

海盐氯循环对输送污染物致酸的缓冲作用

姚小红* 黄美元 高会旺 郝吉明*

(中国科学院大气物理研究所, 北京 100029)

摘要 着重研究海盐氯循环对输送污染物致酸的缓冲作用, 通过对全球低污染点酸雨资料分析, 初步结论是: 海盐氯循环使经过海洋上空输送的致酸大气污染物转化为中性盐, 这一机制缓冲了经过海洋上空输送的致酸前体物的酸性, 使受体点降水中出现氯亏损, 硫富集, 并伴随有降水中氯亏损和 H^+ 离子浓度的负相关。在高氯亏损降水样品中, 降水 pH 值一般大于 5.0。硫同位素动力学分析表明, 当降水 pH 值大于 5.6 氯亏损时, 污染物在海洋上空输送过程中和海盐发生非均相反应的速率与其发生均相反应的速率接近。但这一机制仅适用沿海地区。

关键词 氯 海盐 酸雨

1 前言

低污染地区酸雨的重要成因是源于远距离大气污染物的输送。但大多数输送模式未考虑海盐气溶胶和输送污染物的化学反应, 这使得模式结果过高地估计了外来源的致酸作用。Mulvaney^[1]研究发现污染物在海上输送过程中和海盐气溶胶反应, 它使海盐气溶胶发生分馏, 产生气态氯化氢^[2]。由于 HCl 的沉降速率是细粒子的 2 倍、 SO_2 的 4 倍, 这一过程极大缓冲输送污染物的酸性^[3]。但由于潮湿海盐气溶胶表面化学反应模式不确定性, 如何在输送模式中引入这一过程是一个有待解决的问题^[4-6]。尽管从 1969 年起至今有大量文献报道海盐气溶胶中氯亏损, 但还没有文献详细报道这一过程与酸雨的关系。其原因有三条, 一是缺乏有说服力的数据, 二是不能区分海盐氯循环致酸的二重性, 三是忽视氯循环的适用范围。本文是从两者关系出发, 着重探讨海盐氯循环对酸雨的缓冲作用。

2 海盐氯循环对输送污染物的缓冲作用机制

2.1 定义

$$R_{\text{样品}} = \frac{[Na_{\text{样品}}]}{[Cl_{\text{样品}}]}, \quad R_{\text{海洋}} = \frac{[Na_{\text{海洋}}]}{[Cl_{\text{海洋}}]},$$

其中, $[Na_{\text{样品}}]$: 样品中 Na 离子摩尔浓度, $[Cl_{\text{样品}}]$: 样品中 Cl 离子摩尔浓度;

$[Na_{\text{海洋}}]$: 海水中 Na 离子摩尔浓度, $[Cl_{\text{海洋}}]$: 海水中 Cl 离子摩尔浓度。

1996-12-10 收到, 1997-09-12 收到修改稿

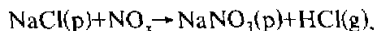
* 现在工作单位: 清华大学环境工程系

$$ECI = [Cl]_{\text{样品}} - \frac{[Na]_{\text{样品}}}{R_{\text{海洋}}}$$

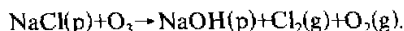
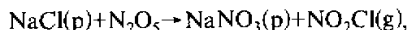
其中, ECI: 样品中非海洋氯浓度。

非海洋钙、非海洋硫计算方法同非海洋氯, 文中分别用 ECa、 ESO_4^{2-} 表示。

2.2 氯亏损成因分析



潮湿 NaCl 表面还会发生以下非均相反应:



以上是大气污染物和海盐气溶胶的反应方程, 这些反应可以使大气污染物转变为中性盐。对于一个沿海区域受体点其氯亏损机制如图 1 所示。

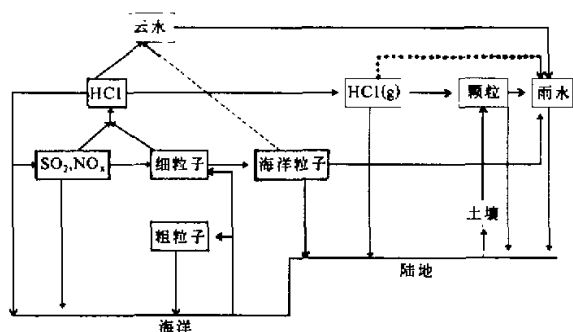


图1 沿海区域降水中氯亏损机制

从图1可以看到, 输送污染物和海盐反应产生气态氯化物, 由于 SO_2 、HCl、硫酸盐气溶胶三种污染物沉降速率差别较大, 使受体点通过云中、云下过程洗脱大气污染物的降水中发生氯亏损、硫富集。当这种潮湿气溶胶表面反应速率达到 $5\% h^{-1} \sim 10\% h^{-1}$ 时, 污染物在海洋上空长距离输送过程中绝大部分转化为中性

