doi:10.11676/qxxb2013.049 气象学报

未来甲烷排放增加对平流层水汽和全球臭氧的影响*

谢 飞[1] 田文寿[2] 李建平[1] 张健恺[2] 商 林[2]
XIE Fei[1] TIAN Wenshou[2] LI Jianping[1] ZHANG Jiankai[2] SHANG Lin[2]

1. 中国科学院大气物理研究所大气科学和流体力学数值模拟国家重点实验室,北京,100029
2. 半干旱气候变化教育部重点实验室(兰州大学),兰州,730000
1. *State Key Laboratory of Numerical Modeling for Atmospheric Sciences and Geophysical Fluid Dynamics, Institute of Atmospheric Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing* 100029, *China*
2. *Key Laboratory for Semi-Arid Climate Change of the Ministry of Education, College of Atmospheric Sciences, Lanzhou University, Lanzhou* 730000, *China*

2012-09-13 收稿,2013-04-01 改回.

谢飞,田文寿,李建平,张健恺,商林. 2013. 未来甲烷排放增加对平流层水汽和全球臭氧的影响. 气象学报,71(3):555-567
Xie Fei, Tian Wenshou, Li Jianping, Zhang Jiankai, Shang Lin. 2013. The possible effects of future increase in methane emission on the stratospheric water vapor and global ozone. *Acta Meteorologica Sinica*, 71(3): 555-567

Abstract Using a state-of-the-art, fully coupled chemistry climate model——Whole Atmosphere Community Climate Model 3 (WACCM3), the impact of increasing surface emissions of methane (CH_4) on stratospheric water vapor and global ozone is investigated. Relative to surface emissions of GHGs in 2000 year, a 50% increase in CH_4 surface emissions (corresponding to the 2050 value according to the IPCC A1B scenario) will cause an average increase of $\sim 0.8\times10^{-6}$ in water vapor in the stratosphere. The radative heating effect of increasing CH_4 on the tropopause contributes 12% to the stratospheric water vapor increases, and the chemical process explains the rest water vapor increases. It is found that the transformation of CH_4 into water vapor is more efficient in the southern hemisphere stratosphere than in the northern hemisphere stratosphere. In the northern hemisphere: 1 mol CH_4 molecule may transform into 1.63 mol H_2O molecule; in the southern hemisphere: 1 mol CH_4 molecule may transform into 1.82 mol H_2O molecule. The 50% increase in the CH_4 emission would lead to an overall increase of total column ozone (TCO) by 1%–3% at the lower-mid latitudes as well as at the northern high latitudes, and a maximum increase of ~8% at the southern high latitudes, with a maximum growth rate of up to ~20% over Antarctic in autumn. It is found that the significant TCO increase over Antarctic is mainly caused by a feedback of chemical effect. However, at the northern high latitudes the TCO increase is mainly related to the impact of water vapor increases caused by the oxidation of CH_4 on ozone. The study also showed that the effect of increasing methane emissions in the future on ozone recovery is as important as the decrease in bromide emissions.

Key words CH_4 emissions, Chemisty-climate model, Stratospheric water vapor, Stratospheric ozone, Antarctic ozone hole

摘 要 利用一个耦合的大气化学-气候模式(WACCM3)研究了地表甲烷排放增加对平流层水汽和全球臭氧变化的影响。结果表明,如果地表甲烷的排放量在2000年的基础上增加50%(达到政府间气候变化专门委员会A1B排放情景中2050年的值),平流层水汽体积分数将平均增加约0.8×10^{-6}。南半球平流层甲烷转化为水汽的效率比北半球高。在北半球平流层中,1 mol甲烷分子可以转化为约1.63 mol的水汽分子,而在南半球1 mol甲烷分子大概可以转化为约1.82 mol的水汽分子。甲

* 资助课题:国家杰出青年项目(41225018)、国家973项目(2010CB950400)、国家自然科学基金面上项目(41175042)、博士后基金(2012M510525)。
作者简介:谢飞,主要从事平流层对流层相互作用研究。E-mail:xiefei@lasg.iap.ac.cn
通讯作者:田文寿,主要从事平流层气候变化、平流层化学研究。E-mail: wstian@lzu.edu.cn

烷排放增加50%将使全球中低纬度地区以及北半球高纬度地区的臭氧柱总量增加1%—3%,使南半球高纬度地区臭氧柱总量增加近8%,而秋季(南半球春季)南极地区臭氧柱总量增加幅度可高达20%,南极臭氧的这种显著增加主要是由于甲烷增加造成的化学反馈所致。在北半球中高纬度地区,甲烷增加引起的臭氧变化主要与甲烷氧化导致的水汽增加有关。研究还表明,未来甲烷排放增加对臭氧的恢复作用其实与溴化物排放的减少一样重要。

关键词 甲烷排放,大气化学-气候模式,平流层水汽,平流层臭氧,南极臭氧洞

中图法分类号 P465

1 引 言

人类活动造成的温室气体排放增加对全球气候将产生深远影响已是不争的事实(Austin, et al, 1992;Pitari, et al,1992;Rosenfield, et al,2002;Shindell, et al,1998; Wilson , et al, 1987)。甲烷作为一种重要的温室气体,除了对大气有显著的辐射强迫以外,还可以通过化学作用影响平流层水汽和全球臭氧(毕云,2009;毕云等,2007, 2008;陈月娟等,1998,2006,2009;郭世昌等,2008;施春华,2006;施春华等,2009;Fuglestvedt, et al,1996;Lelieveld, et al, 1992, 1998; Shindell, et al, 2005; Wuebbles, et al,2002),而大气中水汽和臭氧的变化又将对全球的辐射收支和能量平衡产生重要的影响(胡永云等,2006,2008,2009;吕达仁等,1994,2003,2009;刘毅等,2009;Tian, et al,2009;Xie, et al,2008)。政府间气候变化专门委员会(IPCC)2007年的报告指出,在未来几十年地面甲烷的排放还会继续增加。因此,研究未来大气中甲烷的增加对平流层水汽和全球臭氧的影响对深入理解未来气候的变化具有重要的意义。

甲烷可以被氧化生成水汽,这正是平流层水汽的重要来源之一。与甲烷相比,其他烃类化合物的化学反应对平流层水汽的贡献是可以被忽略的(Wuebbles, et al,2002)。从18世纪中期开始,大气中甲烷的平均体积分数已从700×10^{-6}上升到现在的1750×10^{-6},其值增长了一倍之多。从理论上来讲,1 mol甲烷分子可以转化为2 mol水汽分子(甲烷的氧化反应:$CH_4 + 2O_2 \rightarrow 2H_2O + CO_2$)。但是,由于大气中复杂的化学作用以及反应环境的影响,实际上一个甲烷分子并不能完全转化为水汽。Tian等(2006)发现在平流层1 mol甲烷分子大致可以转化为1.4 mol水汽分子。从20世纪70年代至2000年,平流层水汽在不断增长(Oltmans, et al, 2000; Randel, et al, 2004; Rosenlof, et al, 2001),为了理解导致平流层水汽增长的原因,科学家们提出了一系列的理论(Joshi, et al,2003;Rockmann, et al, 2004; Rosenlof, 2003; Sherwood, 2002),其中,包括甲烷排放的增加。但是,甲烷在过去几十年的增加趋势也不足以解释水汽的增长趋势。后来的研究认为,对流层向平流层水汽传输的增强也是平流层水汽增加的一个主要原因(Tian, et al,2006;Rosenlof,2003)。Rockmann等(2004)的研究则发现,平流层中卤族化合物、臭氧浓度的变化会改变甲烷的氧化效率。另一方面,甲烷作为一种温室气体,其浓度的变化会改变对流层顶的高度和温度,进而影响从对流层进入平流层的水汽量。因此,甲烷对平流层水汽的影响涉及复杂的化学-辐射-动力的反馈过程,未来甲烷的增加对平流层水汽的影响还是一个很受争议的问题。

