# 150 年来大气甲烷浓度的长期变化

张仁健

( 中国科学院大气物理所, 大气边界层物理和大气化学国家重点实验室, 北京, 100029)

摘　要

应用作者建立的全球二维大气化学模式, 采用 2 种 $CH_4$ 排放源的长期增长方案, 同时考虑了 $CH_4$ 排放源以及对 OH 自由基浓度有重要影响的 CO 和 $NO_x$ 排放源的长期变化, 模拟了 $CH_4$ 和 OH 从 1840~ 2020 年的长期变化趋势。考虑了世界人口增长的排放源方案可以更好地模拟 $CH_4$ 的长期变化, 模拟结果表明, 工业革命前的大气 $CH_4$ 浓度和年排放总量分别为 760　$10^{-9}$( V/V) 和 280　$10^{9}$ kg, 1991 年大气 $CH_4$ 的浓度和年排放总量分别为 1611.9　$10^{-9}$(V/V) 和 533.9　$10^{9}$ kg, 对流层 OH 自由基数浓度从 1840 年的 7.17　$10^{5}$ 分子数/ $cm^3$ 下降到 1991 年的 5.79　$10^{5}$ 分子数/ $cm^3$, 降低了 19%。工业革命以来大气 $CH_4$ 的增长一方面是由于 $CH_4$ 排放源的增长, 另一方面是由于大气 OH 浓度的下降。

关键词: 全球二维大气化学模式, $CH_4$, 排放源, 增长率, OH 自由基。

## 1　引　言

研究表明自工业革命以来 $CH_4$ 浓度增长了 1 倍多[1]。但在过去的几十年中, $CH_4$ 的增长速率不是定常的, 20 世纪 70 年代末、80 年代初 $CH_4$ 年增长率较大, 但 80 年代后期有所减少[2], 1992 年大气甲烷增长速率大幅度降低[3]。工业革命以来 $CH_4$ 浓度的增长主要与人类活动引起的 $CH_4$ 排放源的增长有关[3, 4]; 同时 $CH_4$ 浓度的增长会导致大气中 OH 浓度的下降, OH 浓度的下降会引起大气中 $CH_4$ 的增长, 这里存在一个正反馈过程。考虑到大气 $CH_4$ 的最主要的汇是与 OH 自由基发生反应, 在研究 $CH_4$ 长期变化时, 必须考虑 OH 自由基浓度的长期变化。

在本研究中, 运用作者初步建立的全球二维大气化学模式[5], 采样二种不同排放源方案, 对 $CH_4$ 及 OH 浓度的长期变化趋势进行了模拟研究。

## 2　模式简介

### 2.1　模式结构

模拟区域包括了从南极到北极、从地面到 20 km 范围内的大气。模式的水平分辨率为 5 , 垂直分辨率为 1 km。模式的流场采用非绝热加热率计算的剩余环流[6], 扩散系数取自有关参考文献[7]。

采用了二维交替方向隐式格式方法对物质连续方程求解[8, 9], 时间步长取为 8 h。温度场和水汽场取自 1990 年欧洲中期天气预报中心( ECMWF) 多年月平均资料。

### 2.2　化学机制

模式考虑了 34 种大气成分和 104 个化学和光化学反应, 具体化学机制见文献[ 5]。化学反应系数主要参考文献[ 9~ 12], 光解系数是根据资料[13, 14] 计算得到的月平均值。

### 2.3　排放源

模式的动力框架、化学机制、排放源处理、边界条件和计算方法及模式验证等详细内容, 可见文献[ 5, 15] 。模式中对 $CH_4$, CO 和 $NO_x$ 的排放源进行了参数化处理。$CH_4$, CO 和 $NO_x$ 的排放源被参数化为纬度和时间( 季节和年际) 的函数[12]。排放源源强主要根据 IPCC[16]。

美国大气海洋局的全球气候变化监测计划在全球设立了 23 个观测站, 获得了全球地面 $CH_4$ 观测

初稿时间: 2000 年 5 月 28 日; 修改稿时间: 2001 年 9 月 6 日。

资助课题: 中国科学院知识创新工程重大项目 中国陆地和近海生态系统碳收支研究 ( KZCX1- SW- 01) , 中国科学院 引进国外杰出人才 计划( 全球环境变化- C 循环) 及中国科学院知识创新工程项目(KZCX2- 204) 。

