

知識天地

臭氧層為何破洞

林志民副研究員(原子與分子科學研究所)

摘要

臭氧層吸收了陽光中大部分有害的紫外光，保護地表的生物免於受到紫外光的傷害。然而，人類的污染卻造成臭氧層的破壞，尤其南極上方的臭氧層甚至幾乎消失而形成一個破洞 (Ozone Hole)。近年來由於科技的進展，科學家已有能力預測臭氧層的破壞或復原；可是在2007年，國際學界對臭氧層被破壞的方式，卻出現了重大爭議。其中爭論的關鍵為「過氧化氯」分子 (ClOOCl) 吸收陽光而分解的效率。樣品中無法避免的雜質，使得先前過氧化氯的吸收光譜存在很大的誤差。本實驗室利用質譜偵測器來量測分子束中過氧化氯分子吸收雷射光前後的數量，進而求得不受雜質影響的吸收截面積。將我們測得的精密數據代入大氣化學模型中，不但能解釋臭氧洞的形成，且符合大氣中相關物種如 ClO 、 ClOOCl 實測的濃度。

正文內容

有陽光，才有生命。陽光中不僅含有人眼可見的七種彩虹顏色，更含有其他人眼看不見的波段，像紅外光、紫外光、甚至X光等等。可見光中，紅光的波長最長，光子能量最低；紅外光的波長比紅光更長，光子能量也就更低；紫外光的波長較可見光來得更短，紫外光線的光子能量也隨其波長變短而變高。

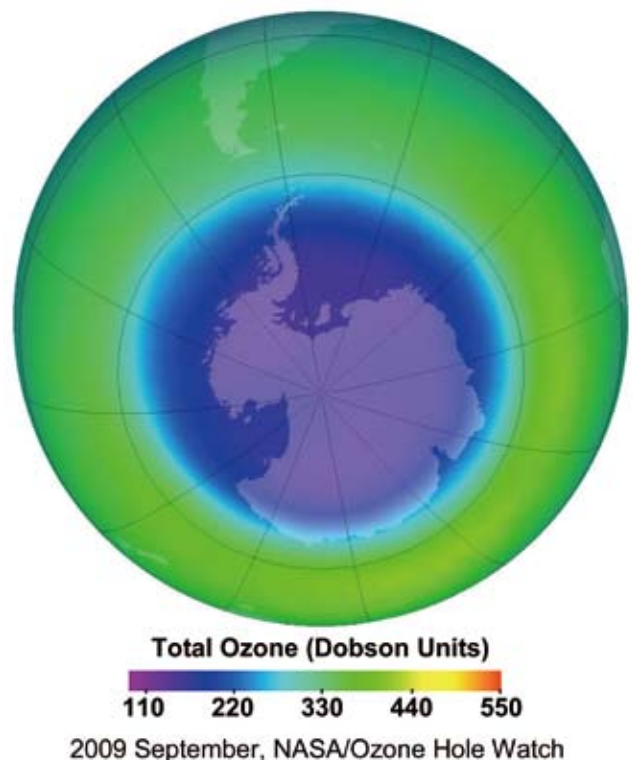
適當的光子能量是生命的基本要素。光子能量若過低，將不足以推動生命所需要的化學反應，植物也就無法行光合作用；但光子能量過高也無益處，容易造成生物分子中的化學鍵斷裂或重排，進而改變分子的結構。

在地球大氣層外的陽光，其光譜範圍十分寬廣。當陽光通過大氣層時，大部分的可見光得以穿透(所以我們覺得空氣是透明的)，相當部分的紅外光也能穿透大氣，但紫外光是否能穿透大氣，則隨光的波長以及大氣中的臭氧濃度而決定。波長短於200奈米的紫外光，會被空氣中的氧氣所吸收；波長介於200奈米和300奈米之間的紫外光，主要為大氣中的臭氧所吸收；波長長於300奈米的光線就能穿透大氣層而到達地表。重要的是，波長短於300奈米的紫外光，其光子能量過高，足以破壞DNA及其他生物分子，造成基因突變、動植物組織受損、或引起皮膚癌等不良作用。