甲烷可通过辐射效应和化学效应两方面对臭氧产生影响。辐射效应主要是通过改变大气温度影响臭氧的生成和分解速度,化学效应则主要是通过参与生成和消耗臭氧化学反应从而造成臭氧浓度的变化。其中,化学效应又可以分为直接效应和间接效应。就直接效应而言,在对流层中,甲烷会在NO_x的作用下与OH反应生成臭氧。而在平流层中,甲烷主要通过与活性氯发生气相化学反应,生成稳定的氯化氢而消耗活性氯,使活性氯对臭氧气相分解反应(净反应:$2O_3 \rightarrow 3O_2$)的催化作用减弱,而导致平流层臭氧浓度增多(Fuglestvedt, et al,1996;Lelieveld, et al,1998;Wuebbles, et al,2002;Chipperfield, et al,2003;Crutzen,1974;Dentener, et al, 2005;Stordal, et al,1987)。特别是在南极平流层低层,甲烷增加将使更多的活性氯与甲烷反应生成稳定的氯化氢,导致这里的臭氧损耗减弱,从而对南极地区平流层低层的臭氧恢复产生重要的影响。对于甲烷产生的间接效应,主要是由甲烷在平流层中被氧化后生成的平流层水汽对臭氧的影响所造成的。因为平流层水汽可以分解为OH直接消耗臭氧,也可以通过辐射冷却平流层而减缓臭氧的分解速度(Tian, et al,2009)。

蒙特利尔议定书签订以后,大气中氯化物等臭氧损耗物质(ODSs)在逐渐减少,而甲烷在未来50

年可能会继续显著增加(WMO,2007),甲烷对臭氧的影响会变得越来越重要。过去一些模拟研究表明,增加甲烷排放将增加对流层和平流层的臭氧浓度(Wuebbles, et al, 2002; Owens, et al, 1982, 1985;Isaksen, et al,1986)。然而在此前的研究中由于模式性能所限,甲烷增加引起的复杂辐射-化学-动力反馈并没有在模式中得到很好地体现,其模拟结果还需要用更完善的化学气候模式进一步验证,而且,甲烷变化后产生的辐射和化学效应以及化学效应中的直接和间接效应分别对臭氧变化的贡献并未被详细讨论。本文利用目前较为完备的大气化学模式 WACCM3 研究未来甲烷排放增加对平流层水汽和全球臭氧的影响,定量估算甲烷排放增加造成的平流层水汽变化并诊断南北半球平流层中甲烷转化为水汽的效率,并分析了甲烷排放增加引起的辐射和化学效应对全球臭氧变化的贡献。

2　数值模式与试验

WACCM 模式是基于 NCAR 的 CAM 模式发展的一个大气化学气候模式, WACCM3 包含了 CAM3 模式所有的物理参数化过程,此外,还考虑了高层大气中的分子扩散过程、长波与短波加热过程、极光过程、离子拖曳、焦耳加热以及光化学等过程。相对于 CAM3 模式,WACCM3 模式具有更完善的重力波拖曳以及垂直扩散参数化过程。WACCM3 的化学模块来自于一个三维化学传输模式(MOZART, http://gctm.acd. ucar.edu/ mozart)(Brasseur, et al,1998; Hauglustaine, et al,1998; Horowitz, et al,2003)。关于 WACCM3 模式的详细介绍可参考 Garcia 等(2007)文章。作为一个全球模式,WACCM3 模式垂直高度从地面 1000 hPa 扩展到高空 4.5×10^{-6} hPa(大约 145 km)。像 CAM3 模式一样,WACCM3 在 100 hPa 以下使用的是地形追随坐标系,而在 100 hPa 以上则使用垂直坐标系。其垂直分辨率在 65 km 以上为 3.5 km,在平流层顶(50 km)附近是 1.75 km,在平流层以及对流层中约为 1.1 km。

利用此模式共设计了 1 个控制试验和 4 个敏感性试验(表 1),模式的水平分辨率取为 4°×5°。控制试验 E1 中,二氧化碳、甲烷、氯、溴等 14 种物质的月变化地表排放采用 IPCC 2007 报告 A1B 情景中从 1996—2000 年 5 年平均的月平均值,而海面温度(SST)的月变化值则使用了观测得到的 1996—2000 年 5 年平均的月海面温度资料平均值(Rayner, et al,2003)。根据 IPCC 2007 报告 A1B 情景,大气中甲烷的含量在 2050 年相对 2000 年增加约 50%,为了研究甲烷增加对水汽的影响,在其他条件相对于控制试验完全相同的情况下,在试验 E2 中甲烷的地表排放量人为增加 50%。试验 E3 与试验 E2 相同,但是,在 WACCM3 的辐射模块中除去了甲烷增加 50%所产生的辐射效应。试验 E4 和 E5 分别为氯化物和溴化物的排放相对于 2000 年减少 50%。所有数值试验进行了 18 年的模拟,去掉前 3 年作为模式的起转时间,后 15 年的输出数据用于分析。

表 1　各数值试验的设计

Table 1　The configuration in the model experiments

试验	设计情景
E1	控制试验,2000 年温室气体排放量
E2	甲烷排放相对于 2000 年增加 50%
E3	甲烷排放相对于 2000 年增加 50%(只在化学模块中增加)
E4	氯化物的排放相对于 2000 年减少 50%
E5	溴化物的排放相对于 2000 年减少 50%

3　甲烷排放增加对平流层水汽的影响

图 1 首先给出了在 2000 年温室气体排放量基础上甲烷排放增加 50%以后,100 hPa 以上水汽含量的变化。甲烷排放增加 50%将使平流层高层(1—30 hPa)水汽体积分数增加 1.2×10^{-6}—1.4×10^{-6},在平流层中层(30—70 hPa)水汽将增加 0.6×10^{-6}—1.0×10^{-6},而在平流层低层(70—100 hPa)水汽只增加 0.2×10^{-6}—0.4×10^{-6}。计算平流层(1—100 hPa)整层的水汽平均增加量发现,平流层水汽大约增加了 0.8×10^{-6}。对应图 1a,图 1b 给出了甲烷排放增加 50%后水汽的百分比变化。可以看到,在平流层高层水汽增加了 25%,在平流层中层水汽增加了 10%—20%,而在平流层低层水汽只增加了 5%。图 1a、b 说明了在平流层低层甲烷增加对水汽的贡献确实比较小(Tian, et al, 2006)。在平流层上层,甲烷增加导致的水汽变化的空间分布存在明显的类似于甲烷双峰结构特征(Jones, et al,1984; Gray, et al,1986)。值得指出的是,平流层甲烷空间分布上的双峰结构通常认为是由热带平流层内准两年振荡(QBO)和准半年振荡(SAO)造成的(Gray, et al,1986)。但是,在模拟试验中并不能模拟出热带平流层内的准两年振荡信号,这说明甲烷增加导致的水汽变化存在双峰结构可能主要与热带平流层内的准半年振荡有关。图

1c、d、e、f 则给出了甲烷排放增加在不同季节对平流层水汽的影响。可以看到,在四个季节中平流层水汽的变化特征基本是一致的。值得注意的是,甲烷的增加使夏季(南半球冬季)南极平流层低层出现了一个水汽负异常。在南极平流层低层,水汽通过冷凝形成极地平流层云(PSC)或者冷凝沉降到对流层中导致这里的水汽发生变化。当甲烷排放增加以后,南极平流层低层的温度会因为甲烷的辐射冷却而降低,并在夏季(南半球冬季)冷却效应达到最强,这样会形成更多的极地平流层云,使水汽的冷凝沉降效应变得更显著,从而减少这里的水汽含量。图 2 是甲烷排放增加 50%以后,南极平流层低层温度、极地平流层云面积和水汽在夏季和秋季(南半球的冬季和春季)的变化,甲烷的增加将在夏季(南半球冬季)使南极的温度显著降低(图 2a)。由于水汽冷凝过程的增强,形成了更多的极地平流层云(图 2b),从而导致水汽在这个时期的显著减少(图 2c)。南极平流层低层温度在夏季之后显著增加(图 2a),其原因主要与甲烷变化引起的南极平流层低层臭氧变化有关,这将在下一节的分析中说明。

