

神秘的臭氧層

蔡富容

國立臺灣師範大學地球科學系學生

前 言

自從1985年英國人佛曼 (Farman et al) 指出南極上空的臭氧量在冬季愈來愈少後，人們開始重視臭氧洞這個問題。大氣中原本有一層臭氧層，能吸收紫外線的輻射波長，避免紫外光直接照射到地面上來；南極上空臭氧量的減少，使這塊大陸上的紫外線照射強度明顯地增加，這種現象就如同地球開了天窗一樣，「臭氧洞」的問題也由此而來。

美國在追查人造衛星Nimbus-7上的氣象資料後，證實了南極臭氧量減少的事實。從分析人造衛星上TOMS的影像結果可以發現，1979年到1987年，臭氧至少減少了50%。也可以說自1979年起，南極上空的臭氧每年減少了5%，甚至更多。

1988年8月，氣象學家在西德開會討論臭氧層目前的狀況。他們更認為不只在南極這個地區，其他緯度也可能和南極一樣，產生臭氧洞的情形。而據調查結果，1988年度全球性的臭氧量已經減少了1—2%，尤其在冬季，減少的程度更加嚴重。

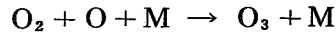
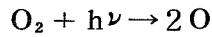
到底是什麼原因使臭氧大量地損失？這種損失將會帶給我們什麼樣的影響？目前，這都是我們一直想了解，也是氣象學者們不斷在探索的問題。

一、臭氧的垂直分佈

由臭氧的根本認識知道，臭氧是三個氧原子組成，在大氣中佔的比例相當少，約只有大氣總重量的百萬分之一。臭氧具相當高的毒性及氧化作用，所以對流層內臭氧的增加不但傷及生物、人類、甚至飛機飛行時，外表的金屬和輪胎都容易被氧化，可算是一

種嚴重的空氣汙染。但是臭氧在平流層的變化却又另當別論。

平流層的臭氧，主要來源於 30 公里以上的大氣層中，由氧分子吸收波長小於 0.24μ （微米）的紫外光能量，分解成氧原子。當氧原子和氧分子在空中再度碰撞結合，就形成臭氧（ O_3 ）。反應式如下：



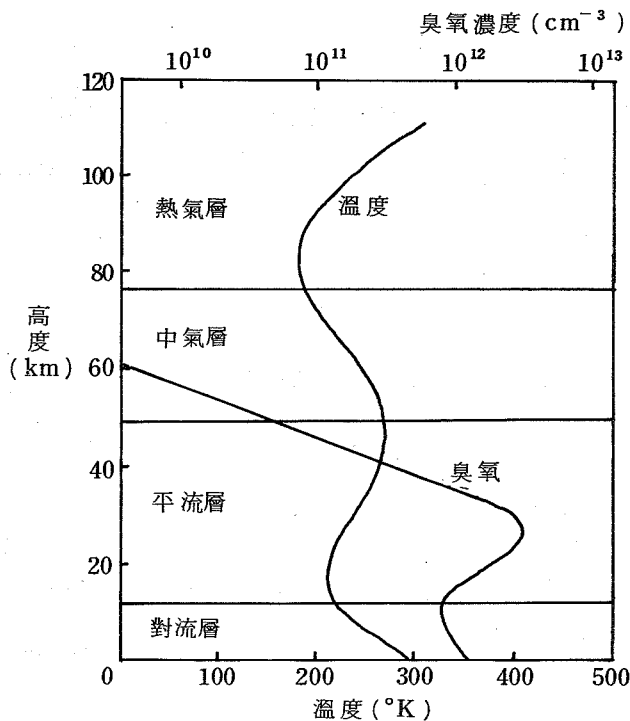
式子中 $h\nu$ 為光子能量，M 為中性分子，是空氣中形成臭氧不可缺少的能量接受介質。