大氣中的臭氧層，如同地球的遮陽傘，吸收了陽光中大部分有害的紫外光，對地表的動植物提供了必要的保護。臭氧層破洞之現象於1985年被證實後，引發世人高度的重視與廣泛的爭論。圖一為美國航太總署(NASA)公布在網頁[1]上的臭氧濃度觀測結果，其中低臭氧濃度的範圍比南極洲大陸還要大(南極洲的面積達美國本土或中國大陸的1.5倍)。

科學家們的貢獻，讓人們逐漸瞭解臭氧層破洞的成因，進而促使「蒙特婁公約」(Montreal Protocol)的訂定，以挽救瀕危的臭氧層。諾貝爾化學獎並於1995年頒給研究臭氧形成與分解機理的三位主要科學家。不過，近兩年來，學術界對於臭氧層被破壞的方式，卻出現重大爭議。其中引起爭論的關鍵，是一個叫「過氧化氯」的分子 (ClOOCl) 吸收陽光的效率。

人類使用冷媒等物質所排放的氟氯碳化合物進入大氣後，會分解產生氯原子 (Cl)。氯原子會快速地摧毀臭氧 (O_3)，而形成氧氣 (O_2) 及「氧化氯」(ClO)。在臭氧層中，兩個氧化氯易結合形成過氧化氯 (ClOOCl)。重要的是，過氧化氯分子會吸收陽光而分解並再次產生氯原子。如此，只要陽光足夠，少量的氯原子就可以破壞千倍以上的臭氧分子。在這過程中，過氧化氯分子的吸收截面積是十分關鍵的數據。愈大的吸收截面積，代表光愈容易被吸收，氯原子產生的速率也