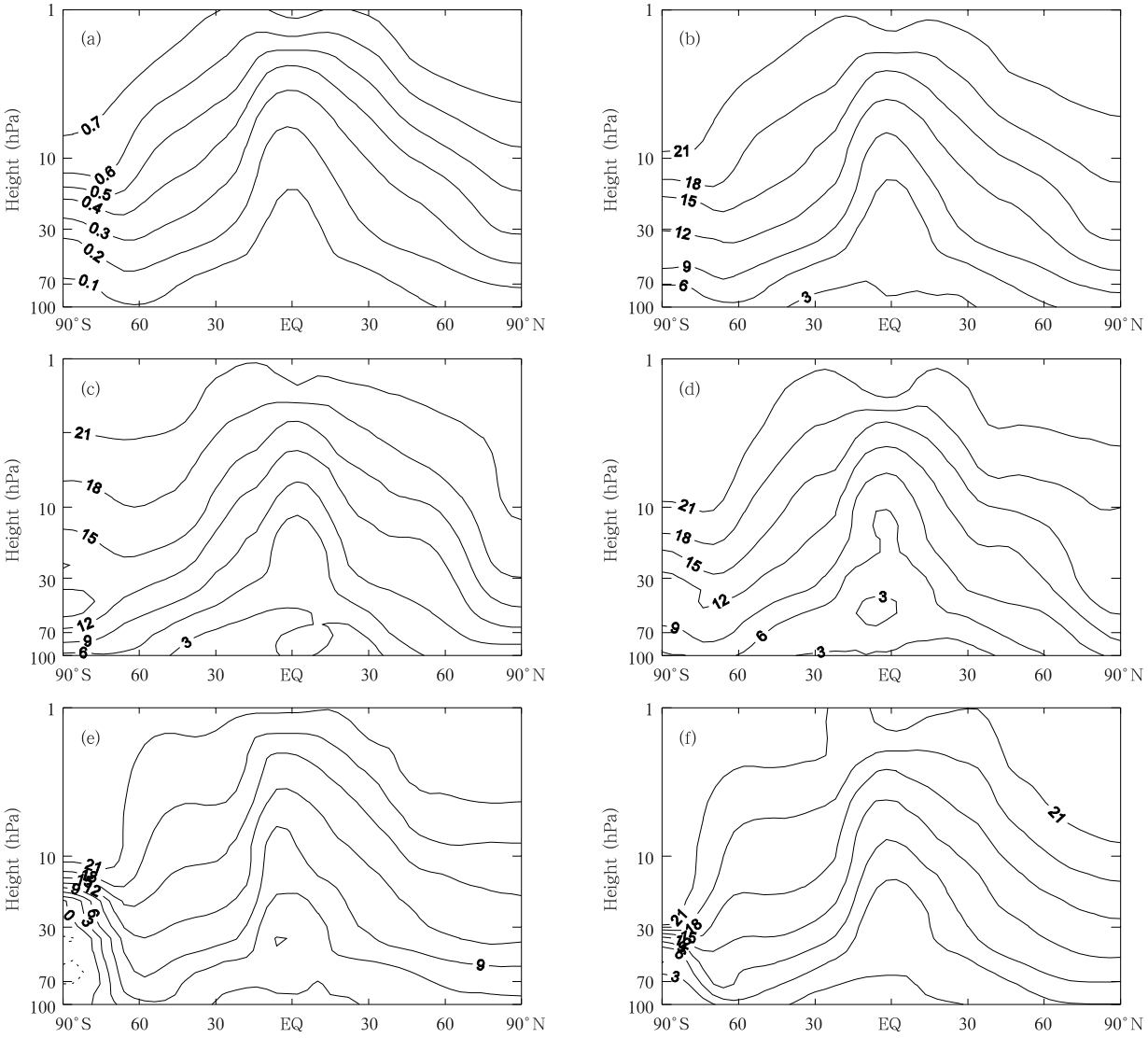

图 1 试验 E2 相对于 E1 的 100 hPa 以上水汽含量的变化(a,等值线间隔为 0.1×10^{-6}),水汽的百分比变化(b)以及冬季(c)、春季(d)、夏季(e)、秋季(f)的水汽百分比变化(等值线间隔为 3 %。实线为正值,虚线为负值)

Fig. 1 Latitude-height cross sections of the change (a), percentage of change (b), change in winter (c), change in spring (d), change in summer (e), and change in autumn (g) of water vapor above 100 hPa between E2 and E1(Contours are in the interval of 0.1×10^{-6} for (a). The contours are in the interval of 3% for (b), (c), (d), (e) and (f). Solid (dashed) lines represent positive (negative) anomalies)

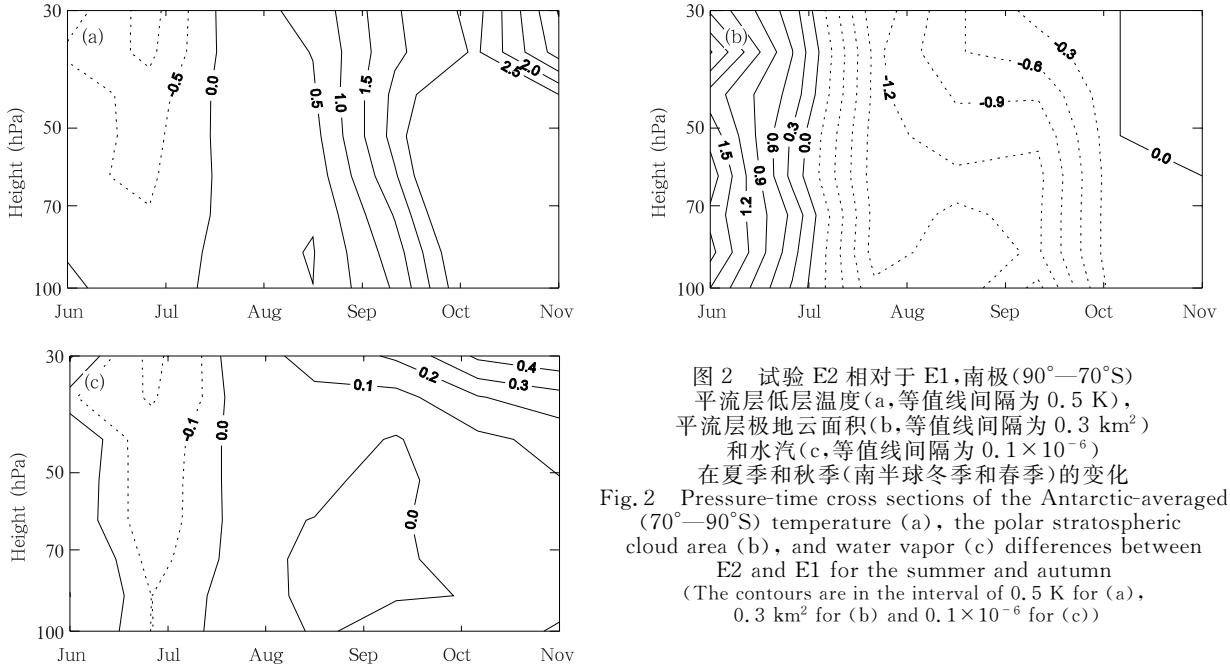

图 2　试验 E2 相对于 E1,南极(90°—70°S)平流层低层温度(a,等值线间隔为 0.5 K),平流层极地云面积(b,等值线间隔为 0.3 km^2)和水汽(c,等值线间隔为 0.1×10^{-6})在夏季和秋季(南半球冬季和春季)的变化

Fig. 2　Pressure-time cross sections of the Antarctic-averaged (70°—90°S) temperature (a), the polar stratospheric cloud area (b), and water vapor (c) differences between E2 and E1 for the summer and autumn (The contours are in the interval of 0.5 K for (a), 0.3 km^2 for (b) and 0.1×10^{-6} for (c))

根据甲烷增加 50%以后,平流层甲烷的消耗量与平流层水汽变化量,即可估计平流层中甲烷氧化为水汽的转化率。利用试验 E1 和 E2 中模式输出的甲烷质量混合比,可以计算甲烷排放增加 50%后,热带对流层顶甲烷的增加量,这也就是将从热带对流层进入平流层的甲烷的增加量。其值减去平流层中甲烷平均的增加量即可得到由于化学反应消耗的甲烷量,而根据平流层水汽的平均增加量和甲烷的平均消耗量的比值即可估计甲烷氧化为水汽的比率。进一步根据模式输出结果分析平流层中甲烷氧化为水汽的转化率后发现,在北半球平流层 1 mol 甲烷分子大约可以转化为 1.63 mol 水汽分子,而在南半球平流层 1 mol 甲烷分子大约可以转化为 1.82 mol水汽分子。这说明南半球甲烷转化为水汽的效率要比北半球更高,这可能与南半球平流层水汽含量要相对于北半球低,从而促进了甲烷在南半球平流层中的氧化。Tian 等(2006)用一个化学-气候模式模拟分析指出,平流层中 1 mol 甲烷分子大概可以转化为 1.4 mol 水汽分子。此处得到的结果比其略大一点,这可能是两个研究所用的模式中化学反应过程的处理不完全一样造成的。

