

CF₃及其代用品的全球增温潜能*

石广玉

(中国科学院大气物理研究所, 北京 100029)

提 要

本文用一维辐射-对流模式系统地研究了现有含氯氟烃气体(CFCs)及其可能代用品的辐射强迫、比地面增温效应和全球增温潜能(GWP)。结果发现:大多数提议的代用品的GWP值明显小于现有的CFCs。这主要归因于:(1)它们所产生的辐射强迫和比地面增温效应较小,一般只有CFCs的50%—60%;(2)其大气寿命比CFCs短得多。

关键词: 含氯氟烃; 温室效应; 全球增温潜能。

一、引 言

含氯氟烃(CFCs)的大量使用,除了可能破坏大气臭氧层从而导致严重的生态环境后果外,另一个值得注意的问题是它们的温室气候效应。由于这类气体在8—14 μ m的大气窗区具有很强的吸收带,因此这一光谱区大气吸收特性的改变将对地气系统向外空的辐射冷却产生决定性的影响。这类气体在大气中的化学寿命很长(例如CFC12为120年,而CFC115更高达400年),所以有足够的时间允许它们在大气中累积起来,对地球辐射平衡和气候产生持续的影响。

目前提议的CFCs代用品(HFCs和HCFCs),在化学组成上仍然主要由碳、氟、氯等元素构成,其光学特性完全类似于CFCs,它们仍然在大气窗区具有重要的吸收带。因此,研究它们的温室气候效应并与CFCs进行比较是必要的。

二、模式与光谱资料

1. 理论模式

本文所用模式是作者先期设计的现代一维辐射-对流模式(RCM)^[1]。这一模式对传统的辐射对流模式作了重要改进,包括使用更为精确和有效的辐射计算模式——透过率函数的指数和拟合(ESFT)模式^[2,3],引入雪冰反照率/地面温度反馈以及用时间步进(以下记为TM)和牛顿-雷弗逊(以下记为NR)联合迭代寻求辐射-对流平衡温度廓线和地面温度等,这些改进对目前的研究是必要的。

1991年2月11日收到,4月29日收到修改稿。

* 国家环境保护局和国家自然科学基金资助项目。

这一模式的其它特征是：采用固定相对湿度的方法计入水汽反馈；用临界直减率 Γ_c

($6.5^\circ\text{C}/\text{km}$)作为对流调整判据，而地面温度收敛判据则取为 0.001°C 。虽然模式本身可以包括多层云，但本文采用单层有效云，置于 $4.25-5.50\text{ km}$ 处。云量和光学厚度分别取为 4.95 和 9.3 。对热辐射，云作为黑体处理；对太阳辐射，云滴散射的不对称因子取为 0.845 ，单次散射反照率随波长而变，从紫外的 0.99 变到近红外的 0.66 。此外，模式按压力不等间隔地将大气分为 20 层。大气均匀混合气体 CO_2 、 CH_4 和 N_2O 的浓度分别为 354 ppmV 、 1.72 ppmV 和 310 ppbV ， O_3 柱含量取为 0.34 cm ，太阳常数取为 $1365\text{ W}/\text{m}^2$ ，在这些条件下，模式得到地面温度、地面和行星反照率分别为 288.15 K 、 0.102 和 0.316 的一种参照气候，相当好地表征了全球目前的平均气候状况。