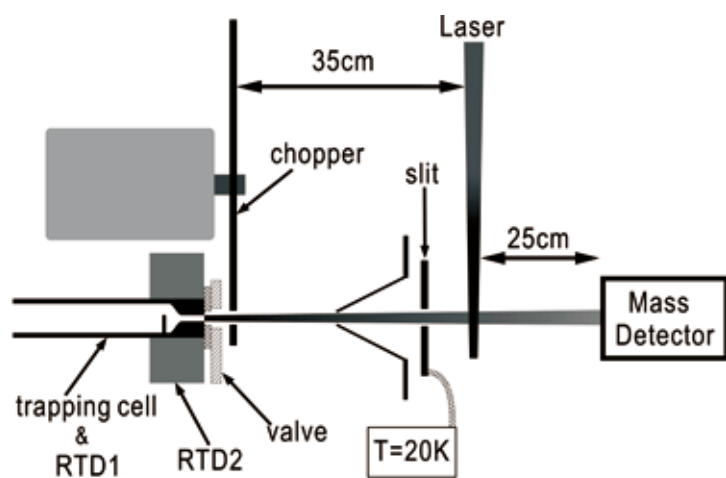


圖一 美國航太總署(NASA)公布在網頁[1]上的臭氧濃度觀測結果

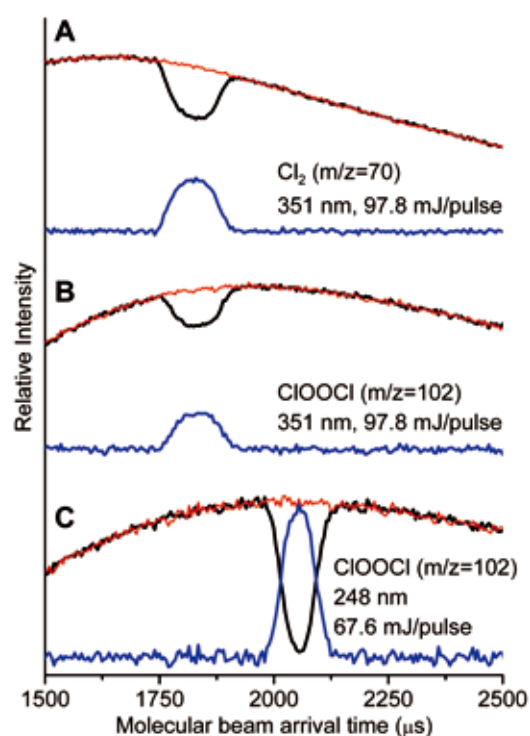
愈快，結果會破壞愈多的臭氧。

30多年來，科學家投入大量的心力，對臭氧洞的成因已有相當程度的瞭解[2]。但2007年美國噴射推進實驗室波普博士等人[3]所發表的過氧化氯分子吸收截面積，比先前學界接受的值小了近十倍。這個新的實驗數據，馬上引起了學術界的震撼。若根據他們以新的技術量到的結果，則目前大氣中已知的化學反應無法產生足夠多的氯原子以解釋臭氧洞的形成。對此，科學家有著強烈的爭議，甚至最知名的兩大科學期刊「自然」[4]與「科學」[5]曾對此議題作出不一致的評論。學術界開始懷疑，人類是否真的了解臭氧洞是怎麼形成的。如果臭氧洞的形成另有未知的因素，則有些人不免會對目前保護臭氧層的方法產生不信任感。

包括哈佛大學、劍橋大學等多個著名研究團隊相繼投入此一議題，重新量測過氧化氯分子的吸收截面積。而他們面臨的最大困難是純樣品難以製備，以致不易獲得可信的結果。傳統上，科學家利用測量光線經過樣品槽的衰減來計算吸收截面積，但不純的樣品會造成誤差。我們決定採用測量分子而非測量光線的方式，來克服樣品不純的問題。我們利用質譜偵測器來量測分子束中過氧化氯分子的數量(見圖二、三)。因為過氧化氯分子吸收一個光子後本身也會分解，量測分子被光線分解的效率也能得到吸收截面積的數值。由於質譜偵測器可以篩選質量，過氧化氯分子的訊號不會受到氯氣等雜質的干擾，所以我們得到的數據有很高的可信度[6]。



圖二 實驗裝置之示意圖 [6]。合成樣品時，氯氣以及混有6%臭氧的氧氣被導入溫控的石英玻璃管中，並以雷射(355 nm)將氯分子光解為氯原子，氯原子再和臭氧反應產生氧化氯(CIO)。在約-70°C的低溫和一大氣壓的壓力下，氧化氯會形成二聚物(dimer)，ClOOC1。氣態的ClOOC1分子流過更低溫(-125°C)的捕捉阱(trapping cell)時會凝結成為固態，累積在捕捉阱中。合成結束後把石英管內非ClOOC1的氣體抽出，打開石英管與真空腔之間的通道，升高溫度使樣本自捕捉阱中放出，逸散至真空中產生分子束。RTD：電阻溫度計；valve：閥（用於隔開真空腔與合成ClOOC1時石英玻璃管中的高氣壓）；Chopper：轉盤；Slit：狹縫；Mass Detector：質譜偵測器。



圖三 A、B：參考分子Cl₂與ClOOC1分子在351 nm的光分解衰減訊號；C：ClOOC1分子在248 nm的光分解衰減訊號。紅線：無雷射；黑線：有雷射；藍線為紅線減去黑線 [6]。

我們實驗的數據顯示，過氧化氯分子的吸收截面積不僅遠大於2007年波普博士等人的結果，且較學界在2006年的評估認定值(JPL2006)為大(見圖四)。將此數據代入現有的大氣化學模型中，就可以妥善解釋臭氧洞的形成以及大氣中各相關物質如氧化氯ClO與過氧化氯ClOOC1實測的濃度。如此再次證實人類活動所排放的氟氯碳化合物為臭氧層破壞的主因，而且過氧化氯分子破壞臭氧的效率較以往認知的更快。