4　甲烷排放增加导致的全球臭氧变化

图 3 表明试验 E2 相对于控制试验 E1 的平流层臭氧百分比变化(图 3a)以及全球臭氧柱总量(TCO)百分比变化(图 3b)。对流层中约有 5%的甲烷会穿越对流层顶到达平流层(Gettelman, et al, 1997),其中的大部分甲烷被氧化产生 H_2O,而大约有 9%的甲烷会与活跃的氯化物反应生成稳定的氯化氢化合物($CH_4 + Cl \rightarrow HCl + CH_3$)(Brenninkmeijer, et al,1995),从而减弱活性氯对臭氧的催化分解反应,使平流层臭氧增加。从图 3a 中可以看到,除了平流层顶附近和热带中低平流层区域,平流层大部分地区的臭氧都因为甲烷排放增加而增加了,增加幅度约为 2%。甲烷除了与活性氯反应外,还可以通过其他一些相对次要的化学过程影响平流层臭氧。在热带平流层中低层 NO_x 相对较少,甲烷分解生成的大量 HO_x 不能被 NO_x 消耗完全,这些多余的 HO_x 与臭氧反应消耗臭氧,使得这一带臭氧有微弱的减少。在 1 hPa 以上,由于氧原子的富集,其与甲烷反应生成的 HO_x 过多,HO_x 与臭氧反应会导致臭氧的大量消耗。因此,在 1 hPa 以上臭氧也是减少的。此处模拟的甲烷排放增加导致的臭氧变化形式与已有研究的模拟结果基本一致(Wuebbles, et al,2002)。图 3a 中一个有意思的特征是,地面甲烷排放的增加对南半球高纬度地区平流层中低层臭氧有非常显著的影响。当甲烷排放增加 50%时,南极平流层低层的臭氧约增加 12%,而在北极平流层低层臭氧的变化并不显著。需要说明的是,在对流层由于NO_x含量较高,甲烷在氧化的过

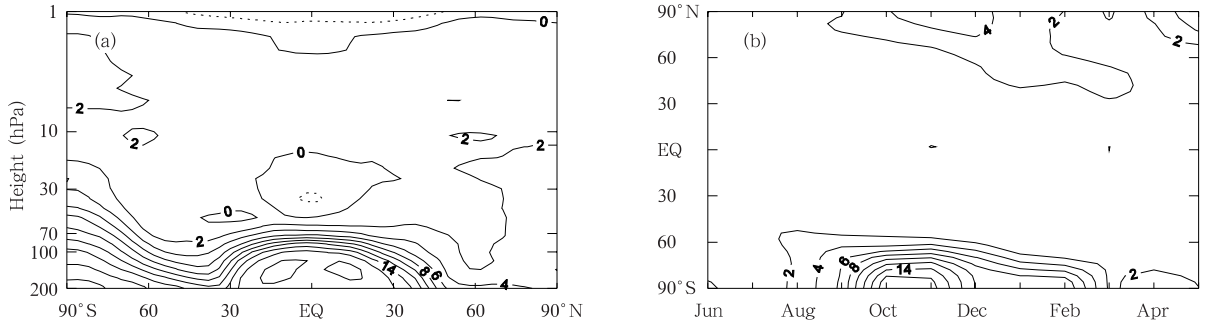

图 3 试验 E2 相比于 E1 在 200 hPa 以上纬向平均的臭氧百分比变化(a)和
全球臭氧柱总量的季节性百分比变化(b)(等值线间隔为 2 %,实线为正值,虚线为负值)

Fig. 3 Latitude-height cross section of the percentage of change in ozone above 200 hPa (a) and the seasonal difference in the TCO (b) between E2 and E1
(The contours are in the interval of 2%; solid (dashed) lines represent positive (negative) anomalies)

程中会有臭氧生成。地面排放的甲烷增加 50%使热带对流层的臭氧增加约 20%,而使北半球中高纬度地区对流层的臭氧增加约 8%(图略)。从图 3b 可以看出,甲烷排放增加 50%将使中低纬度地区臭氧柱总量增加 2%左右,甲烷排放增加 50%使得南极的臭氧柱总量在秋季(南半球春季)显著增加,最大增加幅度达 21%,但是,在北极的臭氧柱总量变化相对要小得多。在以前的模拟研究中并没有发现这个现象(Wuebbles, et al,2002;Isaksen, et al, 1986),这是因为 WACCM3 模式中化学过程的描述相比于先前的模式能更全面地反映出大气中各种化学过程。

图 4a 给出了甲烷排放增加 50%后大气的温度变化,而图 4b 给出了单纯由甲烷增加的辐射效应引起的温度异常。从图 4a 可以看到,甲烷的增加使平流层大部分区域温度都降低了,但是,在南极平流层低层、热带平流层高层以及对流层顶附近引起温度升高,特别是在南极平流层低层温度正异常可以达到 1.4 K。南极平流层低层的这种显著增温主要是由甲烷增加导致的臭氧增加产生的短波辐射加热造成的,这个问题将会在后文详细分析。温度变化的空间分布形式与 Myhre 等(2007)用 HALOE 资料所估计的甲烷增加导致的平流层温度变化分布形式基本是一致的。而甲烷增加单纯的辐射效应会导致全球平流层温度降低,其冷却效应在南极平流层中层最为明显,可以达到 0.6 K,而且,在北半球高纬度地区的平流层温度也有较为明显的降低。温室气体的辐射冷却效应可减缓平流层中损耗臭氧的反应速率进而导致平流层臭氧浓度升高(Tian, et al, 2009)。图5a给出了由于甲烷排放增加50%,其单

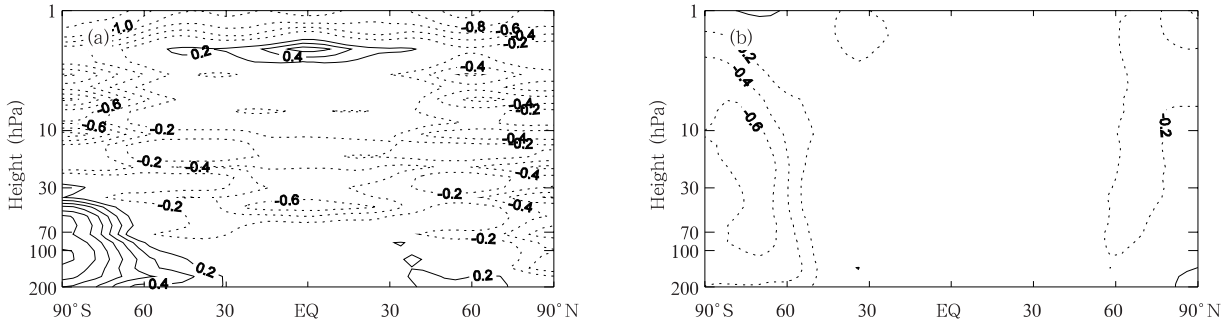

图 4 200 hPa 以上纬向平均的温度变化
(a. 试验 E2 相比于 E1, b. 试验 E2 相比于 E3; 等值线间隔为 0.2 K, 实线为正值,虚线为负值)

Fig. 4 Latitude-height cross section of the change in temperature above 200 hPa
(a. between E2 and E1, b. between E2 and E3;
Contours are in the interval of 0.2 K, solid (dashed) lines represent positive (negative) anomalies)

纯辐射效应对平流层臭氧浓度的影响,在整个平流层,大部分区域臭氧浓度都有所增加,增加幅度不到2%。但是,在南极平流层低层,臭氧却明显减少了,最大减少幅度能达到4%以上。这是由于在南极平流层低层,甲烷增加造成的辐射冷却使这里形成了更多的极地平流层云,从而加强了这里的非均相化学反应,生成了更多的活性臭氧消耗物(活性氯和活性溴),这会分解更多的臭氧,造成这里臭氧浓度减少。图5b给出了由于甲烷排放增加50%,其单纯的辐射效应引起的全球臭氧柱总量在不同季节的百分比变化,除了南半球高纬度地区,全球臭氧柱总量都在增加。在北极,臭氧柱总量增加幅度可以达到约4%。但是,在南极臭氧柱总量最大可减少6%以上。

甲烷增加的化学效应引起的臭氧变化可以由甲烷增加造成的臭氧总变化量减去辐射效应引起的臭氧变化得到。图6给出了甲烷排放增加50%后,其化学效应导致的平流层臭氧浓度百分比变化和全球臭氧柱总量在不同季节的百分比变化。可以看到,甲烷增加的化学效应造成的平流层臭氧和臭氧柱总量变化在空间分布上与臭氧总变化基本一致(图3)。只是在南极,化学效应引起的臭氧增加量比总变化更大,臭氧增加幅度能达到20%以上(图6a、b)。而在北极,化学效应引起的臭氧增加量比总变化要小。图6也说明了甲烷增加其化学效应主要对南极的臭氧有影响,而其辐射效应对南极和北极的臭氧影响程度基本一样。