形成以後的臭氧活性大，很不穩定，在高層大氣中同樣地會吸收紫外線波長約 0.23μ 至 0.35μ 的短波能量，再度分解成氧原子和氧分子。



所以，臭氧和氧的濃度在大氣中是呈一種平衡狀態。而平流層也就是因為有臭氧吸收大量的短波輻射，紫外光才不致於全部直射於地面，就如同有層保護膜一樣。

以上列的反應式，主要發生在 80 公里至 40 公里的高度之間。80 公里以上的大氣層由於空氣稀薄，氧原子和氧分子碰撞的機率太小，不易形成臭氧；40 公里以下的高空，因為紫外光線被上層粒子吸收的差不多了，下層接受紫外光的量大減，臭氧如同多了一層蔽護，不再迅速分解。加上上層形成後的臭氧沉降，使 40 公里以下的臭氧濃度逐漸增加，大約在 20 至 30 公里的高空，臭氧的濃度達到最高值。



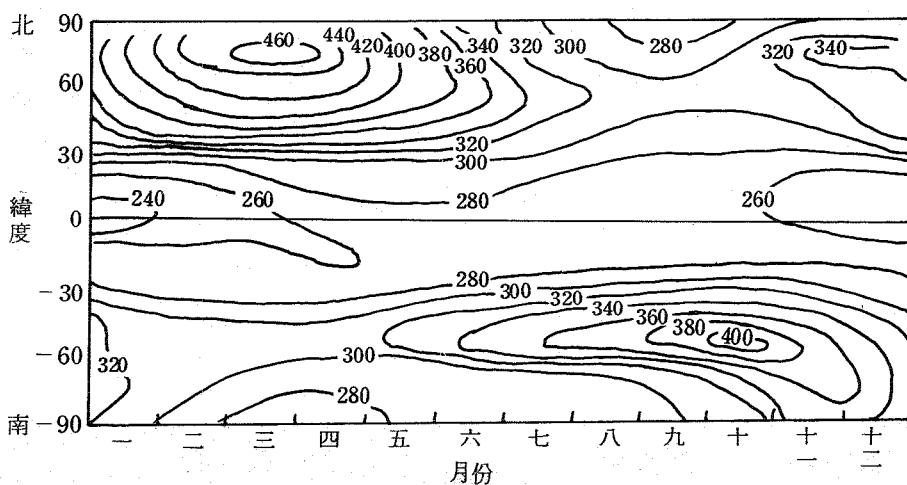
圖一 大氣溫度與臭氧濃度剖面圖

由圖一可以看出，臭氧在高度降至 20 至 30 公里處濃度達最高值。平流層也因為臭氧吸收紫外光能量，溫度隨高度逐漸上升，在平流層頂部溫度最高。20 公里以下的大氣層空氣粒子增多，臭氧容易被氧化，濃度於是急速下降。而且，對流層的空气有垂直方向的混合運動，臭氧的濃度會隨著季節的改變和大氣運動而變化。