图1给出了本文所用RCM的流程图。其中实线部分表示主要的计算过程，虚线部分则表示所计算的物理量。模式首先从指定大气吸收气体的

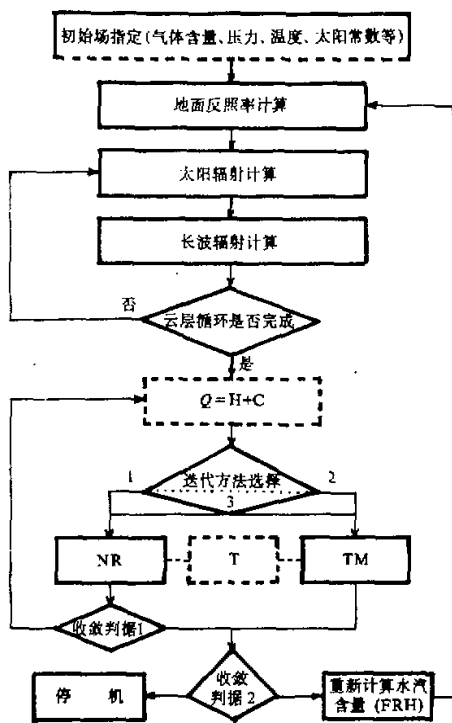


图1 模式流程图

的含量、大气压力、温度以及太阳常数等初始场开始，然后根据地面温度计算全球平均的地表反照率。在太阳辐射和热辐射计算中，有一个云层循环过程。其中，首先计算晴空条件下各层的辐射通量，然后计算云天大气的辐射通量，最后以云量加权平均求得长波辐射通量和净加热率 $Q = H + C$ ，这里 H 和 C 分别是太阳辐射加热率和长波辐射冷却率。值得注意的是：在长波通量 F_L 和冷却率 C 的计算中，如果平衡温度廓线的寻求采用 TM 方法，则可直接由透过率函数计算它们；但如果采用 NR 或 NR 与 TM 联合迭代方法，则必须首先完成长波通量和冷却率的柯蒂斯矩阵^[4]的计算。

在寻求平衡温度廓线 T 的过程中，为了增加模式的灵活性，有三种方法可供选择：(1) NR ；(2) TM ；(3) $\text{TM} + \text{NR}$ 。收敛判据1只用于 NR 迭代。由于完成 NR 迭代后，对流层顶和大气顶的净辐射通量会自动满足要求（等于零），故在判据1中只需指定地面温度的收敛标准即可。如果判据不满足，则由柯氏矩阵和新的温度廓线重新计算冷却率 C ，并在固定太阳辐射加热率的情况下，直接得到净加热率 Q 。重复这一过程直到满足判据1。收敛判据2，由于可能涉及到 TM 迭代，所以除了要求当前迭代所得的地面温度与上一次迭代所得结果之差小于某一指定值（本文取 0.001°C ）外，还必须要求大气顶的净辐射通量小于某一给定值（比如， $0.01\text{ W}/\text{m}^2$ ），以满足地气

系统辐射平衡的要求. 如果判据2得到满足, 则整个迭代过程即可结束, 并得到最后的辐射-对流平衡温度廓线和地面温度. 否则, 以迭代所得的温度廓线 T , 在相对湿度固定不变的条件下, 重新计算水汽绝对含量(以计入水汽反馈过程), 然后返回到地表平均反照率的计算, 开始下一次迭代.

2. 光谱资料

计算中所用的光谱资料, 包括长波光谱区间的划分和各区间有贡献的吸收气体的吸收带强, 列于表1. 考虑到普朗克函数随波长的变化特征以及便于处理不同气体吸收带的重迭, 整个长波光谱($0 - 2380 \text{ cm}^{-1}$)划分为21个区间, 为了便于比较, 表中同时列出了 H_2O , CO_2 , O_3 , N_2O 和 CH_4 的有关数据. 由表1可见: CFCs及其可能代用品的吸收带大都集中在 $8 - 14 \mu\text{m}$ 的大气窗区, 相互之间以及与 H_2O , O_3 , N_2O 和 CH_4 的吸收带之间大都重迭在一起.

计算中, 对 H_2O , CO_2 , O_3 , N_2O 和 CH_4 的长波辐射吸收, 采用ESFT模式; 对CFCs, HFCs和HCFCs, 由于缺乏可用的谱线资料, 无法求得ESFT模式中的有关参数, 因此本文使用各有关区间的平均吸收系数. CFCs的吸收带, 虽然都比较强, 但由于目前它们在大气中的含量尚低(不足1 ppbV), 故其辐射强迫与浓度的关系曲线处于线性区. 与使用较高分辨率吸收系数的计算结果的比较表明, 采用上述区间平均吸收系数的处理方法所带来的误差不大于目前有关它们的吸收带强测量结果本身的误差.

三、全球增温潜能

存在几种不同的方法来评价大气温室气体含量增加所产生的温室效应的相对重要性.

1. 辐射强迫

辐射强迫定义为温室气体浓度变化所引起的模式对流层顶的净辐射通量的变化. 之所以选取对流层顶而不是地面净辐射通量的变化, 是因为地表、行星边界层和对流层自由大气通过各种尺度的运动, 紧密地耦合在一起. 在全球平均的意义上, 应当把它们作为一个单一的热力学系统来处理.