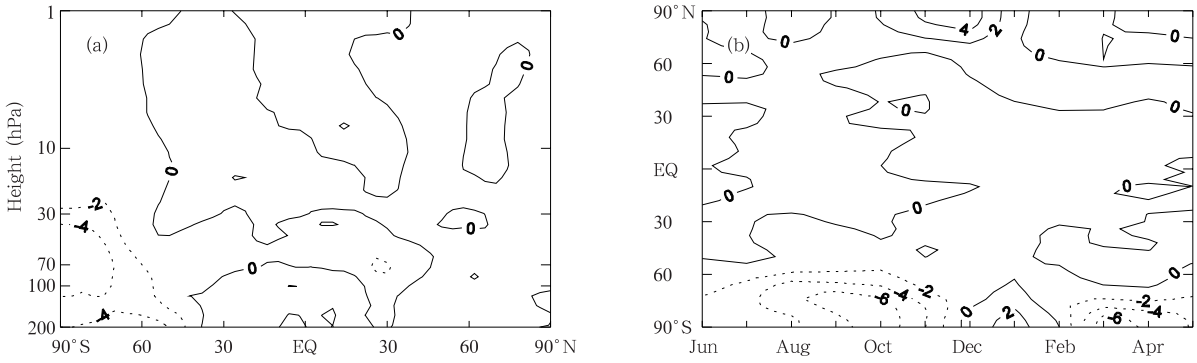

图5　同图3,但为试验E2相比于E3

Fig. 5　As in Fig. 3 but for the difference between E2 and E3

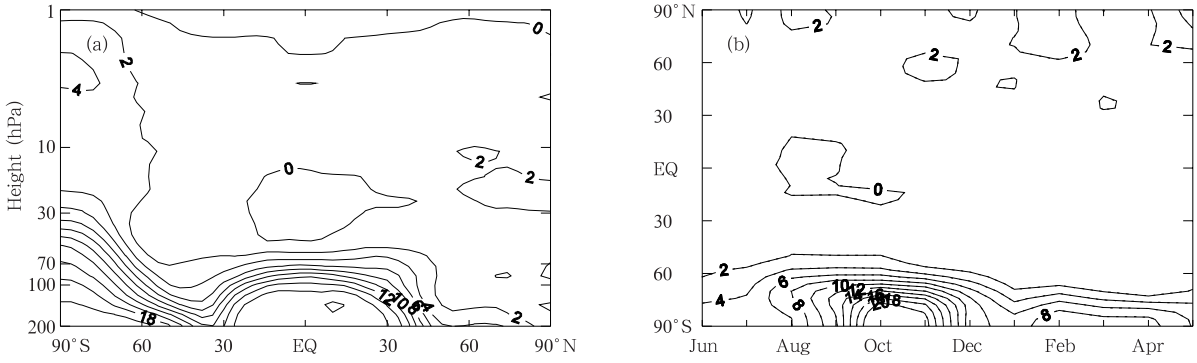

图6　同图3,但为试验E3相比于E1

Fig. 6　As in Fig. 3 but for the difference between E3 and E1

甲烷增加的化学效应对臭氧有两方面的影响:一是通过直接参与臭氧生成和损耗有关的化学反应改变臭氧的浓度,这一影响可称之为直接化学效应;二是通过甲烷的氧化过程增加平流层的水汽,再由水汽变化影响臭氧的浓度,这一影响可认为是间接化学效应。上述分析表明,当甲烷地面排放量相对

于2000年温室气体的排放标准增加50%时,将使平流层水汽体积分数平均增加0.8×10^{-6},根据Tian等(2009)给出的平流层水汽增加引起的全球臭氧柱总量变化,可以估算这0.8×10^{-6}水汽增长导致的全球臭氧柱总量变化,即甲烷间接化学效应造成的臭氧变化。表2给出了甲烷排放增加50%后,不同纬度带净的臭氧柱总量百分比变化、辐射效应导致的臭氧柱总量百分比变化、化学效应导致的臭氧柱总量百分比变化、间接化学效应和直接化学效应导致的臭氧柱总量百分比变化。说明当地表甲烷排放增加50%时,中低纬度地区的臭氧柱总量净增加约2.0%,北极增加3.8%,而南极增加8.0%。其中,整个北半球和南半球中低纬度地区的臭氧柱总量增加是由于甲烷的化学效应导致的,而甲烷的辐射效应贡献相对较少。但是,在南半球高纬度地区,辐射效应对臭氧柱总量的变化呈显著的负贡献,使臭氧柱总量减少了约4%,而甲烷的化学效应使这一地区臭氧柱总量增加12.3%。就甲烷增加的化学效应导致的臭氧变化而言,在整个南半球和北半球低纬度地区,化学效应引起的臭氧增加主要是直接化学效应导致的,而在北半球中高纬度地区,间接化学效应也对臭氧的增加起了不可忽视的作用。特别是在北极,间接化学效应甚至超过了直接化学效应对臭氧增加的影响。

表2 甲烷排放增加50%后不同效应对全球臭氧柱总量的影响

Table 2 The effects on the global TCO after an increase in methane emissions by 50%

不同效应	90°—60°S	60°—30°S	30°S—30°N	30°—60°N	60°—90°N
CH_4 增加	8.0%	2.2%	1.2%	2.5%	3.8%
CH_4 辐射效应	−4.3%	0.4%	0.3%	0.4%	0.8%
CH_4 化学效应	12.3%	1.8%	0.9%	2.1%	3.0%
CH_4 直接化学效应	12.7%	1.5%	0.7%	1.1%	1.2%
CH_4 间接化学效应	−0.4%	0.3%	0.1%	1.0%	1.8%

在前面的讨论中已指出,甲烷排放增加50%将使南极臭氧显著增加,表2则表明甲烷增加导致的南极臭氧变化主要归因于其直接化学效应。从图3b可以看出,甲烷增加导致的臭氧显著增加是在秋季(南半球春季)。为了进一步了解甲烷增加对南极平流层臭氧的影响机理,图7给出了地表甲烷排放增加50%后平流层低层南极地区(90°—70°S)平均的臭氧、温度、净加热率(短波加热率加上长波加热率)、极地平流层云面积、活性氯、氧化氯、氧化溴和活性溴在秋季和冬季(南半球春季和夏季)的百分比变化。从图7a可以看到,在南极平流层中低层30—100 hPa,臭氧的浓度从10月开始显著增加,并持续到11月。当大气中甲烷的含量增加时,因非均相化学反应生成的部分活性氯会与增加的甲烷反应生成稳定的氯化氢。这将减弱活性氯对臭氧的催化分解作用,使臭氧的含量增加。当臭氧的含量增加以后,增强了大气对紫外辐射的吸收,使极涡的温度上升。极涡温度的升高,加速了甲烷和活性氯的反应(Watson, et al,1976),降低活性氯含量。另一方面,当极涡温度上升至一定程度以后,极涡里的极地平流层云会减少,这就减弱了非均相化学反应,降低了活性氯的生成量,进一步使大气中活性氯的含量减少,从而减弱对臭氧的损耗。因此,甲烷增加首先导致活性氯的减少,使臭氧增加,增加的臭氧又引起温度升高,而升高的温度不但促使了甲烷与活性氯的反应,同时也减少了极地平流层云,这两个过程对活性氯的减少,将显著减缓臭氧的损耗,使臭氧增加。图7e、d清楚地表明,在秋季(南半球春季)南极平流层中低层(30—100 hPa),活性氯和极地平流层云在地表甲烷排放增加50%后大幅度减少,而净的加热率和温度都有显著增加(图7c、b)。图7e表明,活性氯的显著减少只发生在10月,这说明11月臭氧的显著增加应该还受其他过程的影响。活性氯对臭氧的催化反应中会生成大量氧化氯,部分氧化氯将会与氧化溴生成活性溴。Newman等(2004)研究表明,活性溴也是南极臭氧洞形成催化臭氧分解的重要因素之一。因为活性氯的减少,生成的氧化氯也会大量减少(图7f),这减弱了氧化氯与氧化溴的反应,使更多的氧化溴留在空气中(图7g),导致活性溴的生成大量减少(图7h)。图7h显示,从10月开始,活性溴在南极平流层中低层(30—100 hPa)显著减少,并在11月减少程度达到最大。这样活性溴在11月的大幅度减少应该对11月南极平流层臭氧显著增加起了重要作用。

