

三、保护臭氧层

目前环境化学中最大成就莫过于揭示出销蚀臭氧层的化学机理。大约在 20 世纪 70 年代，多数科学家对工业废气会破坏平流层上的臭氧层的观点嗤之以鼻；但是有三位化学家以其令人信服的工作证实了上述观点，因此获得了 1995 年的诺贝尔化学奖。他们是荷兰的保罗·克鲁森 (Paul Crutzen 1933—)、美国人 F·舍伍德·罗兰 (Frank Sherwood Rowland 1927—) 和美籍墨西哥人马里奥·莫利纳 (Mario Molina 1943—)。评奖委员会说：“三位科学家通过阐述对臭氧层厚度产生影响的化学机理，为我们寻找办法解决可能引起灾难性后果的全球环境问题作出了贡献。”“他们的研究揭示出臭氧层对于某些(人造)化学物质所产生的影响是多么敏感。大气的构成稍微发生变化就会给臭氧层带来严重破坏。”

克鲁森现任德国 M·普朗克化学研究所教授兼所长。1970 年，作为气象学家工作于斯德哥尔摩，发现 NO_x 可以催化平流层中臭氧，将其分解为分子氧 (O_2)。 NO 和 NO_2 是由 N_2O 产生的，而 N_2O 是由土壤中微生物放出的。克鲁森指出这一途径是臭氧在自然界中降解的主要方式。于是美国加州大学分校的大气化学家 H·S·约翰斯顿 (John-stone 1920—) 得出结论，当超音速飞机在平流层飞行时排出的含氮废气会破坏臭氧层。后来查明由超音速废气造成的危害不算太大，真正破坏臭氧层的元凶是氟里昂的组成分之一氯氟碳类 CFCs。现在全世界每年生产的 CFCs 超过 100 万吨，产值达 2 亿美元。但是 CFCs 气体造成的积累性污染是经过很长一段时间才被人们认识的。这是因为 CFCs 作为化学惰性分子曾经长时期被认为对环境是安全的。这就是说它们既不跟别的分子反应又不被破坏，而且分子量小。

1970 年前后，美国从事氟里昂生产的人首先提出疑问：消耗的氟里昂最终是怎样消失的？恰在此时，英国的拉夫洛夫 (Love lock) 教授研制成电子俘获气相色谱检测器 (ECD)，可检测和定量大气中的氟里昂。1972 年得出结论：“排放到大气中的氟里昂积蓄在对流层中，北半球多于南半球，总量相当于当时的产量，由于氟里昂是惰性气体，不参与光化学烟雾的形成，对植物生长无害；氟里昂可以透过紫外线，以至于在 17 公里以下的空中不发生光分解。”然而问题并非如此简单，恰恰在 17 公里以上，CFCs 的性质发生了逆转，从对环境安全的气体变成了破坏臭氧层的杀手。

加州大学欧文分校的教授罗兰对氟里昂的去向很感兴趣。莫利纳也是如此，他是罗兰的学生，当时与罗兰一起工作。两人从 1973 年合作研究。在当年的圣诞节拜访了约翰斯顿。约翰斯顿告诉他们，当时的美国政府调查宇宙飞船燃料高氯酸类排放物如何影响环境时，发现了氯原子使臭氧的分解能力远远超过 NO_x 。随后，罗兰和莫利纳在 Love lock 工作的基础上，把研究从对流层推进到平流层，发现了 CFCs 是破坏臭氧层的元凶。他们根据在平流层的“紫外线窗口区”氯氟烃类可吸收少量短波紫外线 (190—210nm) 分解出具有破坏力氯原子 (Cl) 的事实，于 1974 年提出了“臭氧枯竭”的假说 [Molina, M.J. Rowland, F.S, Nature, 249, 810 (1974)]。

为什么我们需要担心同温层化学？同温层中的臭氧是吸收和阻挡那些对生命有害的太阳短波长紫外辐射的天然滤光器。同温层——无云干燥寒冷的区域，其高度范围在约 10km ~ 50km 之间。该层中的空气在垂直方向混合得

慢，但在水平方向混合得快。结果，有害的污染物一旦进入同温层，就可能在那里滞留数年之久，而且果真如此，它们就会迅速分布到地球四周，跨越国界和海洋，使这一问题真正成为全球性问题。我们的臭氧屏障的大量减少，会增加地面上潜在危险的紫外辐射。

为了理解臭氧层多么容易受到扰动，认识到臭氧实际上只是同温层的一种微量成分是有意义的。在其达到最大浓度时，臭氧只占空气分子总数的百万分之几。如果把扩散的臭氧层集中成一个包围

地球且处于大气压力的纯臭氧气体薄壳层，那么，只有约3mm ($\frac{1}{8}$ 英寸)

厚。而且还应认识到，臭氧破坏机理是按链反应进行的，其中一个污染物分子在被迁移到低层大气、发生化学转化或被雨水脱除之前，就可以破坏好几千个臭氧分子。而对于氯原子来说，在其活性消失以前，可以破坏10万个臭氧分子。据估计，目前大气中约有33亿吨臭氧，大气中的CFCs化合物约有1300万吨。似乎相差悬殊，但若以1与100000相比，则臭氧最终要枯竭。

莫利纳和罗兰发表在《Nature》那篇文章只是为了作纯理论探讨，企业界和气雾剂工业界当然不屑一顾，批评家们也认为是“杞人忧天”。进一步的研究证实了他们的结论。具有讽刺意味的是他们并非言过其实。他们没有预料到臭氧洞的出现。英国南极考察站的乔·法门在1985年首次观测到臭氧洞。1986年，美国航空暨太空总署利用“雨云7号”上的“TOMS”测得了南极上空的臭氧分布图，发表之后，臭氧洞之名不胫而走。法门说：“臭氧洞使每个人都意识到问题的严重性，并使他们必须在10年内而不是100年内采取行动保护臭氧层。”

克鲁森和他的同事们对于解开臭氧洞作了重要贡献，共同开发出全球敏感大气层模型。

化学对理解这一问题所起的重要作用，表现在它鉴别并测定了几种臭氧破坏链反应过程。50年前，根据四个涉及纯氧化学种(O , O_2 和 O_3)的化学和光化学反应，定性描述了臭氧层在同温层中部的形成。今天，我们知道，为了得到一个定量模式，用以模拟目前的同温层并预测引进各种污染物所能产生的变化，至少必须考虑150个化学反应的速率。三位化学家的研究成果证明了臭氧层对地球表面大气污染的敏感性，并且帮助了人们弄清楚了大气中各种复杂的化学关系。这是多学科协同攻关，首先是物理化学家的功劳，是大气反应动力学的胜利。

这次臭氧洞事件不仅暴露了环境大气的脆弱，也对文明的无止境扩张提出了警告。1985年，9月16日，联合国大会签定《保护臭氧层维也纳公约》。1987年签定《关于减少消耗臭氧层物质的蒙特利尔议定书》。中国为保护臭氧层已制定国家方案和行业淘汰战略，并已淘汰消耗臭氧层物质6000吨，规定自1995年起，每年的9月16日为《国际保护臭氧层日》。