表2列出了由本文模式所计算的CFCs及其可能代用品在大气中的浓度变化1 ppbV($0 \rightarrow 1 \text{ ppbV}$)时所产生的辐射强迫. 表中的‘不计入吸收带重迭效应’系指不考虑这些气体与 H_2O , CO_2 , O_3 , CH_4 和 N_2O 等的吸收带的重迭. 从表中第三栏和第四栏的比较可以清楚地看出吸收带重迭对辐射强迫的影响. 不计入实际存在的这种吸收带重迭效应, 一般将使辐射强迫的计算结果偏高20%—30%, 视互相重迭的光谱区间的位置、吸收带的强度以及气体的浓度等因子的不同而不同. 文献[1]对此作了比较详细的讨论. 表中第五、六栏列出了Fisher等人^[10]的结果. 可以看到本文结果大都在AER和杜邦的结果之间, 即一般小于AER而大于杜邦. 造成不同模式之间结果差异的可能原因是: 所用光谱资料的不同、长波光谱区间划分的不同以及处理吸收带重迭的方法的不同等等. 为了便于比较, 表中最后一行列出了大气 CO_2 浓度加倍时所产生的辐射

表2 辐射强迫 (W/m^2)

气体	分子式	本研究		Fisher 等人		$R_f^i / R_f^{CO_2}$
		不计入吸收带 重迭效应	计入吸收带 重迭效应	AER *	杜邦 **	
CFC11	CCl_3F	0.218	0.189	0.175	0.133	15.496
CFC12	CCl_2F_2	0.266	0.227	0.248	0.158	18.908
CFC113	CCl_2FCClF_2	0.268	0.219	0.223	0.163	19.051
CFC114	$CClF_2CClF_2$	0.279	0.234	0.258	0.181	19.833
CFC115	$CClF_2CF_3$	0.264	0.183	0.204	0.164	18.766
HCFC22	$CHClF_2$	0.177	0.141	0.151	0.107	12.582
HCFC123	CF_3CHCl_2	0.186	0.127	0.140	0.092	13.222
HCFC124	CF_3CHClF	0.250	0.166	0.153	0.108	17.771
HFC125	CF_3CHF_2	0.219	0.140	0.189	0.119	15.567
HFC134a	CF_3CH_2F	0.189	0.122	0.135	0.095	13.435
HCFC141b	CCl_2FCH_3	0.157	0.121	0.109	0.076	11.160
HCFC142b	$CClF_2CH_3$	0.183	0.119	0.144	0.101	13.008
HFC143a	CF_3CH_3	0.168	0.095	0.111	0.087	11.942
HFC152a	CHF_2CH_3	0.104	0.083	0.092	0.059	7.393
四氯化碳	CCl_4	0.124	0.096	0.080	0.063	8.814
三氯乙烷	CH_3CCl_3	0.114	0.067	0.038	0.033	8.104
二氧化碳加倍	$2 \times CO_2$	4.98	4.22	4.41	3.87	/

* AER: Atmospheric and Environmental Research, Inc.

** 杜邦: Du Pont

强迫的有关结果^[1,10]。表2中最后一栏的比值 $R_f^i / R_f^{CO_2}$ 指的是以分子为单位, 每个 CFCs (或 HFCs, HCFCs) 分子所产生的辐射强迫与单个 CO_2 分子所产生辐射强迫的比较。可以看出, 在分子基础上, CFCs 及其代用品的辐射强迫及由此所带来的温室效应远远大于 CO_2 , 一般要比 CO_2 大 1 万倍以上。

使用辐射强迫来衡量大气温室气体温室效应相对重要性的好处是: 我们可以以比确定气候变化本身高得多的精度来确定它。

2. 地面温度的变化

评价大气温室气体浓度增加诱导的温室气候效应相对大小的另一种方法是比较它们所引起地面温度变化。表3给出了这样一种比较。在本文的研究中, 所谓‘有反馈’包括了水汽/温度反馈、雪冰反照率/温度反馈, 并在模式中固定云的温度不变 (FCT)。从表中的第二栏到第四栏我们可以看到: 当 CFCs 及其可能的代用品的浓度从零增加到 1ppbV 时, 地面温度的变化是强烈地依赖于模式的, 特别是它与模式中对云的处理方法以及模式中所包括的各种物理、化学反馈过程有直接关系。根据模式所计算的 CO_2 加倍所引起的地面增温 (表3中最后一行) 将结果进行归一化处理, 得到表中最后三栏的结果, 不同模式之间显示出较好的一致性, 其中所用的归一化公式为^[10]