二、臭氧的緯度分佈

由於臭氧的產生和氧分子吸收紫外線的輻射有關，臭氧在緯度上的變化也在輻射量最強的時候濃度最高。氧分子和臭氧的平衡狀態因為吸收的輻射能量大，光化反應的速率比較快。

如果上述的推論正確，臭氧的濃度應該在光化反應最盛的赤道區值最大才對，但是，事實並非如此。如果由圖二臭氧的緯度分佈圖來看



圖二 長時期的臭氧變化量 (m-atm cm) 和季節相關圖

臭氧濃度最大的地區反而是北半球的三、四月和南半球的十月、十一月，而且是在高緯度地區。相當於南、北半球高緯度地區的春季濃度最大。這種結果主要和大氣的環流運動有關。

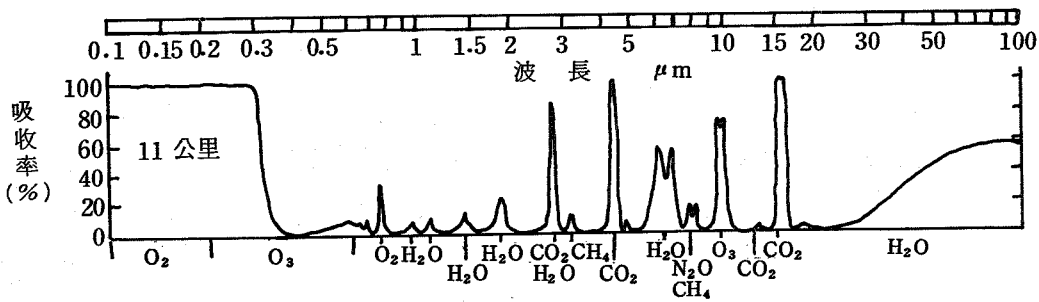
事實上，大氣中參與光化學反應的臭氧只占了少部分，大部分的臭氧都藉著流經低平流層的大氣運動被移送到高緯度，推動低濃度的臭氧再運回赤道區。

當臭氧被運送到高緯度地區時，對流層以下的臭氧易與空氣的垂直成分大量混合，

降至地面後，多半在地表氧化掉或被植物吸收。而對流層頂有穩定的空氣和較大的容量，使臭氧大量地被保留下來。（對流層頂在赤道區約 17 公里高，極區為 8-10 公里。）所以，臭氧在高緯度地區經過整個冬季的輻散後，隨著密度大的冷空氣沉降到 10-30 公里的高空中，在高緯度的春季達到最大值。

三、臭氧層對生物圈的影響

前面提過，臭氧在大氣中占的比例相當少。但是，對整個生態却有相當重要的保護作用。紫外光線如果沒有臭氧的吸收，短波輻射會穿過大氣到達地面。由圖三可以知道



圖三 11 公里的高空空氣分子吸收波長和吸收率

，空氣中除了氧以外，其他粒子對短波輻射的吸收率都很少，使臭氧在高層大氣中吸收短波輻射的功能更加顯著。一旦平流層失去臭氧，太陽的紫外線輻射進入對流層，生物圈的能量平衡將改變。除了生物的遺傳基因 DNA 鏈結的能量會被破壞，導致細胞死亡外，海洋表面的生物如魚、蝦、藻類，因溫度的升高而大量喪生，人類也會因為 UV 的傷害造成皮膚癌和白內障的增加。在極區方面，能量的增加將使冰山溶解和海面上升，淹及臨海的城鎮。另外，全球因為地表溫度升高，臭氧吸收長波輻射而產生溫室效應。但是，平流層却缺乏臭氧吸收短波輻射的能量，溫度逐漸冷卻，整個地球的氣候就因為臭氧的緣故而改變。所以，臭氧層的存在意義非凡。

四、光化學反應

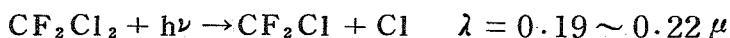
根據觀測顯示，過去二十年來，全球的臭氧層逐漸地變稀薄，尤其在南極春天（9、10、11 月）的對流層頂部（10 - 25 km）臭氧的損失最嚴重。而 1987 年底的低臭

氧量是觀測以來持續最久的一次。

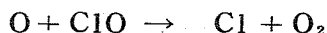
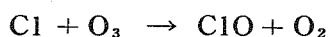
科學家們利用各種方式，如地面觀測臭氧變化儀器、人造衛星Nimbus 7上的氣象資料以及飛機裝置和探空氣球來量度大氣中臭氧成分的變化，追查臭氧被破壞的原因。目前，他們認為破壞臭氧層，使南極產生臭氧洞的主要化學物質是氟利昂氣體(CFCs)。

氟利昂氣體化學上的名稱爲氟氯碳化合物。常用的氟氯碳化合物有CFC 11 (CFC1₃)、CFC 12 (CCl₂F₂)、CFC 13、CFC 22、CFC 113、CFC 123等幾種。這些氣體的化學性質穩定，不但耐熱、防火，也極少有腐蝕性，普遍被應用爲降溫用的冷媒，髮膠用的噴霧劑及滅火劑等。尤其CFC 11和CFC 12在汽車冷氣機的冷凍空調上和工業用的吹發劑上相當廣範。據統計，1985年美國的汽車用了5萬6千多公噸的CFC 12；同年，全世界用了5萬7千公噸的CFC 11來做吹發劑。