這個實驗結果建立了新的標準，為大氣化學家提供了精確的參考數據，科學家對於臭氧層中的化學反應能依此作更深入的研究；亦為量測不穩定分子的光分解截面積提供了準確可靠的方法，尤其可以免除傳統上必須推估樣本中待測物與雜質濃度所造成的不準確。這個方法可應用於研究大氣中重要物種的光化學。

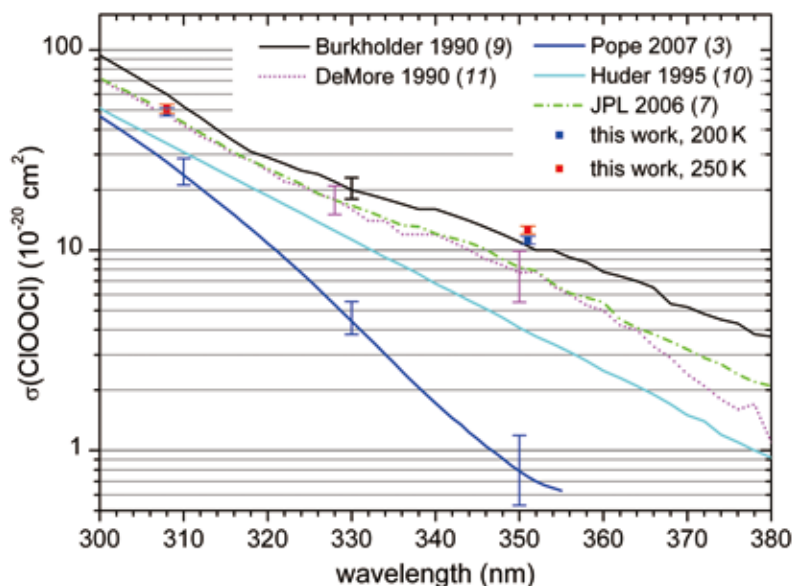
臭氧層的破洞以及蒙特婁公約限制全世界相關污染物質的排放，是史上大規模環保問題最重要的例子之一，其重要性僅次於全球暖化。人類當初因無知及圖自身方便，大量地使用氟氯碳化合物(CFC)，致造成臭氧層的破壞。南極的臭氧洞是大氣層已經生病的警告，科學家們的努力，終於說服人們採取行動。『亡羊補牢，未為遲』

也。』

早年大氣化學的相關研究，著重在實地量測及較為定性的化學反應描述；近年來科學家已有能力定量地預測臭氧層的破壞或復原。進行這種大氣層的模擬，實驗室所提供的基礎數據準確度十分重要；在這樣的情況下，若因實驗室量測數據的誤差而導致錯誤的環保政策，將會是全人類無法彌補的損失。

參考文獻

1. http://ozonewatch.gsfc.nasa.gov/monthly/monthly_2009-09.html
2. WMO, *Scientific Assessment of Ozone Depletion* (World Meteorological Organization, Global ozone research and monitoring project, Report no. 50, 2006; http://ozone.unep.org/Assessment_Panels/SAP/Scientific_Assessment_2006).
3. F. D. Pope, et al. *JPC A*, 111 (2007): 4322-4332.
4. Q. Schiermeier, *Chemists poke holes in ozone theory*, *Nature*, 449, 382 (2007).
5. M. von Hobe, *Revisiting ozone depletion*, *Science*, 318, 1878 (2007).
6. H.-Y. Chen, C.-Y. Lien, W.-Y. Lin, Y. T. Lee, and J. J. Lin, *UV absorption cross sections of ClOOCl are consistent with ozone degradation models*, *Science* 324, 781 (2009) and the Supporting Online Material (SOM).



圖四 比較四個研究小組、JPL2006評估、以及本實驗室測量的ClOOCl吸收截面積 [6]。