

News & Highlights

对臭氧层造成破坏的违禁化学物质仍在增加

Chris Palmer

Senior Technology Writer

正如2023年4月发表的一项研究所报道的那样，一些破坏地球臭氧层的全球禁用化学物质仍在进入大气层[1]。虽然这些物质不太可能对全球臭氧水平产生重大影响，但持续的污染让科学家感到担忧，原因有两个：一是被称为氯氟烃（CFCs）的化学物质是强效温室气体，二是更令人担忧的，还没有查明这些令人惊讶的排放物的来源。

氯氟烃（CFC），如CFC-11等，在一个世纪前被首次合成，曾经被广泛用作制冷剂和泡沫绝缘材料。但直到20世纪70年代，科学家们才确定CFC-11和许多其他氯氟烃（它们也被用作气溶胶推进剂和溶剂，但使用频率较低）正在消耗高空大气臭氧层[2]。臭氧层可以阻止来自太阳的对脱氧核糖核酸有害的紫外线辐射，据估计，在臭氧层变薄的高峰期，每年导致近200万例皮肤癌病例，并对人类、动物和植物造成其他危害[3]。在20世纪80年代中期，研究人员在南极上空的臭氧层中发现了一个超过 $2 \times 10^7 \text{ km}^2$ 的空洞（图1）[4]，这引发了国际社会的紧急行动来修复这一缺口。根据1987年签署的《蒙特利尔议定书》，从1989年开始逐步淘汰100多种第一代消耗臭氧层的化合物的生产，并从2010年开始完全禁止[5]。但仍继续允许生产用作其他化学品原料的氯氟烃。

恢复臭氧层和填充臭氧空洞的运动已成为一项独特而成功的环境事业，世界上每个国家都通过了该协定[6]。由于该协定的禁令，迫使制造商开始寻找氯氟烃和其他消耗臭氧层物质的替代品，这进一步导致其使用量减少了99% [7]。由于这些变化，臭氧层一直在好转[7]。尽管如

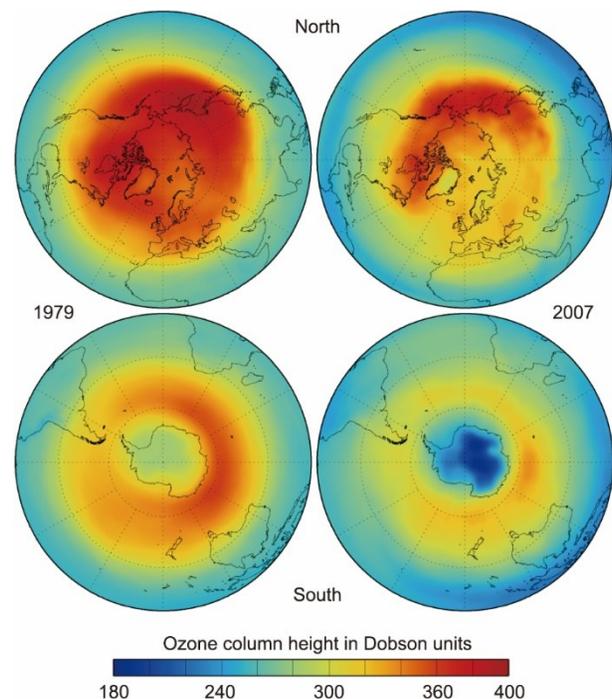


图1. 臭氧柱数量采用多布森单位（在0 °C温度和1个大气压（地球表面气压）下形成0.01 mm厚的纯臭氧层所需的臭氧分子数）。较低臭氧柱高度（蓝色到黄色），例如，2007年在南极洲测量的高度，表示臭氧层变薄或出现空洞。预计南极洲春季（9—10月）的臭氧水平要到2066年才能恢复到1980年之前的水平。图片来源：维基媒体（CC BY-SA 3.0）。

此，科学家估计，全球大气中30 km高空的平均臭氧量要到2040年左右才能恢复到1980年左右的水平。由于南极洲上空的臭氧层仍然很薄，每年仍然会出现一个巨大的空洞，直到2066年才会完全堵住[2]。

研究人员最近确定，到21世纪末，仅在美国，《蒙特利尔议定书》就将避免6300万例白内障损伤事件和4.43亿例皮肤癌病例的发生，这些病例原本会导致约230万人死亡[8]。“《蒙特利尔议定书》非常成功，”美国北卡罗来纳州北卡罗来纳大学教堂山分校环境科学与工程学教授Jason West说。“产生氯氟烃的行业相对较小，并且有替代气体可用，这很有帮助。一旦众多公司意识到他们不会受到重大财务打击，就会有很多合作。”