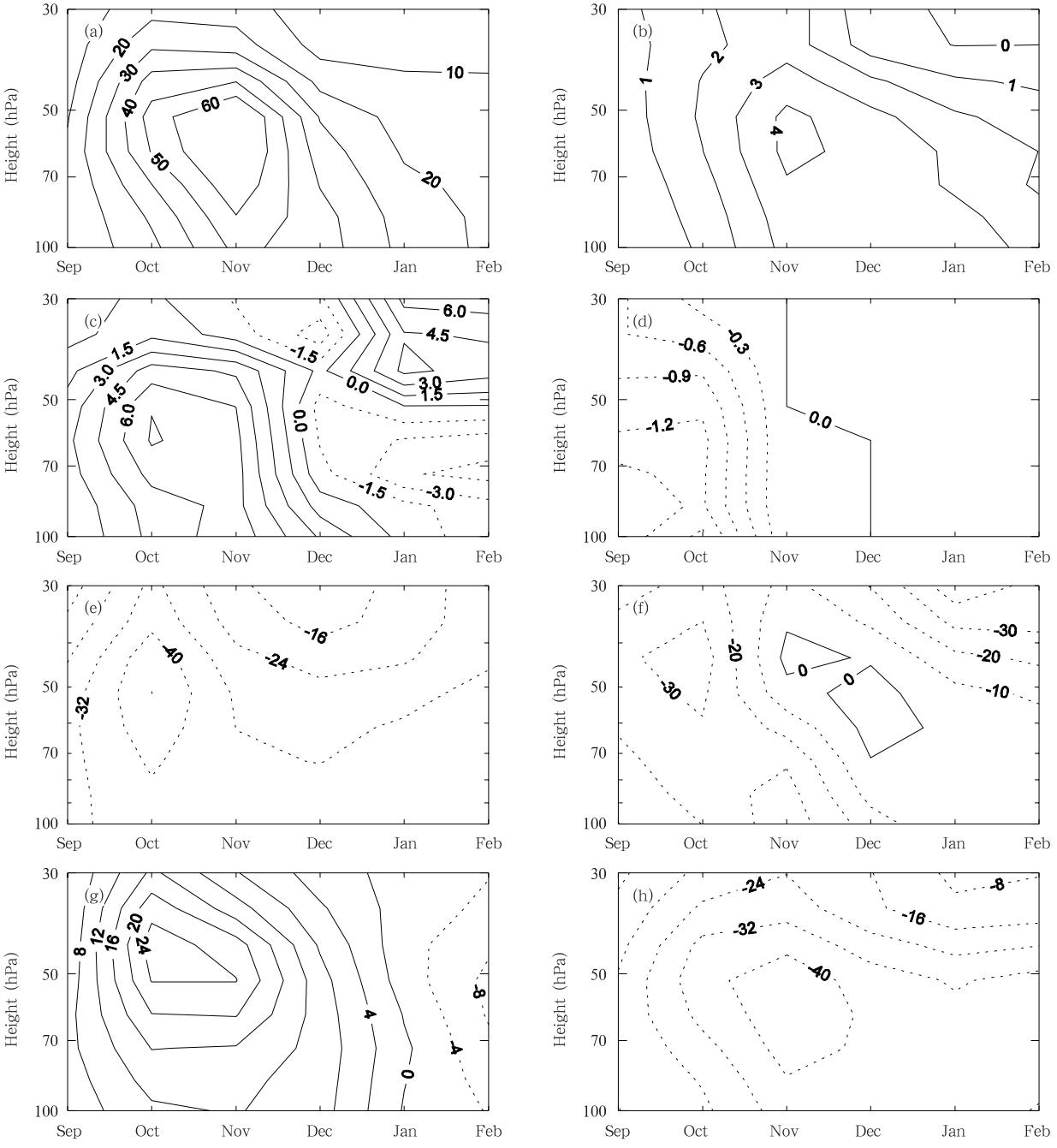

图 7　试验 E2 相对于 E1,南极地区(90°—70°S)平流层中低层臭氧(a)、温度(b)、净加热率(c)、极地平流层云面积(d)、活性氯(e)、氧化氯(f)、氧化溴(g)和活性溴(h)异常在秋季和冬季(南半球春季和夏季)的变化
(a、e、f、g、h 的等值线单位:%,b 的等值线间隔为 1 K,c 的等值线间隔为 1.5 K/s,
d 的等值线间隔为 0.3 km²;实线为正值,虚线为负值)

Fig. 7　Changes in ozone (a), temperature (b), net heating rate (c), PSC area (d), active CL (e), CLO (f), BRO (g) and active Br (h) in the Antarctic (90° – 70°S) autumn and winter (Contours are in % for (a), (e), (f), (g) and (h), 1 K for (b), 1.5 K/s for (c), and 0.3 km² for (d).
Solid (dashed) lines represent positive (negative) anomalies)

为了进一步了解甲烷增加导致的化学过程异常对南极臭氧的影响,图 8a、b 给出了在南极平流层低层臭氧变化最显著的时期(10 和 11 月),甲烷增加后臭氧异常与活性氯和活性溴异常的相关。10 月(图 8a),臭氧异常与活性氯以及活性溴异常有很好的负相关。而 11 月(图 8b),臭氧异常只与活性溴

异常有很强的负相关。活性氯和活性溴异常与臭氧异常的较强相关进一步说明甲烷增加引起的化学效应是影响南极平流层低层臭氧变化的主要因素之一。10 月,臭氧的增加是活性氯和活性溴减少共同造成的,而 11 月则主要是活性溴减少的作用。

众所周知,消耗平流层和南极臭氧的损耗物质主要是人类排放的佛利昂气体,但是蒙特利尔条约的签署使得人类排放的佛利昂气体逐年减少(WMO,2007)。IPCC 2007 报告的温室气体排放情景 A1B 中,到 2050 年前后氯化物和溴化物的排放量相对现在将会减少约 50%。图 9 给出了氯化物和溴化物的排放量相比于 2000 年减少 50%对大气臭氧的影响。对比图 3 和图 9 可以看到,氯化物排放的减少对臭氧的影响是最为显著的,在平流层中,

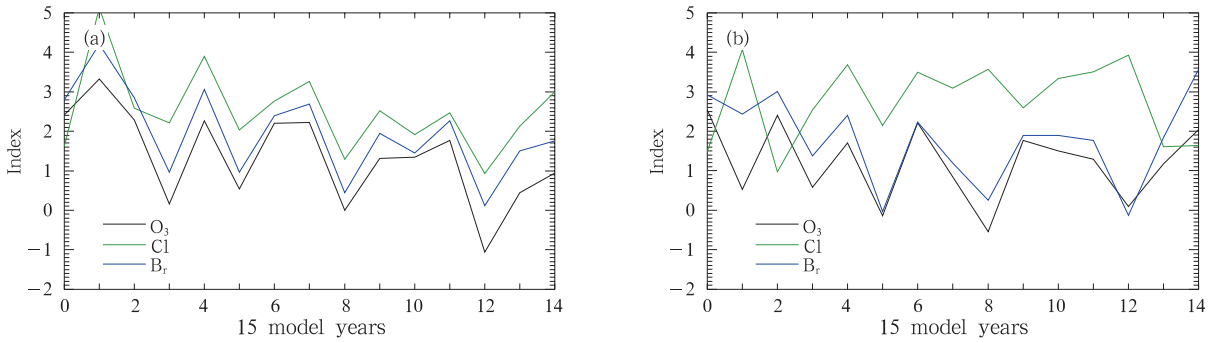

图 8 南极(90°—70°S)平流层中低层(30—100 hPa)10 月(a)、11 月(b)臭氧、活性氯和活性溴异常在 15 个模拟年的变化

(数据已经正交化,氯和溴的异常值×(-1);异常为试验 E2 减去试验 E1)

Fig. 8 Variations of ozone, active CL and active BR anomalies in October and November during the 15 model years at the Antarctic mid-lower stratosphere (90°-70°S, 30-100 hPa)

(The normalized anomalies are between E2 and E1 which are multiplied by -1)