這些化學性質穩定的氣體由於本身的安定，在地表或對流層內不會被分解。一直到藉著擴散作用進入到下部平流層後，受到強烈紫外線的照射而光解



使氯散佈到平流層的大氣中。分解出來的氯在南極的特殊氣候環境下，能催化臭氧還原爲氧分子，破壞臭氧和氧分子的平衡狀態。

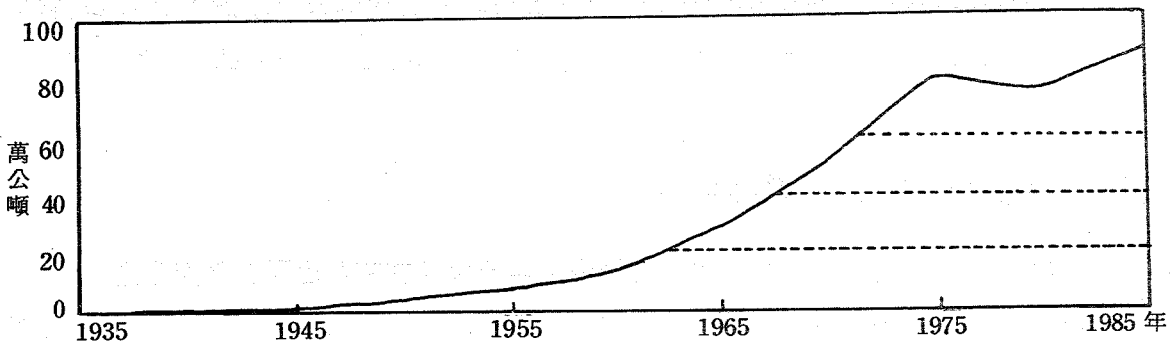


總反應式： $\text{O} + \text{O}_3 \rightarrow 2 \text{O}_2$ Cl 爲催化劑

美國曾於1987年派出觀測隊進入南極大陸調查臭氧洞與氟利昂氣體的關係，他們發現這一年的臭氧減少量比往年劇烈，十四到十九公里的上空臭氧約減少了百分之五十，二十公里以上的空中也有顯著減少的現象。而八月底開始，十八公里以上的大氣，氯有急速增加的趨勢。觀測各種氣體濃度的結果，他們證實了氯會破壞臭氧層的證據。

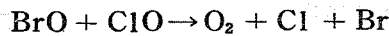
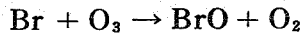
同時，氟利昂氣體的壽命相當長。例如，CFC 11在大氣中可維持75年不會消失；CFC 12爲110年；CFC 13爲100年。在這麼長的時間內，除了下雨時空氣中的水分偶而會帶走些微量的HCl，降低Cl的含量外，大氣中Cl的量幾乎不改變。更不幸地是，目前大氣中Cl的量仍在增加之中(圖四)，即使現在立刻停止CFCs的使用，Cl的破壞力也將持續到下一個世紀，到時候臭氧損失的量將難以估計。

當然，大氣中會影響臭氧化學成分的不只CFCs，其他分子如鹵素、甲烷、NO₂等對O₃的平衡也會造成改變。例如，鹵素中的溴化合物，一般被應用爲消毒劑和滅火劑



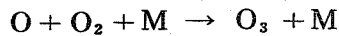
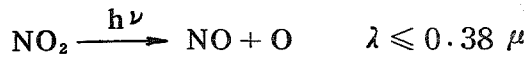
圖四 氟利昂氣體歷年的排出量 (CFC 11、CFC 12、CFC 113 排出總量的估計)