然而，在这一复苏轨迹中也曾出现了一些中断。2023年4月的论文报道了一个意想不到的发现，即在2010—2020年间，全球大气中五种氯氟烃化学物质浓度激增[1]。来自澳大利亚、德国、瑞士、英国和美国的一组研究人员利用来自全球14个测量点的数据发现，自2010年以来，CFC-112a、CFC-113、CFC-113a、CFC-114a和CFC-115的浓度有所增加，并且大气中的丰度在2020年达到历史最高水平[1]，尽管水平仍然非常低。例如，CFC-112a在大气中的含量不到千亿分之一。

“它们确实是低浓度气体，但它们非常有害，”美国国家海洋和大气管理局（NOAA）玛丽居里研究员、2023年这篇论文的主要作者Luke Western说。“这些长期、高精度的测量确实是发出预警信号的关键。”

根据排放源的不同，破坏臭氧层物质的增加几乎不会阻碍臭氧层的恢复，但这些气体对地球变暖的影响是一个令人担忧的问题。氯氟烃是强效温室气体，其吸热效率是二氧化碳的一万倍。关于2023年4月的论文中测量的五种氯氟烃，2020年排放量产生的影响相当于瑞士年碳排放总量的变暖效应。Western说：“如果瑞士实现碳中和，那将是头条新闻，也是世界上的一件大事。”

为Western及其同事提供大量测量结果的这14个监测点，约占全球30个左右此类监测站的一半，其中大部分位于北半球。早期研究发现，虽然北美洲和欧洲的监测覆盖率足够高，可以有效地排除这些地区是氯氟烃水平升高的来源地，但有足够信号确定东亚是三种不断增加的氯氟烃（CFC-113a、CFC-114和CFC-115）的来源地[9-10]。

Western表示，由于监测点数量有限，无法进一步查明污染原因或来源。他说，这些站点的建造成本高昂，维护困难，并且需要当地人员来操作。“当我们观察全球趋势时，测量结果往往来自偏远地区的监测点，如山顶及萨摩亚和塔斯马尼亚等偏远岛屿，这些地方远离任何污染源，”“从定义上讲，我们几乎没有真正看到这些监测点发生污染。你必须在距离污染源几百英里以内才能找到污染。”

美国国家海洋和大气管理局全球监测实验室高级科学

家Stephen Montzka表示，《蒙特利尔议定书》的缔约方对建立新的监测站重新产生了兴趣。“自CFC-11问题以来，他们的兴趣大大增加，”Montzka说，他指的是2012年之后首次观察到的CFC-11排放的新积累[11]。“我们没有一个密集的区域网络，可以识别和量化世界上所有重要地区的排放量，这使得快速定位和解决问题变得困难。”

正如2019年报道的那样[12]，韩国和日本监测站读数显示，CFC-11排放似乎来自中国东部。2021年报道的一项后续研究表明，排放量（可能与在泡沫绝缘材料生产中使用CFC-11作为发泡剂有关[12]）已经下降，这表明中国政府成功遏制了这种做法[13]。Montzka是2018年、2019年和2021年报告以及最近的2023年4月报告的合著者之一，他说：“《蒙特利尔议定书》缔约方施加了压力，中国制定了应对措施——这似乎有效果了。”

至于2010—2020年间在大气中发现的其他氯氟烃，其中，CFC-112a和CFC-113a目前没有已知用途，研究人员不确定其可能的来源，尽管CFC-112a曾用于生产氟乙烷或溶剂。Western说，其他三种化学物质——CFC-113a、CFC-114a和CFC-115——可能是制造工厂在生产氢氟碳化物（HFC）期间释放的，氢氟碳化物被广泛用作空调、冰箱和灭火器中氯氟烃的替代品[14]。“要么它们在化学反应过程中没有完全转化，并且在这个过程中存在泄漏，要么它们是制造商本该销毁但未销毁的副产品，”Western说。

Western说，监测氢氟碳化物水平的地点通常与监测氯氟烃的地点相同。虽然氢氟碳化物对臭氧无害，但它和氯氟烃一样，都是极其强效的温室气体，使地球升温的效率比二氧化碳高出数百到数千倍。正因为如此，其使用也受制于谈判达成的国际协议，即2016《蒙特利尔议定书基加利修正案》[15]。该协议要求到2047年将氢氟碳化物的使用量减少85%，预计“逐步淘汰”将避免全球变暖额外增加0.3~0.5℃[2]。然而，即使生产一些替代氢氟碳化物的下一代制冷剂化学品——氢氟烯烃（HFO）——也会排放一些氯氟烃[14]。

虽然《蒙特利尔议定书》非常成功，但它与其他旨在减少其他温室气体排放的气候协议（如《巴黎协定》）几乎没有直接的可比性[16]。对于被禁止的破坏臭氧层和逐步淘汰的化学品，其制造公司仍然可以通过制造替代品来获利。“生产制冷剂气体涉及相对较小的经济部门，但能源是推动世界经济发展的基础，”Western说，“让化石燃料大公司及其既得利益者接受可能缓解气候变化的变革要困难得多。”