表 3 地面温度的变化

气体	比地面增温 dTs (K/ppbV)				归一化的增温 (K/ppbV)		
	本研究		Fisher 等人		本研究	Fisher 等人	
	无反馈	有反馈	AER	杜邦		AER	杜邦
CFC11	0.0704	0.221	0.135	0.084	0.107	0.088	0.102
CFC12	0.0853	0.268	0.202	0.102	0.130	0.131	0.124
CFC113	0.0831	0.262	0.174	0.103	0.127	0.113	0.125
CFC114	0.0895	0.283	0.208	0.115	0.137	0.135	0.139
CFC115	0.0687	0.217	0.170	0.107	0.105	0.110	0.130
HCFC22	0.0532	0.168	0.124	0.070	0.081	0.081	0.084
HCFC123	0.0476	0.151	0.111	0.059	0.073	0.071	0.072
HCFC124	0.0625	0.197	0.126	0.070	0.095	0.082	0.084
HFC125	0.0530	0.168	0.160	0.078	0.081	0.104	0.094
HFC134a	0.0458	0.146	0.114	0.061	0.070	0.074	0.074
HCFC141b	0.0440	0.139	0.086	0.048	0.067	0.056	0.059
HCFC142b	0.0444	0.141	0.120	0.066	0.068	0.078	0.080
HFC143a	0.0354	0.113	0.092	0.054	0.054	0.060	0.066
HFC152a	0.0306	0.098	0.076	0.038	0.047	0.049	0.046
CCl ₄	0.0352	0.111	0.062	0.040	0.054	0.040	0.048
CH ₃ CCl ₃	0.0238	0.076	0.027	0.020	0.041	0.018	0.025
2×CO ₂	1.31	3.75	3.08	1.651			

$$\Delta T_{s,i} = \Delta T_{s,i} \times 2K / \Delta T_{s,CO_2}$$

式中, $\Delta T_{s,i}$ 为第 i 种气体所产生的地面增暖. 仔细分析表 1—表 3, 我们可以看到: 虽然平均而言, HFCs 和 HCFCs 的总的吸收带强一般不小于 CFCs 的吸收带强, 但它们所产生的辐射强迫和地面温度变化, 一般却只有 CFCs 的 50%—60%. 这主要是由于它们的吸收带处在红外光谱区的不同位置, 特别是若干种 HFCs 和 HCFCs (例如, HCFC123, HCFC124, HFC125, HFC134a, HCFC142b, HFC152a 等) 的最强的吸收带与 1200—1350 cm^{-1} 的 N_2O 和 CH_4 吸收带重叠在一起所造成的.

3. 全球增温潜能

以上两种度量大气微量气体温室效应强弱的方法都建立在大气中温室气体浓度变化的基础之上, 而不直接涉及某种气体向大气中的释放量. 从制定方针、政策的观点来说, 估价这类气体的进一步释放所可能产生的影响显得更为重要. 我们应当寻求一种度量方法, 它可以把对单个分子的温室强度的计算与对分子的大气寿命的估计结合起来, 同时它又能将该种气体在大气中所引起的化学变化所带来的间接温室效应包括进去. 目前, 这样一种度量指数的寻求仍处于初期发展阶段. 受到臭氧消耗潜能概念启发, 提出了全球增温潜能的概念, 但目前尚无统一的定义和表达式. 对于 CFCs 及其可能的代用品, 为了与 Fisher 等人的结果进行比较, 本文采用他们的定义:

$$GWP = \frac{I_{f,i} / E_{r,i}}{I_{f,CFC11} / E_{r,CFC11}} \quad (1)$$

式中 $I_{f,i}$ 表示稳态计算所得的气体成分 i 的红外辐射强迫, $E_{r,i}$ 为 i 的释放速率. 由于计算所得的某一给定释放量的红外强迫正比于地面温度变化 dT_s 和大气含量的乘积, 大气含量又正比于气体寿命 Lt 乘释放率与分子量 M 之比, 所以可得 GWP 的另一个等效定义如下:

$$GWP = \frac{dT_{s,i} \cdot Lt_i / M_i}{dT_{s,CFC11} \cdot L_{r,CFC11} / M_{CFC11}} \quad (2)$$

由表 3 中的地面温度变化和方程 (2) 所计算的 CFCs 及其代用品的 GWP 值, 连同计算中所用的气体寿命一并列于表 4. 从表中可以看到, 除 CCl_4 和 CH_3CCl_3 外, 本文所得的 GWP 一般均小于 Fisher 等人, 相对而言更接近杜邦的结果. 不同模式之间的结果的这种不完全一致主要反映了所用辐射模式(包括光谱区间的划分、重迭带的处理等)的不同. 从表中可以看到的一个共同特征是: HFCs 和 HCFCs 的全球增温潜能明显地小于 CFCs, 从小几倍到小一个数量级以上. 这除了上节所给出的它们的比地面增温较小外, 主要归因于它们的大气寿命比 CFCs 短得多. 事实上, 由于 HFCs 和 HCFCs 分子中含有 H, 在大气低层它们就可以与 OH 基发生反应而被破坏, 而 CFCs 的被破坏只有在平流层上部通过光解离才可发生. 较短的大气寿命限制了它们在大气

