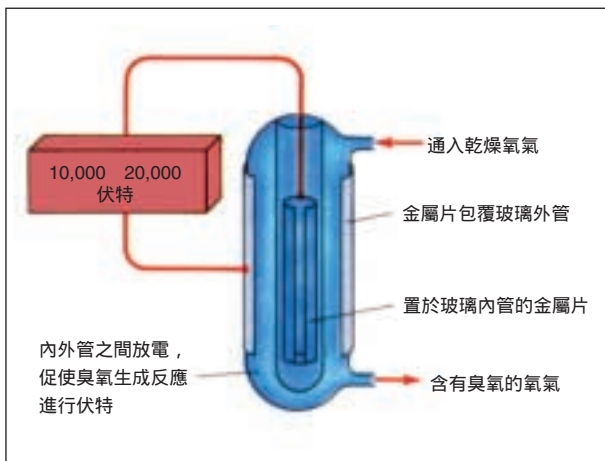
鍾崇燊 徐心仁



美國紐約市上空的光化學煙霧

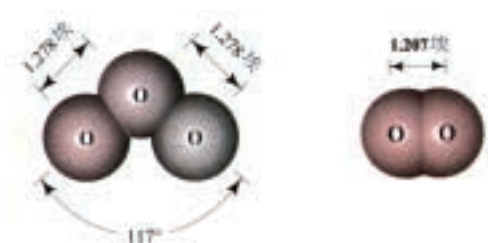
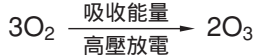
臭氧

將乾燥的氧氣通過高壓放電裝置時，會產生一種淡藍色，有刺激性臭味的氣體，這種氣體分子由三個氧原子組成，稱為臭氧。它和氧氣都是由氧元素所組成，但是有不同的形狀、不同的鍵結方式與不同的性