，當它和 O_3 反應時，

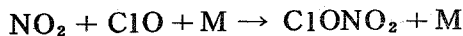


先形成氧化溴和氧分子，然後再還原為溴，其催化效果和氯一樣，甚至不需要經由氧原子的結合就能催化 O_3 。但在南極的平流層中 BrO 的量比 ClO 少，18.5 km 的高度約只佔 10%，顯示溴的反應不是主要破壞臭氧的方程式。

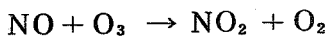
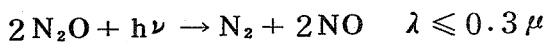
NO_2 和 CH_4 的存在則能降低 Cl 破壞 O_3 的速率。



NO_2 可能接受太陽光線能量而分解出氧原子，使形成 O_3 的方程式往右移。接著， NO_2 也可能和 ClO 化合，形成氯儲藏物 $ClONO_2$ ，



把氯限制在化合物中。甲烷和氯作用，可使氯轉為 HCl 儲存，甚至在低平流層和對流層產生 O_3 。但是，這兩種氯儲藏物—— $ClONO_2$ ， HCl 只能暫時控制住 Cl 的破壞量。如果再吸收到太陽光或其他化合物化合，氯會再度被釋放出來。而且，氮化合物如果是由飛機引擎在平流層中直接排出 NO 或 N_2O ，吸收太陽光而分解，使 NO 和 O_3 反應



反而會損失 O_3 。另外，空氣中二氧化碳的增加將輻射紅外線，降低平流層的溫度，減緩 $CFCs$ 和 O_3 的速率。

統計的結果顯示，人類活動的產物CFCs以每年5-8%的速度增加；CH₄以每年1%，N₂O以0.25%的速度在增加，這些都是造成南極臭氧洞不可彌補的事實。

五、南極特殊氣候條件

值得探討的是，既然Cl散佈在平流層中，為什麼只在南極出現臭氧洞？這個問題的關鍵可能在於南極是個冰冷的極區，冬季在南極高空15-25公里處形成的極區平流層雲(PSC)比北極這塊由陸地環繞，溫差較小的極區來的強大。南極冬天的永夜和長波輻射可使平流層的溫度低於-80°C，氯儲存物被包圍在冰冷的極區平流層雲所形成的冰粒中，到了春天陽光照射時，氯才擴散出來和臭氧發生反應，造成南極的臭氧洞。

氯儲存物在冰粒中發生複雜的變化。由實驗得知，如果是由氯儲存物中的HCl和平流層雲中的冰粒混合，HCl會迅速吸引冰粒子而解離，形成低溫溶液。HCl溶液的活動性大，和其他粒子的化學反應快，量也就跟著大為減少。而氯儲存物HCl的減少相對的OCIO和ClO等氯化物的量將增加。由觀測得知，南極春天平流層擾動的大氣內，ClO的量約為中緯度同樣高度量的100-500倍，而且，這些氮化合物在冰晶中會因為重力作用被移至較低層，不會變為氯儲存物ClONO₂，使ClO在春天的陽光照射下能迅速轉為Cl和O₃反應。

但是，上述現象的反應速率還不足以解釋為什麼臭氧會以這麼快的速率被侵蝕掉。專家們認為這種急速的反應源於平流層內的「異質反應」。異質反應的理論是假設CFCs的光化反應有加入火山塵粒和空氣霧粒，使Cl和Br自儲藏物中急速的被釋放出來，和O₃發生反應；並經由一些反應使氮化合物自空氣中大量消失，減少Cl或Br形成儲藏物的機會。這個理論是導源於1982年春天墨西哥El Chichon火山爆發，大量的塵粒被送入平流層內。後來經由實驗觀察，認為極有可能是快速化學反應的原因。因為以化學模式估計，如果CFCs每年增加3%，60年後全球臭氧量只可能減少10%，而南極這幾年來却已經減少50%了。所以，這方面的研究目前正在積極進行當中。