资料[16,17]。从 20 世纪 80 年代起开始应用模式研究$CH_4$的纬度和季节变化[6,12]。与其它国内外二维模式相比, 本模式有 2 个特点: (1) 能够很好地模拟OH 浓度分布。由于大气中 60% 以上的OH 通过与CO 反应[18]消耗。因此考虑大气中 CO 浓度的纬度变化特别是季节变化是非常重要的。而许多模式没有考虑 CO 季节变化。本模式考虑了 $CH_4$, CO 和 $NO_x$ 的纬度和季节变化, 因而模拟的 OH 分布更合理。以前的一些甲烷模式研究[19]中, 地面 CO 作为固定浓度, 没有考虑季节变化, 而CO 浓度的季节变化是很明显的[20,21]; (2) 本模式有较好的稳定性, 可进行长期积分, 可用来模拟研究大气 $CH_4$, CO 及 OH 自由基等成分的长期变化。

## 3　大气 $CH_4$ 的长期变化

### 3.1　工业革命年以前的大气化学组成模拟

1990 年, $CH_4$, CO 和 $NO_x$ 的排放源分别为 529 $10^9$ kg, 800 $10^9$ kg 和 40 $10^9$ kg(N)。根据此排放源方案, 对模式积分 54 a 后得到当前稳态的大气化学组成, 与观测结果比较表明模式可以较好地模拟大气化学组成[5,15]。

工业革命前相当长一段时间里, $CH_4$ 浓度在 550 $10^{-9}$~ 750 $10^{-9}$(V/V)之间, 人类活动对大气组成的影响相对较小, 此时的大气化学组成可看作处于平衡态。采用工业革命前 $CH_4$, CO 和 $NO_x$ 的排放源方案, $CH_4$, CO 和 $NO_x$ 的年排放量分别为 280 $10^9$ kg, 320 $10^9$ kg 和 20 $10^9$ kg(N), 经过长时间运行二维大气化学模式后, 得到模拟结果作为工业革命前的大气化学组成。

### 3.2　大气 $CH_4$ 的长期变化模拟

以上面得到的工业革命前大气化学组成为初值, 把模式从 1840 年积分到 2020 年, 得到工业革命以来的 $CH_4$, CO, $O_3$ 和 OH 自由基的浓度变化。这里采用了两个排放源长期的长期增长方案。

方案 A:

$CH_4$　$S_{CH_4}= 280+ 246.3\ (e^{0.004621\ (y-1840)}- 1)$

CO　$S_{CO}= 320+ 480\ (e^{0.004621\ (y-1840)}- 1)$

$NO_x$　$S_{NO_x}= 20+ 20\ (e^{0.004621\ (y-1840)}- 1)$

方案 B:

$CH_4$　$S_{CH_4}= 280+ 39.225\ (e^{0.0132324\ (y-1840)}- 1)$

CO　$S_{CO}= 320+ 76.8\ (e^{0.01312\ (y-1840)}- 1)$

$NO_x$　$S_{NO_x}= 20+ 3.2\ (e^{0.01312\ (y-1840)}- 1)$

式中 $y$ 为年, 方案A 根据是 1840 和 1990 年的排放量按指数规律增长, 接近线性增长。而方案 B 根据排放源结合世界人口增长[19]得到, 对于以上两个排放源方案, $CH_4$ 源排放量在 1840 年均为 280 $10^9$ kg, 1990 年均为 526 $10^9$ kg, 在 1990 年前, 方案 A 的年排放量高于方案 B 的年排放量, 1990 年后方案 A 的年排放量低于方案 B 的年排放量(图 1)。从年排放量增长速度看, 1840~ 1940 年的 100 a 间, 方案 A 中 $CH_4$ 年排放量从 280 $10^9$ kg 增长到 427 $10^9$ kg, 方案 B 中 $CH_4$ 年排放量从 280 $10^9$ kg 增长到 389 $10^9$ kg, 方案A 年排放量增长较快而方案 B 增长慢。1940~ 1990 年, 方案 A 中 $CH_4$ 年排放量从 427 $10^9$ kg 增长到 526 $10^9$ kg, 方案 B 中 $CH_4$ 年排放量从 389 $10^9$ kg 增长到 526 $10^9$ kg, 这时方案 A 排放源增长较慢而方案 B 增长快。