表4 全球增温潜能

气体	寿命 (年)	GWP		
		本研究	Fisher 等人	
			AER	杜邦
CFC11	60.0	1.0	1.0	1.0
CFC12	120.0	2.8	3.4	2.8
CFC113	90.0	1.3	1.4	1.4
CFC114	200.0	3.4	4.1	3.7
CFC115	400.0	5.8	7.5	7.6
HCFC22	15.3	0.27	0.37	0.34
HCFC123	1.6	0.016	0.020	0.017
HCFC124	6.6	0.098	0.10	0.092
HFC125	28.1	0.40	0.65	0.51
HFC134a	15.5	0.23	0.29	0.25
HCFC141b	7.8	0.096	0.097	0.087
HCFC142b	19.1	0.28	0.39	0.34
HFC143a	41.0	0.56	0.76	0.72
HFC152a	1.7	0.026	0.033	0.026
CCl_4	50.0	0.37	0.34	0.35
CH_3CCl_3	6.3	0.037	0.022	0.026

中的浓度累积, 从而产生小得多的全球增温潜能。

四、结语与讨论

本文比较详细地讨论了 CFCs 及其可能代用品的辐射强迫、比地面温室效应和全球增温潜能, 发现提议中的代用品的全球增温潜能明显小于绝大部分现有的 CFCs。但这并不意味着人类可以无限制地使用这类物质。值得注意的是: HFC143a, HFC125, HCFC142b 等的全球增温潜能只不过是 CFC11 的 $1/2 - 1/3$, 其使用更应慎重。

这类计算中的不确定性的改进, 除了气候模式的改进之外, 还须要提高所用光谱资料的精度, 包括谱带强度、光谱分辨率以及吸收系数的压力、温度依赖关系等。

参 考 文 献

- [1] 石广玉, 1991, 大气微量气体的辐射强迫与温室气候效应, 中国科学(B), 第7期, 776—784.
- [2] Shi, G. Y., 1984a, The cooling rate due to $9.6\mu\text{m}$ ozone band — A new approximation. *Scientia Sinica (B)*, (4), 947—957.
- [3] Shi, G. Y., 1984b, Effect of atmospheric overlapping bands and their treatment on the calculation of thermal radiation. *Advances in Atmos. Sci.*, 1, 246—255.
- [4] Rodgers, C. D. and C. D. Walshaw, 1966, The computation of infrared cooling rate in planetary atmosphere. *Quart. J. Roy. Meteor. Soc.*, 92, 67—92.
- [5] Shi, G. Y., 1981, An accurate calculation and representation of the infrared transmission function of the atmospheric constituents. Ph D. thesis, Dept. of Sci., Tohoku University of Japan, 191.
- [6] Rothman, L. S. et al., 1986, The HITRAN Database: 1986 edition. *Appl. Opt.*, 26, 4058—4097.
- [7] Varanasi, P. and S. Chudamani, 1988, Infrared intensity of some chlorofluorocarbons capable of perturbing the global climate. *J. Geophys. Res.*, 93, 1666—1668.
- [8] Rogers, J. D. and R. D. Stephens, 1988, Absolute infrared intensities for F113 and F114 and an assessment of their greenhouse warming potential relative to other chlorofluorocarbons. *J. Geophys. Res.*, 93, 2423—2428.
- [9] UNEP/WMO, AFEAS Report, 1989, Scientific Assessment of Stratospheric Ozone. Appendix.
- [10] Fisher, D. A. et al., 1990, Model calculations of the relative effects of CFCs and their replacements on global warming. *Nature*, 344, 513—516.

Global Warming Potential Due to CFCs and Their Substitutes

Shi Guangyu

(Institute of Atmospheric Physics, Chinese Academy of Sciences Beijing 100029)

Abstract

The radiative forcing, Specific surface warming and global warming potential (GWP) due to the chlorofluorocarbons and their possible substitutes have been examined in detail by using an one-dimensional radiative-convective model. The results show that the GWP values for most of the proposed substitutes to the CFCs are considerably smaller than those for the CFCs, Which are resulted from (1) the radiative forcing and specific surface warming due to the substitutes are less than the CFCs, in general, by 50%—60%; and (2) the atmospheric life time of the substitutes is much shorter.

Key Words: Chlorofluorocarbons; Greenhouse effect; Global warming potential.