References

- [1] Western LM, Vollmer MK, Krummel PB, Adcock KE, Crotwell M, Fraser PJ, et al. Global increase of ozone-depleting chlorofluorocarbons from 2010 to 2020. *Nat Geosci* 2023;16(4):309–13.
- [2] Kaufman F. The 1976 reports of the National Academy of Sciences on the chlorofluorocarbon-ozone problem. *SAE Trans* 1977;86(1):58–77.
- [3] Borenstein S. UN says ozone layer slowly healing, hole to mend by 2066 [Internet]. New York City: Associated Press; 2023 Jan 9 [cited 2023 May 16]. Available from: <https://apnews.com/article/science-health-climate-andenvironment-united-nations-us-news-83794d6e5ae6c4469b60effb185d1509>.
- [4] Carlowicz M. Watching the ozone hole before and after the Montreal Protocol [Internet]. Greenbelt: Earth Observatory; 2012 Sep 18 [cited 2023 May 16]. Available from: <https://earthobservatory.nasa.gov/images/79198/watchingthe-ozone-hole-before-and-after-the-montreal-protocol>.
- [5] Montreal Protocol on Substances That Deplete the Ozone Layer [Internet]. Geneva: United Nations; 1987 Sep 16 [cited 2023 May 30]. Available from: https://treaties.un.org/doc/Treaties/1989/01/19890101%2003-25%20AM/Ch_XXVII_02_ap.pdf.
- [6] The Montreal Protocol on Substances That Deplete the Ozone Layer [Internet]. Washington, DC: US Department of State; [cited 2023 May 30]. Available from: <https://www.state.gov/key-topics-office-of-environmentalquality-and-transboundary-issues/the-montreal-protocol-on-substances-thatdeplete-the-ozone-layer/>.
- [7] Summary E. Scientific assessment of ozone depletion [Internet]. Geneva: World Meteorological Organization; 2022 Oct [cited 2023 May 30]. Available from: <https://ozone.unep.org/system/files/documents/Scientific-Assessmentof-Ozone-Depletion-2022-Executive-Summary.pdf>.
- [8] Madronich S, Lee-Taylor JM, Wagner M, Kyle J, Hu Z, Landolfi R. Estimation of skin and ocular damage avoided in the united states through implementation of the Montreal Protocol on Substances That Deplete the Ozone Layer. *ACS Earth Space Chem* 2021;5(8):1876–88.
- [9] Adcock KE, Reeves CE, Gooch LJ, Leedham Elvidge EC, Ashfold MJ, Brenninkmeijer CAM, et al. Continued increase of CFC-113a (CCl3CF3) mixing ratios in the global atmosphere: emissions, occurrence and potential sources. *Atmos Chem Phys* 2018;18(7):4737–51.
- [10] Vollmer MK, Young D, Trudinger CM, Mühle J, Henne S, Rigby M, et al. Atmospheric histories and emissions of chlorofluorocarbons CFC-13 (CClF3), Σ CFC-114 (C2Cl2F4), and CFC-115 (C2ClF5). *Atmos Chem Phys* 2018;18:979–1002.
- [11] Montzka SA, Dutton GS, Yu P, Ray E, Portmann RW, Daniel JS, et al. An unexpected and persistent increase in global emissions of ozone-depleting CFC-11. *Nature* 2018;557(7705):413–7.
- [12] Rigby M, Park S, Saito T, Western LM, Redington AL, Fang X, et al. Increase in CFC-11 emissions from eastern China based on atmospheric observations. *Nature* 2019;569(7757):546–50.
- [13] Park S, Western LM, Saito T, Redington AL, Henne S, Fang X, et al. A decline in emissions of CFC-11 and related chemicals from eastern China. *Nature* 2021;590(7846):433–7.
- [14] Cyranoski D. China feels the heat over rogue CFC emissions [Internet]. London: Nature; 2019 Jul 12 [cited 2023 May 16]. Available from: <https://www.nature.com/articles/d41586-019-02109-2>.
- [15] Amendment to the Montreal Protocol on Substances That Deplete the Ozone Layer. New York City: United Nations; 2016 Oct 15 [cited 2023 Jun 5]. Available from: https://treaties.un.org/Pages/ViewDetails.aspx?src=IND&mtdsg_no=XXVII-2-f&chapter=27&clang=en.
- [16] The Paris Agreement: essential elements [Internet]. New York City: United Nations Climate Change; [cited 2020 May 25]. Available from: <https://unfccc.int/process-and-meetings/the-paris-agreement/the-parisagreement>.