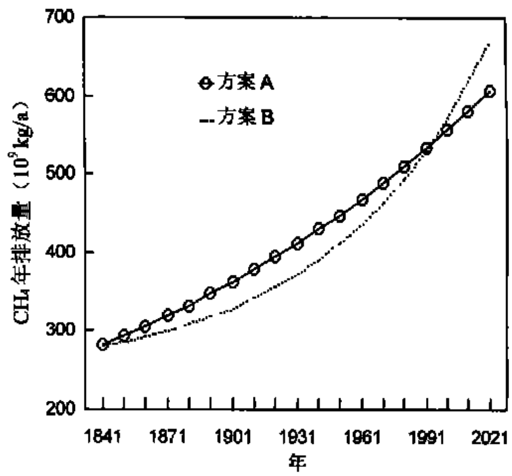


图 1　$CH_4$ 年排放量的长期变化

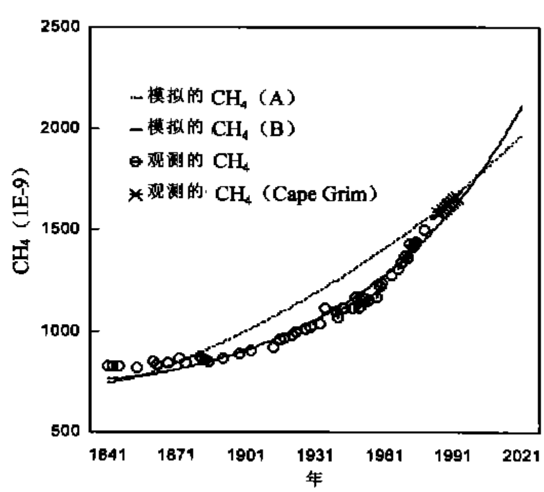


图 2　模拟和观测的 $CH_4$ 的长期变化

根据以上两个排放源方案模拟得到了 $CH_4$ 的长期变化(图 2),模拟结果与南极冰芯资料(1840~1978 年)及 Cape Grim 观测站(40 10 S, 144 41 W)观测值[17](1984~1993 年)进行了比较。应用排放源方案B模拟得到的$CH_4$浓度与观测结果有较好的一致性,明显优于方案 A。

采用两个排放源方案得到的大气 $CH_4$ 年增长量也有所不同(图3),方案A 的$CH_4$ 年增长量在1946 年以前高于方案B,而 1946 年后低于方案 B。采用方案A 得到的 1990 年 $CH_4$ 年增长量为 25.9 $10^9$ kg,采用方案 B 得到的 1990 年 $CH_4$ 年增长量为 37.3 $10^9$ kg。根据有关文献[16], 1990 年大气 $CH_4$ 的年增长为(35~40) $10^9$ kg。模拟的 1990 年 $CH_4$ 年增长率为0.55% (方案A) 和 0.83% (方案 B) (见图 4)。从模拟的 $CH_4$ 的长期变化及其增长率看,方案 B 更能代表大气 $CH_4$, CO 和 $NO_x$ 增长的实际情况。表 1 是应用方案B 模拟的 $CH_4$, CO 和 OH 在 1840, 1991 和 2020 年的浓度值。

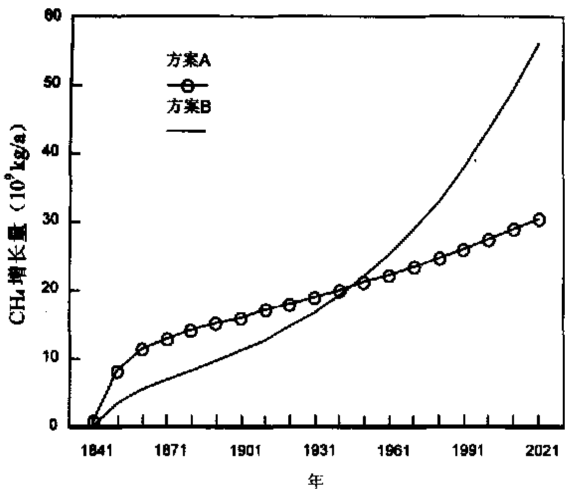


图 3　大气 $CH_4$ 的年增长量

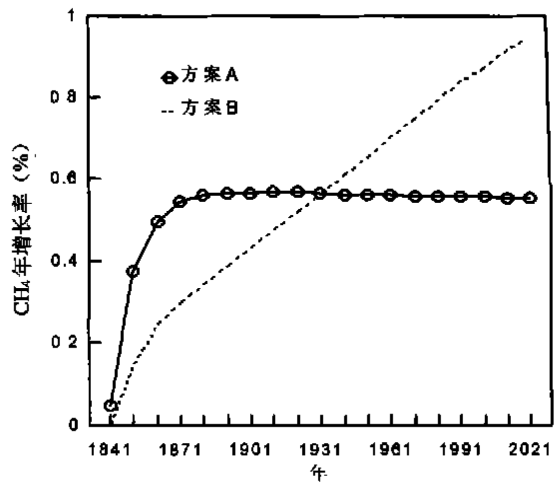


图4　$CH_4$ 年增长率

表 1　模拟的 $CH_4$, CO 和 OH 浓度

| 年份 | $CH_4$( $10^{-9}$) | CO( $10^{-9}$) | OH( $10^5$分子数/$cm^3$) |
|---|---|---|---|
| 1840 | 760.1 | 26.9 | 7.17 |
| 1991 | 1611.9 | 75.7 | 5.79 |
| 2020 | 2090.7 | 104.6 | 5.47 |