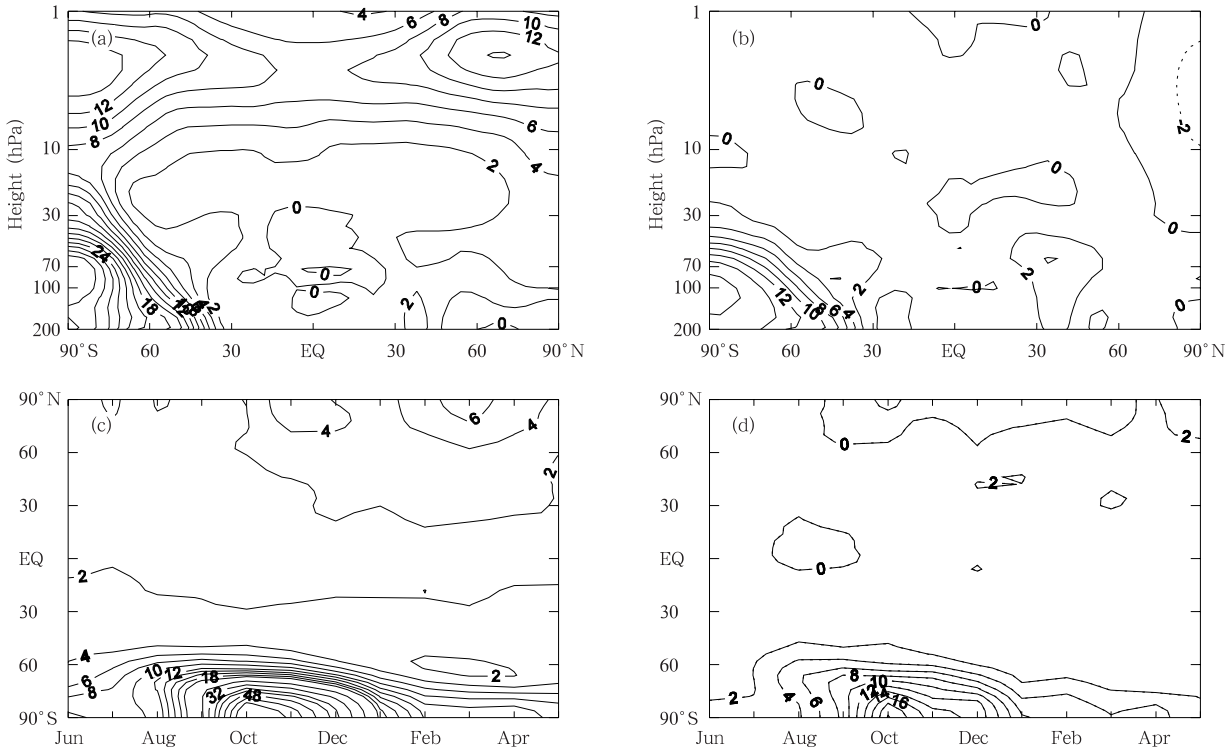

图 9 a、c 同图 3a、b,但为试验 E4 相比于 E1, b、d 同图 3a、b,但为试验 E5 相比于 E1

Fig. 9 Fig. 9a and 9c are the same as Fig. 3a and 3b, respectively but for the difference between E4 and E1. Fig. 9b and 9d are the same as Fig. 3a and 3b, respectively but for the difference between E5 and E3

臭氧在南极平流层低层增加近26%,在平流层高层臭氧最大增加量能达到12%(图9a)。而对于臭氧柱总量,氯化物排放减少50%能使南极臭氧柱总量增加约50%(图9c)。对比甲烷增加50%导致的臭氧变化与溴化物排放减少50%造成的臭氧变化可知,不管是平流层臭氧浓度(图3a和9b)或者全球臭氧柱总量的变化(图3b和9d),甲烷增加对臭氧的影响程度与溴化物减少对臭氧的影响程度是相当的。这进一步说明,未来甲烷排放的变化对臭氧层的恢复具有不可忽视的影响。

5　讨论与结论

使用新一代的大气化学气候模式(WACCM3)研究了甲烷排放增加对平流层水汽和全球臭氧的影响。结果表明,以2000年甲烷的地表排放为基准,当甲烷排放增加50%时(达到IPCC A1B排放情景中2050年的值),平流层中低层水汽体积分数将增加0.2×10^{-6}—0.8×10^{-6},而平流层高层水汽将增加1.4×10^{-6}。平流层水汽平均增加0.8×10^{-6}。甲烷增加50%将使对流层顶温度升高约0.15 K,导致从对流层进入平流层的水汽增加0.09×10^{-6},贡献平流层水汽增加总量的12%,而甲烷增加的化学作用贡献平流层水汽增加总量的88%。甲烷增加产生的直接辐射效应对平流层残余环流影响并不显著。甲烷的增加在平流层的辐射冷却效应会使南极平流层低层夏季(南半球冬季)极涡变得更冷从而产生更多的极地平流层云,导致这里出现一个水汽低值。研究还发现,在北半球平流层中1 mol甲烷分子大概可以转化为1.63 mol水汽分子,而在南半球1 mol甲烷分子大概可以转化为1.82 mol水汽分子。这说明,南半球平流层甲烷转化为水汽的效率要比北半球高。

对于全球臭氧来讲,甲烷排放增加50%将使全球中低纬度地区以及北半球高纬度地区的臭氧柱总量增加1%—3%,但使南半球高纬度地区臭氧柱总量增加近8%。其中,约20%的臭氧变化是由甲烷变化引起的辐射效应导致的,而80%的变化是由化学效应引起的。在甲烷影响臭氧的化学效应中,若以甲烷直接参与的化学反应对臭氧的影响为直接化学效应,甲烷氧化产生的水汽对臭氧的影响为间接化学效应,那么,在整个南半球和北半球低纬度地区,甲烷增加导致的臭氧增加主要是直接化学效应导致的,而在北半球中高纬度地区,间接化学效应也对臭氧的增加起了不可忽视的作用。特别是在北极,间接化学效应甚至超过了直接化学效应对臭氧增加的影响。Eyring等(2010)通过对一系列气候模式的模拟结果的分析表明,未来南极臭氧柱总量将会相对比较快速的恢复。本文的分析表明当地表排放的甲烷增加50%时,秋季(南半球春季)南极地区臭氧柱总量最大增加幅度能达到约21%,未来甲烷排放增加对臭氧恢复的影响与溴化物排放减少的影响一样重要,因此,南极的臭氧恢复与未来甲烷排放的变化应该存在密切的关系。甲烷增加导致的南极平流层臭氧的显著增加主要是甲烷增加引起的化学反馈导致的。秋季(南半球春季)南极极涡里极地平流层云表面发生的与活性氯和溴有关的非均相化学反应的减弱,在这个化学反馈中起了关键的作用。在10月臭氧的增加是活性氯和活性溴减少共同造成的,而11月则主要是活性溴减少的作用。

参考文献

毕云,陈月娟,许利等. 2007. 利用HALOE资料分析中层大气中水汽和甲烷的分布特征. 大气科学,31(3):440-448

毕云,陈月娟,周任君等. 2008. 青藏高原上空H_2O和CH_4的分布和变化趋势分析. 高原气象,27(2):249-258

毕云. 2009. 平流层水汽与甲烷的分布和变化及其气候效应的研究[D]. 合肥:中国科学技术大学,142pp

陈月娟,张弘,毕训强. 1998. 南极臭氧洞对全球气候影响的数值试验. 中国科学技术大学学报,(6):664-668

陈月娟,施春华,周任君等. 2006. 我国上空平流层中微量气体的垂直分布和变化趋势. 地球物理学报,49(5):1288-1297

陈月娟,易明建,毕云等. 2009. 平流层微量气体变化趋势的研究. 地球科学进展,24(3):308-319

郭世昌,周泓,吕达仁等. 2008. 平流层CH_4的时空变化特征及其与O_3的关系. 云南大学学报(自然科学版),30(4):381-387,395

胡永云. 2006. 平流层极地臭氧损耗影响对流层气候的研究进展. 北京大学学报(自然科学版),42(5):561-568

胡永云,夏炎,高梅等. 2008. 21世纪平流层温度变化和臭氧恢复. 气象学报,66(6):880-891

胡永云,丁峰,夏炎. 2009. 全球变化条件下的平流层大气长期变化趋势. 地球科学进展,24(3):242-251

吕达仁,王英鉴. 1994. 中国中层大气研究的近期进展. 地球物理学报,37(1):74-84

吕达仁,陈洪滨. 2003. 平流层和中层大气研究的进展. 大气科学,27(4):750-769

吕达仁,卞建春,陈洪滨等. 2009. 平流层大气过程研究的前沿与重要性. 地球科学进展,24(3):221-228

刘毅，刘传熙. 2009. 利用WACCM-3模式对平流层动力、热力场及微量化学成分季节变化的数值模拟研究. 空间科学学报，29(6)：580-590

施春华. 2006. 平流层微量气体变化趋势及其化学过程的研究[D]. 合肥：中国科学技术大学，191pp

施春华，郑彬，陈月娟等. 2009. 热带平流层水汽的准两年周期振荡. 地球物理学报，52(10)：2428-2435

Austin J, Butchart N, Shine K P. 1992. Possibility of an Arctic ozone hole in a doubled-CO_2 climate. Nature, 360(6401): 221-225