實驗室製造臭氧的裝置。

臭氧分子由乾燥的氧分子產生，這個過程所需要的能量由高壓放電供給：

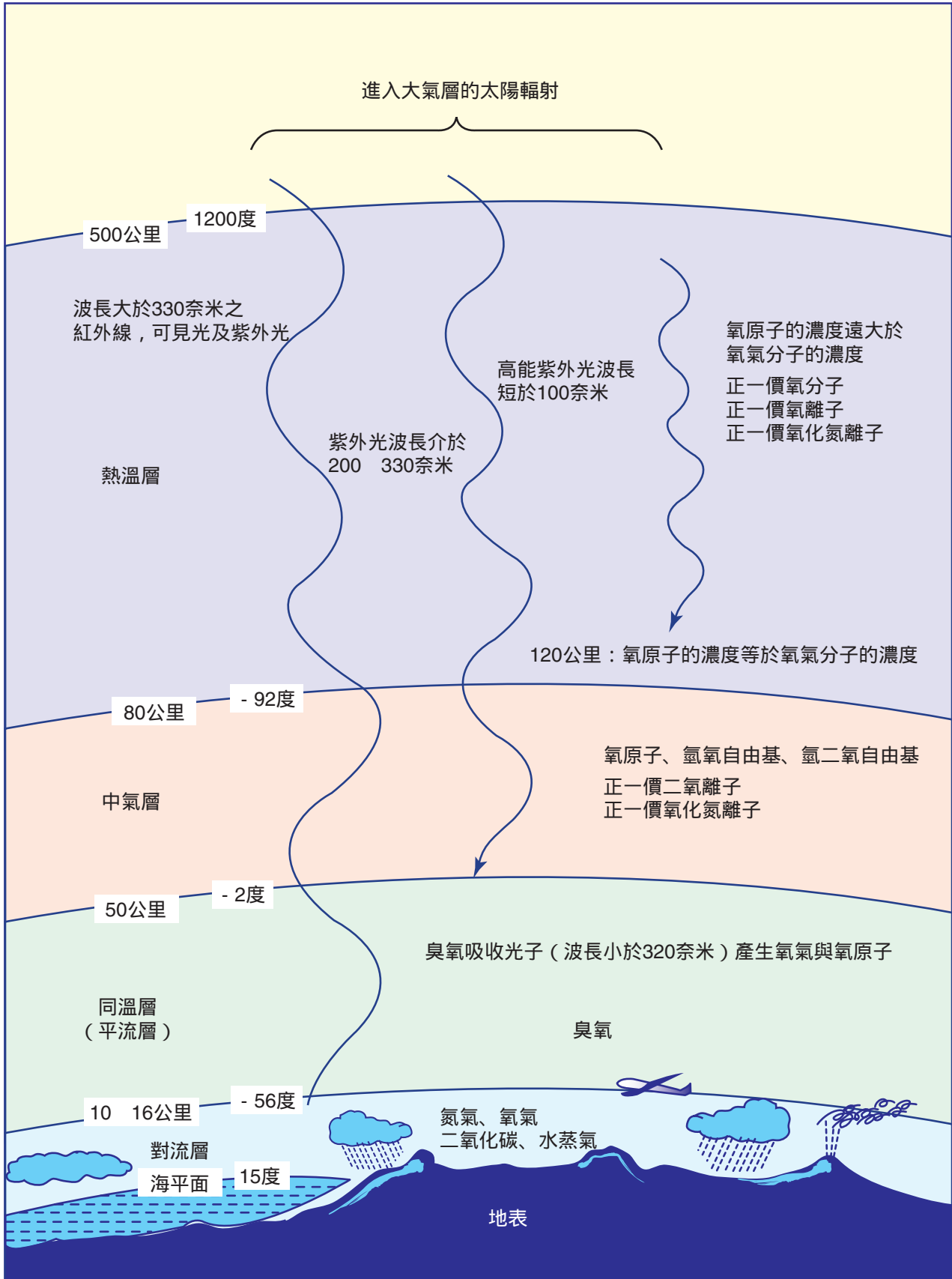


質，我們稱這兩種物質為同素異形體。

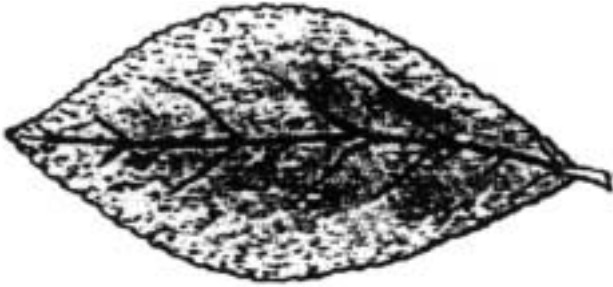
臭氧在一大氣壓下，在攝氏零下112度液化成藍色液體，在攝氏零下192度凝固成紫色固體。常溫時，臭氧並不穩定，它的氧化力非常強，可將碘化鉀氧化為碘。因為碘與澱粉作用即變為藍色，因此利用碘的澱粉試紙，觀察試紙是否轉變為藍色，是一種檢驗臭氧的有效方法。

臭氧的毒性甚強，是一九九一年美國訂定的四種主要氣態空氣污染物之一。在都市，空氣中臭氧的允許限量為0.12ppm (ppm為百萬分之一的含量) 以下，但是在許多大城市中，如美國洛杉磯、休士頓，日本的東京，巴西的聖保羅，墨西哥的墨西哥市，臭氧的濃度經常超過0.15ppm，甚至偶爾還高達0.5ppm。臭氧濃度小時會刺激眼睛，濃度達0.15ppm即會造成咳嗽、氣喘、對呼吸道黏膜系統產生刺激，濃度超過0.2ppm時會導致肺腫、肺出血、甚至死亡。在劇烈運動時，吸進臭氧是非常危險的。美國新澤西州高中足球隊員，就曾因運動時吸入過量臭氧而住進醫院。美國加州的中學在臭氧濃度超過0.12ppm時，就不准學生在戶外遊玩。在0.15ppm的臭氧中，一小時內就會使人精神萎靡。