图 5给出了采用方案 B 模拟得到的自工业革命以来的 OH 浓度变化。模拟的 1840 年对流层 OH 平均浓度为 7.17 $10^5$ 分子数/$cm^3$, 1991 年为 5.79 $10^5$ 分子数/$cm^3$,在过去的 150 a 间 OH 下降了 19%, 2020 年将会下降到 5.47 $10^5$ 分子数/$cm^3$。

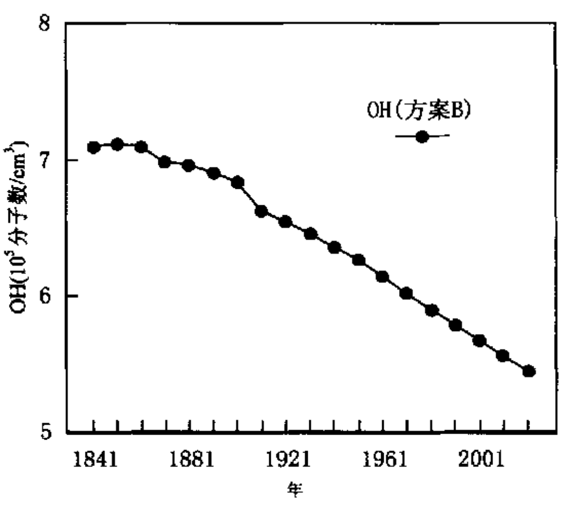


图 5　模拟OH 的长期变化

大气中 85%以上的 $CH_4$ 通过以下反应消耗:

$$OH + CH_4 \quad CH_3 + H_2O \qquad (1)$$

通过以上反应, 甲烷的汇项可表示为$-K[OH][CH_4]$, 其中[OH]和[$CH_4$]分别代表 OH 和$CH_4$ 的浓度, $K$ 代表二者的反应系数。因此,OH 的浓度降低会又反过来加剧 $CH_4$ 浓度的增加。

## 4　结果和讨论

应用初步建立的全球二维大气化学模式,模拟了 $CH_4$ 自工业革命以来的长期变化趋势。采用 2 种不同的排放源增长方案,得到的$CH_4$ 增长速率也有所不同,表明 $CH_4$ 浓度的增长速率在很大程度上决定于排放源增长速率。而排放源的增长速率与人类活动密切相关,排放源在 1950 年前增长较慢而 1950 年后增长较快,这与人口及经济增长速度是一致的。

模拟的 $CH_4$ 的长期变化与 $CH_4$ 的冰芯资料有较好的一致性。计算结果表明, 工业革命前 $CH_4$ 浓度为 760　$10^{-9}$V/V, 其年排放量为 280　$10^9$ kg。1991 年, $CH_4$ 浓度为 1611.9　$10^{-9}$V/V, 年排放量为 530　$10^9$ kg。1991 年 $CH_4$ 年增长量为 37.9　$10^9$ kg, 年增长率为 0.84%。IPCC (1994) 研究报告中, 大气中甲烷在 1994 年前几年的年增长量为(35~ 40)　$10^9$ kg/a, 排放源为 535(410~ 660)　$10^9$ kg/a。根据给定的排放源方案, 2020 年 $CH_4$ 浓度将达到 2090.7　$10^{-9}$V/V, 年排放量达到 766.2　$10^9$ kg。

模式结果还表明, 对流层 OH 浓度在过去的 150 多年中是下降的, 其数浓度自 1840 年的 7.17　$10^5$ 分子数/$cm^3$ 下降到 1991 年的 5.79　$10^5$ 分子数/$cm^3$, 降低了 19%, 今后还将继续下降。大气中 $CH_4$ 的增长一方面由于 $CH_4$ 排放源的增长, 另一方面由于 OH 浓度的下降。

## 参考文献


1 Etheridge D M, Pearman G I, Fraser P J. Changes in tropospheric methane between 1841 and 1978 from a high accumulation- rate Antarctic ice core. Tellus, 1992, 44B, 282~ 294

2 Steele L P, Dlugokencky E J, Lang P M, et al. Slowing down of the global accumulation of atmospheric methane during 1980s. Nature, 1992 358, 313~ 316

3 Dlugokenky E J, Steele L P, Lang P M. K.A. Masarie. The growth rate and distribution of atmospheric methane. J Geophys Res, 1994, 99, 17021~ 17043