Brasseur G P, Hauglustaine D A, Walters S, et al. 1998. MOZART: A global chemical transport model for ozone and related chemical tracers, 1: Model description. J Geophys Res, 103(D21): 28265-28289

Brenninkmeijer C A M, Lowe D C, Manning M R, et al. 1995. The ^{13}C, ^{14}C, and ^{18}O isotopic composition of CO, CH_4, and CO_2 in the higher southern latitudes lower stratosphere. J Geophys Res, 100(D12): 26163-26172

Chipperfield M, Feng W. 2003. Comment on: Stratospheric ozone depletion at northern mid-latitudes in the 21st century: The importance of future concentrations of greenhouse gases nitrous oxide and methane. Geophys Res Lett, 30(7), 1389, doi:10.1029/2002GL016353

Crutzen P J. 1974. Photochemical reactions initiated by and influencing ozone in unpolluted tropospheric air. Tellus, 26(1-2): 46-57

Dentener F, Stevenson D, Cofala J, et al. 2005. The impact of air pollutant and methane emission controls on tropospheric ozone and radiative forcing: CTM calculations for the period 1990-2030. Atmos Chem Phys, 5(7): 1731-1755

Eyring V, Cionni I, Bodeker G E, et al. 2010. Multi-model assessment of stratospheric ozone return dates and ozone recovery in CCMVal-2 models. Atmos Chem Phys, 10(19): 9451-9472

Fuglestvedt J S, Isaksen I S, Wang W C. 1996. Estimates of indirect global warming potentials for CH_4, CO, and NO_x. Climatic Change, 34(3-4): 405-437

Garcia R R, Marsh D R, Kinnison D E, et al. 2007. Simulation of secular trends in the middle atmosphere, 1950-2003. J Geophys Res, 112(D09301), doi:10.1029/2006JD007485

Gettelman A, Holton J R, Rosenlof K H. 1997. Mass fluxes of ozone, CH_4, N_2O, and CF_2Cl_2 in the lower atmosphere calculated from observational data. J Geophys Res, 102(D15): 19149-19159

Gray L J, Pyle J A. 1986. The semi-annual oscillation and equatorial tracer distributions. Quart J Roy Meteor Soc, 112(472): 387-407

Hauglustaine D A, Brasseur G P, Walters S, et al. 1998. MOZART: A global chemical transport model for ozone and related chemical tracers: 2. Model results and evaluation. J Geophys Res, 103(D21): 28291-28335

Horowitz L W, Walters S, Mauzerall D L, et al. 2003. A global simulation of tropospheric ozone and related tracers: Description and evaluation of MOZART, version 2. J Geophys Res, 108(D24), doi:10.1029/2002JD002853

Isaksen I S A, Stordal F. 1986. Ozone perturbations by enhanced levels of CFCs, N_2O, and CH_4: A two-dimensional diabatic circulation study including uncertainty estimates. J Geophys Res, 91(D4): 5249-5263

Jones R L, Pyle J A. 1984. Observations of CH_4 and N_2O by the NIMBUS 7 SAMS: A comparison with in situ data and two-dimensionanl numerical model calculations. J Geophys Res, 89(D4): 5263-5279

Joshi M M, Shine K P. 2003. A GCM study of volcanic eruptions as a cause of increased stratospheric water vapor. J Climate, 16(21): 3525-3534

Lelieveld J, Crutzen P J. 1992. Indirect chemical effects of methane on climate warming. Nature, 355(6358): 339-342

Lelieveld J, Crutzen P J, Dentener F J. 1998. Changing concentration, lifetime and climate forcing of atmospheric methane. Tellus B, 50(2): 128-150

Myhre G, Nilsen J S, Gulstad L, et al. 2007. Radiative forcing due to stratospheric water vapour from CH_4 oxidation. Geophys Res Lett, 34(L01807), doi:10.1029/2006GL027472

Newman P A, Kawa S R, Nash E R. 2004. On the size of the Antarctic ozone hole. Geophys Res Lett, 31(21), doi:10.1029/2004GL020596

Oltmans S J, Vömel H, Hofmann D J, et al. 2000. The increase in stratospheric water vapor from balloonborne, frostpoint hygrometer measurements at Washington D C, and Boulder, Colorado. Geophys Res Lett, 27(21): 3453-3456

Owens A J, Steed J M, Filkin D L, et al. 1982. The potential effects of increased methane on atmospheric ozone. Geophys Res Lett, 9(9): 1105-1108

Owens A J, Hales C H, Filkin D L, et al. 1985. A coupled one-dimensional radiative-convective, chemistry-transport model of the atmosphere: 1. Model structure and steady state perturbation calculations. J Geophys Res, 90(D1): 2283-2311

Pitari G, Palermi S, Visconti G, et al. 1992. Ozone response to a CO_2 doubling: Results from a stratospheric circulation model with heterogeneous chemistry. J Geophys Res, 97(D5): 5953-5962

Randel W J, Wu F, Samuel J, et al. 2004. Interannual changes of stratospheric water vapor and correlations with tropical tropopause temperatures. J Atmos Sci, 61(17): 2133-2148

Rayner N A, Parker D E, Horton E B, et al. 2003. Global analyses of sea surface temperature, sea ice, and night marine air temperature since the late nineteenth century. J Geophys Res, 108(D14), doi:10.1029/2002JD002670

Rosenlof K H, Oltmans S J, Kley D, et al. 2001. Stratospheric water vapor increases over the past half-century. Geophys Res

Lett, 28(7): 1195-1198

Rockmann T, Grooss J U, Muller R. 2004. The impact of anthropogenic chlorine emissions, stratospheric ozone change and chemical feedbacks on stratospheric water. Atmos Chem Phys, 4(3): 693-699

Rosenlof K H. 2003. Atmospheric science: How water enters the stratosphere. Science, 302(5651): 1691-1692

Rosenfield J E, Douglass A R, Considine D B. 2002. The impact of increasing carbon dioxide on ozone recovery. J Geophys Res, 107(D6), doi:10.1029/2001JD000824

Sherwood S. 2002. A microphysical connection among biomass burning, cumulus clouds, and stratospheric moisture. Science, 295(5558): 1272-1275

Shindell D T, Rind D, Lonergan P. 1998. Increased polar stratospheric ozone losses and delayedeventual recovery owing to increasing greenhouse-gas concentrations. Nature, 392(6676): 589-592

Shindell D T, Faluvegi G, Bell N, et al. 2005. An emissions-based view of climate forcing by methane and tropospheric ozone. Geophys Res Lett, 32(L04803), doi:10.1029/2004GL021900

Stordal F, Isaksen I S A. 1987. Ozone perturbations due to increases in N_2O, CH_4, and chlorocarbons: Two-dimensional time dependent calculations. Tellus, 39(4): 333-353

Tian W S, Chipperfield M P. 2006. Stratospheric water vapor trends in a coupled chemistry-climate model. Geophys Res Lett, 33(L0681), doi:10.1029/2005GL024675

Tian W S, Chipperfield M P, Lu D R. 2009. Impact of increasing stratospheric water vapor on ozone depletion and temperature change. Adv Atmos Sci, 26(3): 423-437

Watson R, Machado G, Fischer S, et al. 1976. A temperature dependence kinetics study of the reactions of $Cl(^2P_{3/2})$ with ozone, CH_4, and H_2O_2. J Chem Phys, 65(6): 2126-2138

Wilson C A, Mitchell J F B. 1987. A doubled CO_2 climate sensitivity experiment with a global climate model including a simple ocean. J Geophys Res, 92(D11): 13315-13343

World Meteorological Organization (WMO)/United Nations Environment Programme (UNEP). Scientific Assessment of Ozone Depletion: 2006 // World Meteorological Organization. 2007. Global Ozone Research and Monitoring Project, Report No. 50, Geneva, Switzerland

Wuebbles D J, Hayhoe K. 2002. Atmospheric methane and global change. Earth Sci Rev, 57(3-4): 177-210

Xie F, Tian W, Chipperfield M P. 2008. Radiative effect of ozone change on stratosphere-troposphere exchange. J Geophys Res, 113(D00B09), doi:10.1029/2008JD009829