除此之外，臭氧還會造成大量經濟損失，例如，因為臭氧會氧化並打斷聚合物中的雙鍵，使橡膠變硬及碎裂而損害天然橡膠及其相似的物體。



大氣層的構造。地球外界的大氣圈，按其垂直方向可分為四個層次：對流層、平流層、中氣層、熱溫層。



檸檬葉子表面深色的斑點即是臭氧暴露所造成的。

臭氧對植物生命最具威脅性，特別是菸草及番茄等農產品。臭氧會在綠葉表面造成枯黃色的斑點，使植物的葉面受損。在臭氧濃度約0.06ppm的環境中短

的光子，卻成了生物的保護神。

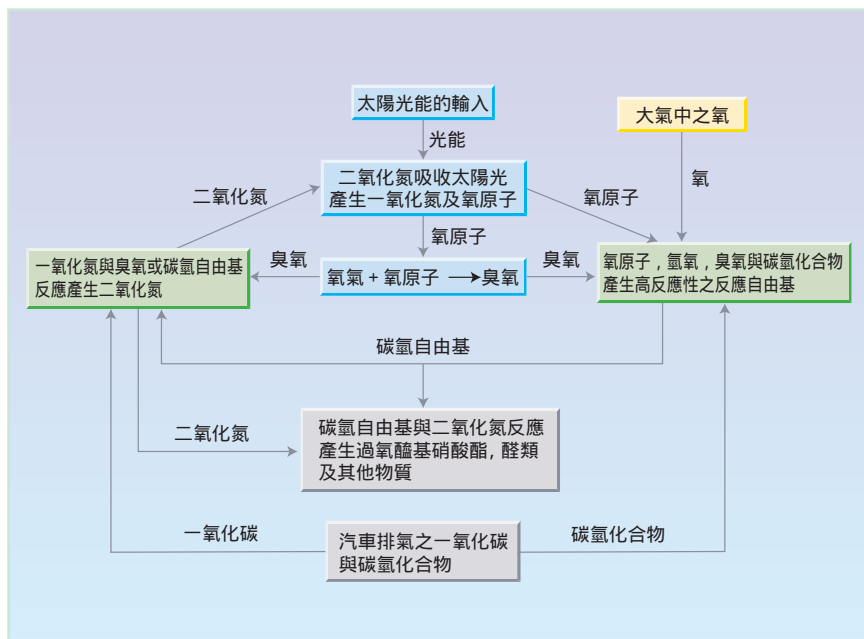
在大氣層之外，太陽光紫外線的能量雖然只有全部輻射能量的百分之八，對生物體的傷害卻是非常大。幸好大氣中的氧氣可吸收波長小於242奈米的光子。

由於臭氧保護層的吸收光子，照到地球表面的紫外光線要比在大氣之外的紫外光減弱很多，波長在300奈米以下的陽光，幾乎完全被氧氣與臭氧吸收。

光化學煙霧

在許多交通繁忙的都市裡，臭氧的濃度非常高，

有時甚至會形成黃棕色的光化學煙霧。原因是汽車及機車燃燒油料時，會產生氮化物，例如一氧化氮和二氧化氮。二氧化氮在陽光下可以和空氣中的氧氣發生化學作用，釋出臭氧和一氧化氮。臭氧又會與一些汽車中排放出的碳氫化合物作用，產生光化學煙霧。為了減少臭氧及光化學煙霧的傷害，不少環保人士提倡我們應該在都市中，改用電動汽車來代步，取代必須靠燃燒油料作為動力的車子。



光化學煙霧形成的簡要流程圖。汽車排出的一氧化氮緩慢地被氧化成二氧化氮。二氧化氮是光化學煙霧中的致命主角。它吸收陽光中的光子，就分裂為一氧化氮及活性極活潑的氧原子。氧原子再與汽車廢氣中及空氣中的一些東西起作用，產生了各種不同的有刺激性，有毒性的化學物質，形成朦朧的光化學煙霧。

暫地暴露，就可能使許多植物光合作用的速率減半。

雖然有很多人為的途徑可產生臭氧，但是臭氧的主要來源是由大氣中的氧及二氧化碳吸收光子，分解出氧原子。氧原子產生後，可與另一氧氣分子形成臭氧。

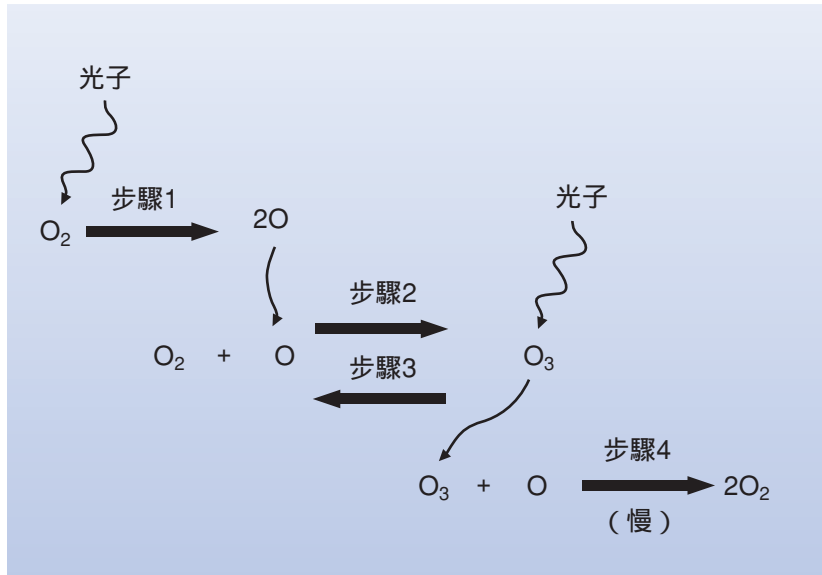
分布在平流層中的臭氧，大約是在對流層中臭氧的100倍。雖然臭氧在對流層是項嚴重的污染物，在平流層（同溫層）的臭氧，由於能吸收波長小於320奈米