4 Khalil M A K, Rasmussen R A. Atmospheric methane trends over the last 10,000 years. Atmos Environ, 1984, 21: 2445~ 2452

5 张仁健, 王明星, 曾庆存. 全球二维大气化学模式和大气化学成分的数值模拟研究. 气候与环境研究, 2002, 7(1): 30~ 41

6 Stordal F, Isaksen I S A, Horntveth K. A diabatic circulation two- dimensional model with photochemistry: simulations of ozone and long- lived tracers with surface sources. J Geophys Res, 1985, 90: 5757~ 5776

7 Hidalgo H, Crutzen P J. The tropospheric and stratospheric composition perturbed by $NO_x$ emissions of high-altitude aircraft. J Geophys Res, 1977, 82: 5833~ 5866

8 苏煜城, 吴启光. 偏微分方程数值解法. 北京: 气象出版社, 1989. 485pp

9 王书仁, 陈献伟, 游永乾等. 多元大气数值模拟. 北京: 气象出版社, 1992. 273pp

10 Brasseur G, Hitchman M H, Walters S. An Interactive chemical dynamical radiative two- dimensional model of the middle atmosphere. J Geophys Res, 1990, 95: 5639~ 5655

11 Hough A M. The development of a two- dimensional global tropospheric model- The model transport. Atmos Environ, 1989, 23: 1235~ 1261

12 Law K S, Pyle J A. Modeling traces gas budgets in the troposphere. 1. Ozone and odd nitrogen, 2. $CH_4$ and CO. J Geophys Res, 1993, 98: 18377~ 18412

13 DeMore W B, Molina M J, Sander S P, et al.! Chemical kinetics and photochemical dada for use in stratospheric modeling, JPL 87- 41 Publ, Jet Propul. Lab. Inst Technol, California, 1987. 195pp

14 World Meteorological Organization (WMO, 1986). Atmospheric ozone, assessment of our understanding of the processes controlling its present distribution and change. Global Ozone Res. Monit Proj, Geneva, 1985, 16

15 Zhang RenJian, Wang Mingxing, Zeng Qingcun. Global two- dimensional chemistry model and simulation of atmospheric chemical composition. Adv Atmos Sci, 2000, 17(1): 72~ 82

16 Houghton J T, et al. IPCC (Intergovernmental Panel on Climate Change). Cambridge University Press, 1994. 339pp

17 James T. Peterson (eds). Summary Report 1991. National Oceanic and Atmospheric Administration (NOAA), Climate Monitoring and Diagnostics Laboratory (CMDL), 1992, 20: 131pp

18 Crutzen P J. On the role of $CH_4$ in atmospheric chemistry: sources, sinks and possible reductions in anthropogenic sources. Roy Swedish Academy of Sciences, 1995, 24(1): 52~ 55

19 Tayler J A, Brasseur G P, Zimmerman P R, et al. A study of the sources and sinks of methane and methl Chloroform using a global three- dimensional lagrangian tropospheric tracer transport model. J Geophys Res, 1991, 96: 3013~ 3044.

20 Novelli P C, Masarie K A, Tans P P, et al. Recent changes in atmospheric carbon monoxide. Science, 1994, 263: 1587~ 1590

21 Zander R, Demoulin P H, Ehhalt D H, et al. Secular increase of the total vertical column abundance of carbon monoxide above central Europe since 1950. J Geophys Res, 1989, 94: 11021~ 11028

# ATMOSPHERE METHANE TRENDS OVER THE LAST 150 YEARS

Zhang Renjian

*(State Key Laboratory of Atmospheric Boundary Layer Physics and Atmospheric Chemistry (LAPC), Institute of Atmospheric Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100029)*

**Abstract**

With two long-term emission scenarios of $CH_4$, long- term trends of $CH_4$ are simulated by using a global two-dimensional chemistry model. The modeled $CH_4$ concentrations have a good agreement with observation. The results show that the concentration and emissions of $CH_4$ are 760 $10^{-9}$V/V and 280 $10^{9}$ kg before industrial revolution, 1611.9 $10^{-9}$V/V and 533.9 $10^{9}$ kg in 1991, Simulated number concentrations of OH radicals are 7.17 $10^{5}$/cm$^{3}$ in 1840, 5.79 $10^{5}$/cm$^{3}$ in 1991, and will be 5.47 $10^{5}$/cm$^{3}$ in 2020. The increase trend of atmospheric $CH_4$ is caused by the increase of emission of $CH_4$ and decrease of OH radicals.

**Key words:** Global two-dimensional chemistry model, Methane, Growth rate, OH emission.