盐。由于氯循环致酸双重性, 要找到有说服力的数据来定量、半定量验证这个过程是困难的, 因此在沿海区域降水中只有较高的非海盐硫、硝酸根 (存在人为排放致酸前提物致酸), 并且同时存在氯亏损 (致酸前提物致酸以外来输送为主), 以及高浓度的海盐离子的样品 (只有降水中 Na^+ / Ca^{2+} 比大于 1.0, 或氯离子浓度远大于硫酸根, 硝酸根时, 才可忽略人为排放气溶胶的影响) 才能用于此机理影响分析。

2.3 非均相速率计算

大气中硫稳定同位素丰度用 $\delta^{34}S$ 表示:

$$\delta^{34}S(\text{‰}) = (R_{\text{样品}} - R_{\text{标准}}) / R_{\text{标准}} \times 1000,$$

上式中, $\delta^{34}S$ 表示样品中 ^{34}S 的同位素丰度, $R_{\text{样品}}$ 表示样品中 ^{34}S 和 ^{32}S 的比, $R_{\text{标准}}$ 表示标准样中 ^{34}S 和 ^{32}S 的比。考虑大气中 SO_2 氧化通过均相和非均相过程, 云中和云下洗脱的硫化物主要包括 SO_2 和气溶胶中硫酸盐, 则可以有以下方程:

$$(^{32}K_{\text{hom}} + ^{32}K_{\text{het}})[^{32}SO_2] = ^{32}K_{\text{aero}}[^{32}SO_4]$$

$$(^{34}K_{\text{hom}} + ^{34}K_{\text{het}})[^{34}\text{SO}_2] = ^{34}K_{\text{aero}}[^{34}\text{SO}_4]$$

上式中, K_{hom} 、 K_{het} 分别为大气中 SO_2 均相和非均相反应速度, K_{aero} 、 $K_{\text{in-cloud}}$ 为洗脱速率, 其中 $^{32}K_{\text{aero}} = ^{34}K_{\text{aero}}$, $[\text{SO}_4]$ 、 $[\text{SO}_2]$ 为质量浓度。

假设在降水短时间尺度内, 大气中气溶胶和 SO_2 处于稳态, 则有以下方程:

$$^{32}F_{\text{precip}} = ^{32}K_{\text{aero}}[^{32}\text{SO}_4] + ^{32}K_{\text{in-cloud}}[^{32}\text{SO}_2]$$

$$^{34}F_{\text{precip}} = ^{34}K_{\text{aero}}[^{34}\text{SO}_4] + ^{34}K_{\text{in-cloud}}[^{34}\text{SO}_2]$$

$$A \equiv ^{32}K_{\text{hom}} / ^{32}K_{\text{het}}$$

上式中, $^{32}F_{\text{precip}}$ 为 ^{32}S 的沉降速率, $^{34}F_{\text{precip}}$ 为 ^{34}S 的沉降速率。

$$\Delta^{34}S_{\text{a-g}} = (1 + \delta^{34}S_{\text{g}} / 1000) \left(\frac{\alpha_{\text{hom}} + \alpha_{\text{het}} \cdot A}{1 + A} - 1 \right)$$

式中 α_{hom} 为均相分馏比, $\alpha_{\text{hom}} = 0.991$ (25°C), α_{het} 为非均相分馏比, $\alpha_{\text{het}} = 1.0165$ (25°C), $\Delta^{34}S_{\text{a-g}}$ 为气溶胶和 SO_2 同位素丰度差。

对低污染地区忽略云下洗脱, 云中洗脱过程的同位素分馏有 $\Delta^{34}S_{\text{a-g}} = \Delta^{34}S_{\text{w-g}}$, 式中 $\Delta^{34}S_{\text{w-g}}$ 为降水与气态 SO_2 的 ^{34}S 同位素丰度差。