應，並且改變它們的性質，因此會造成生物體極大的傷害。傷害的程度隨著紫外光波長變短而急遽增加。例如，生物體的去氧核糖核酸的生物敏感度，就是光能強度損害生物體內去氧核糖核酸的相對值，隨波長增加而快速減弱，若在280奈米處假設為1單位，在320奈米處就只有0.0001單位。由此可以看出臭氧層的重要性，如果沒有臭氧吸收242奈米到320奈米的光子，陽光中的紫外線將會對生物造成極大的傷害。

人類皮膚內的去氧核醣核酸易被輻射所損害，根據近期一項文獻報導，如果平流層中的臭氧濃度減少1%，照射到地表的紫外光增加，就能使人類皮膚表層與中層細胞發生病變的機率各增加6%與4%。若臭氧層濃度減少了10%，則這兩層皮膚的致癌率將各升高90%與50%。除此之外，照射紫外光也會增加白內障的病變和減弱人體免疫系統的功能。而紫外光輻射增加對於其他生物，如爬蟲類的影響，會使它們的卵孵出健康幼雛的機率減低。不但這些爬蟲可能受到極大的傷害，它們的掠食者也將喪失食物的來源，大大擾亂整個生態系統的平衡。最近一項研究也發現，如果平流層中的臭氧濃度減少了25%，會使大豆產量減少一半。而且紫外光會降低植物固氮作用的速率。