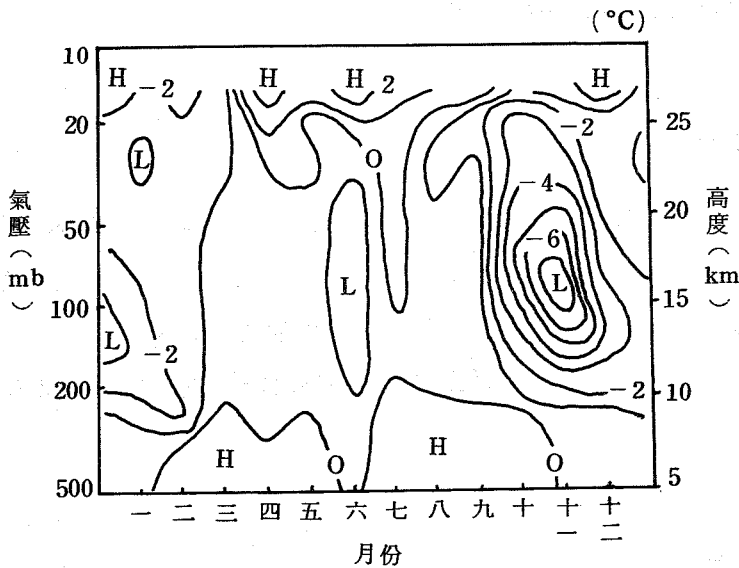
北極方面，目前觀測到的ClO量不多，還不足以對臭氧層構成威脅。但是，1984年二月曾在該地70mb的高空測得-87°C的低溫，顯示北極也有形成冰粒環境的條件。所以有人預測，如果南極臭氧洞不斷地擴大，可以危及到整個地球的臭氧層，不只限於南、北極兩個地區。觀測的資料也顯示，1967年到1986年間，30°N至64°N測得的總臭氧量以每年1.7%~3.0%的速率在減少，預計未來的30年內，臭氧在赤道地

區的量會降低 0.25 ~ 1.5 %，高緯度地區的冬末春初會降低 2 ~ 4 %。綜合上述的現象，氣象學家 Mario Molina 認為南極和北極都足以形成臭氧洞。

六、動力的理論

動力學家認為臭氧的減少和動力的運輸也有關係。臭氧經由環流運動由低緯度運送到高緯度地區，由於運送動量的減弱，高緯度地區的臭氧也跟著減少。而且南極地區的環流帶對稱，擾動小，冰凍的環境可以由冬季持續到夏初，使南極在這段期間一直保持低臭氧量的狀態。

根據分析顯示，如果運送到南極的低臭氧量減少，平流層的溫度會跟著臭氧吸收輻射能量的減少而降低。而事實顯示，自 1979 年開始至今，平流層頂 45 ~ 55 公里的高度溫度已經降低 1.7°K 了。（圖五）



圖五 南極 Syowa 站在 1981-1985 年的平均溫度和 1971-1980 年平均溫度的偏差值。

七、太陽活動的影響

目前估計，未來五年內臭氧層被破壞的程度會慢慢地減緩。這並不是說臭氧洞問題

已經獲得解決了，而是受太陽活動之賜。我們知道太陽週期有 11 年的變化。當太陽活動強盛時，紫外光線的波長約 0.2μ ，這種短波能量正好供給氧分子和氧原子碰撞產生的臭氧所需。如果太陽活動低期，能量減弱為 0.3μ ，反而提供了臭氧分解為氧分子和氧原子。過去的五十年內是太陽活動的低期，所以氣象學家 Brasseur 說，過去五年臭氧的減少量應該有一半要歸咎於太陽活動能量的改變。

對全球來說，緯度不同所接受到的輻射量不同，臭氧的改變也不一樣。緯度高的地區，輻射產生的變化量大，臭氧濃度變化也大。全球各緯度因輻射量變化而影響的臭氧改變量有 0 至 2 %。

近年來，太陽輻射以 1985 年值最低，1985 年以後逐漸回升。但是臭氧量却逐年遞減，甚至在 1987 年的年底達到最低值，這不能不說是臭氧逐年惡化的一種警惕，提醒我們不能再忽視臭氧洞的問題了。