平流層臭氧的生成與破壞

每天約有3億噸臭氧在平流層生成，同時有相同



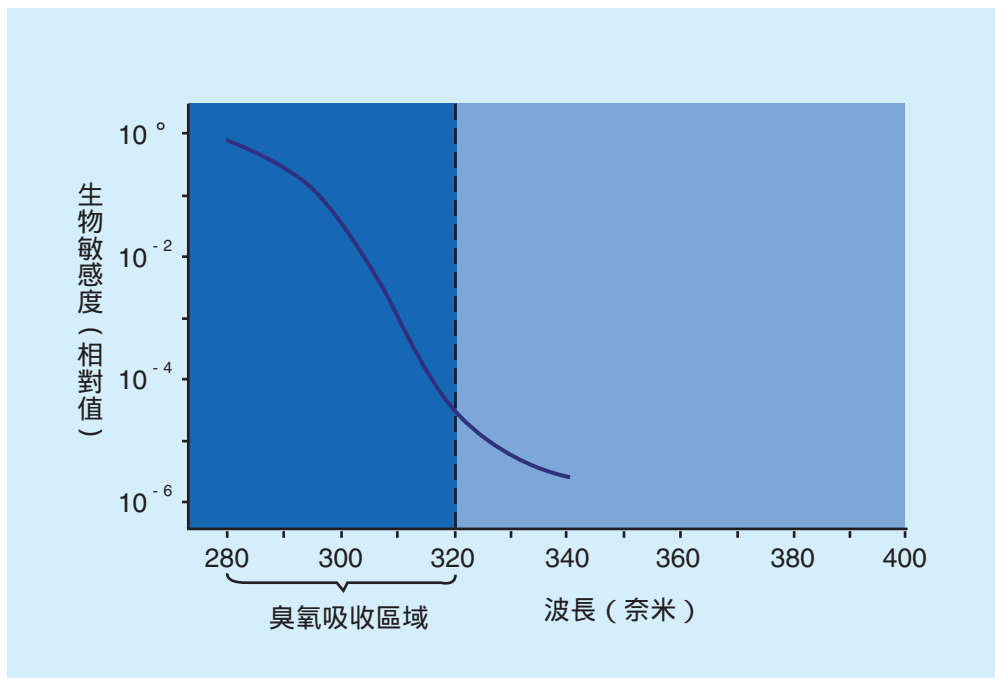
查浦曼循環。一九二九年查浦曼提出在平流層中，有關氧與臭氧濃度改變的四個步驟。

數量的臭氧被破壞。一九二九年查浦曼 (Sydney Chapman) 首先提出有關這些變化的四個步驟，定名為查浦曼循環，其中第二個步驟生成臭氧，第三與第四步驟卻進行破壞臭氧的反應。如無催化劑，此循環的第四個步驟並不迅速，但如果有氫氧自由基 (HO)，氫二氧自由基 (HO₂)，一氧化氮 (NO)，二氧化氮 (NO₂)，氯 (Cl) 以及氯氧自由基 (ClO) 等催化劑存在，則可加速此步驟而使臭氧的存量減少。

每個平流層中的氯原子，在離開平流層之前，平均破壞十萬個臭氧分子。南極附近臭氧的濃度隨氯氧自由基濃度增加而減少。

氟氯碳化物的性質與用途

氟氯碳化物是一組由人工合成的化合物，最常使用的有氟



去氧核醣核酸在各種波長的生物敏感度。生物體受紫外光傷害的程度隨著紫外光波長變短而急遽增加。

一些氟氯碳化物及其替代品

氟氯碳化物	可能的替代品	用途
CFC-12 (CCl ₂ F ₂)	HFC-134a (CH ₂ FCF ₃)	冰箱的冷凍劑與 汽車冷氣的冷媒
CFC-11 (CCl ₃ F)	HCFC-141b (CH ₃ CCl ₂ F)	氣體溶膠中的推進劑

利昂11 (Freon-11, CFC-11, 三氯一氟甲烷) 與利昂12 (Freon-12, CFC-12, 二氯二氟甲烷)。由於這類化合物非常安定, 幾乎不與其他物質起化學反應, 毒性低且不燃燒。自從一九三〇年代起, 即大量製造, 用作冰箱中的冷凍劑、氣體溶劑中的推進劑、各類油脂的溶劑、外科醫療器具的消毒劑, 以及製造高分子混合物的充泡氣。

一九八五年, 全球各國生產的CFC-11與CFC-12約為850,000噸, 地表附近大氣中的氟氯碳化物的濃度約0.6ppb (ppb為十億分之一含量), 以後每年約增加百分之四。

氟氯碳化物的廣泛利用主因是由於這類化合物非常穩定, 但也由於這項特性, 使得它能由對流層進入平流層, 破壞臭氧, 對環境造成極大損害。過去認為氟氯碳化物這類人工合成的化合物, 使人類生活上有了重大突破, 是一項便利有用的物質, 如今卻發現它們是破壞臭氧的元兇。令人想起《道德經》上所說的「福兮禍之所倚」。反過來看, 天然產生的臭氧, 在對流層是項嚴重的污染, 在平流層卻成為生物的保護神, 正對應著《道德經》上所說的「禍兮福之所伏」。因此, 化學家們在合成新的化合物時, 應多多思考「道法自然」所蘊藏的真理。

為了減少氟氯碳化物對臭氧層的傷害, 化學家合成兩類氟氯碳化物的替代品, 一為不含氯的氫氟碳化物, 另一為易被破壞的氫氟氯碳化物。

經由衛星的偵測, 自一九七九年至一九九二年, 南極地區臭氧濃度減少了50%以上。可知在九十年代工業突飛猛進, 大量使用含氯及含氮物質, 使臭氧層破洞日趨嚴重, 如果我們不設法保護臭氧層, 陽光中的紫外線將對地球上的生物造成很大的

傷害。現今因為庫魯芹、莫利那與羅蘭德的研究工作, 使我們了解在大氣中, 臭氧的生成與破壞以及有關的各種反應的詳細歷程。且由於他們到處鼓吹禁止



氟氯碳化物的使用與排放, 終於得到一百多個國家的支持, 訂立「蒙特婁議定書」, 為了保護臭氧層, 自一九九六年一月一日起, 全面禁產氟氯碳化物, 使人類得以免除一場可能發生的浩劫。

鍾崇燊 徐心仁
清華大學化學系