其實，臭氧洞產生的真正因素目前還未定論，美國的杜賓和艾佛斯坦兩位博士甚至認為臭氧洞的發生和彗星有關。無論如何，人為廢棄物的增加和臭氧的減少已經是事實，人類如何面對這種危急做因應措施呢？

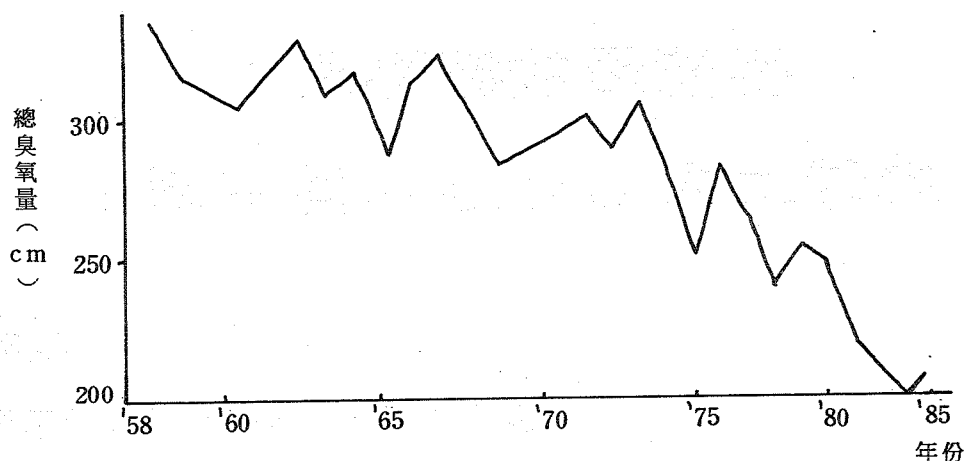
八、蒙特婁條約

1987 年 9 月，有 55 個國家在加拿大的蒙特婁開會，簽訂「臭氧層保護條約協定書」，規定除了已開發國家外，各國應凍結 CFC 11、12、113、114、115 及鹵化物的產量。條約於 1989 年元月生效，十年後將減產目前的 50 %。

我國於 1989 年 4 月 11 日由經濟部決議將透過適當管道，向聯合國環境組織申請加入此公約。

九、結 語

目前，每年生產的氟利昂氣體仍然超過一百萬公噸，經由大氣運動擴散至空氣中的量至少也高達七十萬公噸。而南極臭氧洞的變化，已經達到歷年來的最低值（圖六），這個難題是否將會有轉機？NASA 已經預計在 1991 年發射高層大氣的研究衛星，繼續追查臭氧洞的問題。未來希望能藉著 NO_2 量的增加，及控制住 Cl 的量，使臭氧被破壞的速率能減緩下來。



圖六 南極Hally Bay測站在1958-1986年所得的臭氧變化量

十、誌 謝

本文承蒙師大地球科學系指導教授林政宏老師傾力協助，林樸嶺老師及許瑛珪學姊多方指導，作者謹誌萬分謝忱。

主要參考資料

1. Debora Mackenzie, 1988 : Coming Soon : The Next Ozon Hole, New Sci, 1, Sep, 1988. 38-39.
2. J.M. Wallace, P.V. Hobbs, 1977 : Atmosphere Science An Introductory Survey. University of Washington, 316-354.
3. Richard S. Stolarski, 1988 : The Antarctic Ozone Hole, Sci. Amer., Jan. 1988. 20-26.
4. Sverre Petterssen, 1980 : Introduction to Meteorology, 3rd Edition. 34-45.
5. 柳中明 , 1987 : 南極臭氧洞——現象與成因。氣象學報第 33 卷第 4 期 , 217-236.
6. 梅文中 , 1988 : 保護臭氧層談氟氯化碳——冷媒之替代品。能源、資源與環境 Vol. I, No. 3, 9-12.