3 实例分析

具有明显外来输送特点的酸化降水一般分布在以下几个地区: 东亚: 主要因为其强西风带, 在冬季仍有可能出现强海气交换; 热带地区: 有强海气交换; 全球沿海地区: 夏季。在沿海地区的其他时段也同时存在氯亏损过程, 但因多因子作用, 很难将氯亏损过程分离出来。

表 1 是加拿大谢尔比海岸降水特性^[7], 从表 1 中可以看出, 降水中 $\text{Na}^+ / \text{Cl}^-$ 均大于 0.54 (海盐质量浓度比), pH 值 (除高硫酸根样品) 均大于 5.6, 降水中 $\text{Na}^+ / \text{Ca}^{2+}$ 大于 6, 表明海洋源占优势, $\text{SO}_4^{2-} / \text{NO}_3^-$ 比大于 5.0, 说明主要是硫化物致酸, 根据北美资料上风向 $\Delta^{34}\text{S} = 3.8\text{‰}$ ^[7], 代入方程估算非均相速率。从非均相速率比较分析, 低 pH 值降水中非均相速率仅为均相的 0.37, pH 值 > 5.0 时非均相速率和均相速率接近。可以从二个方面解释以上关联性。其一, 非均相速率加快, 即 SO_2 转化为硫酸盐速率加快, 由于局地云中云下洗脱 SO_2 的量远大于洗脱硫酸盐的量, 因此快速非均相反应的降水硫酸盐浓度非常低, 而 pH 值高。其二, 非均相反应形成硫酸盐气溶

表 1 加拿大谢尔比降水离子成分

10^{-6}

日期	pH 值	K^+	Na^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Cl^-	NO_3^-	SO_4^{2-}	$\text{Na}^+ / \text{Cl}^-$	$\text{K}_{\text{a}} / \text{K}_{\text{h}}$	$\delta^{34}\text{S}$
1983-09-17	5.61	0.20	5.36	0.05	0.36	7.49	0.25	2.45	0.72	0.77	5.9
1983-09-22	5.82	0.32	2.78	0.05	0.15	3.90	0.25	1.62	0.71	1.0	7.6
1984-12-06	6.09	0.35	7.75	0.25	1.04	11.5	0.25	2.34	0.92	1.0	7.8
1984-12-19	5.75	0.29	5.16	0.21	0.80	9.81	0.25	2.74	0.57	1.5	10.1
1983-08-22	3.56	0.88	1.21	0.21	0.06	1.56	3.05	15.0	0.78	0.37	1.7

胶, 均相反应形成硫酸气溶胶, 可以认为气溶胶酸性差异是降水 pH 值差异另一原因。

表 2 是加拿大谢尔比^[7]夏季降水离子成分比较分析, 从表 2 可见, 非均相反应速率大小是低 ($\text{SO}_4^{2-} + \text{NO}_3^-$) 浓度降水 pH 值低的重要原因。进一步氯平衡分析发现, 快速非均相反应伴随降水氯亏损, 反之相反。从表 1、表 2 离子成分分析还可以发现, 夏季降水中硝酸根高于其他季节。由于 NO_x 的均相反应速率是 SO_2 的 5~10 倍, 尽管 $K_{\text{非}} / K_{\text{均}}$ 的相对值差异较小, 但反应速度绝对量可达 $10\% / \text{h}^{-1}$ 左右, 有利于 NO_x 转化为硝酸盐, 这可能是降水中硝酸根浓度较高, 但 pH 值较小的原因。

表 2 加拿大谢尔比夏季降水离子成分比较分析

 10^{-6}

日期	pH 值	K^+	Na^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Cl^-	NO_3^-	SO_4^{2-}	$\text{Na}^+ / \text{Cl}^-$	$K_{\text{非}} / K_{\text{均}}$	$\delta^{18}\text{S}$
1984-08-08	3.89	0.10	0.56	0.18	0.06	0.88	3.92	3.38	0.64	0.81	6.2
1985-07-11	3.66	0.05	0.41	0.05	0.05	0.73	1.39	3.65	0.56	0.52	3.6
1985-07-26	3.79	0.06	0.26	0.13	0.05	0.54	1.25	2.88	0.48	0.49	3.4
1985-06-27	4.16	0.19	2.04	0.19	0.32	3.06	3.95	1.15	0.67	0.78	6.0

表 3 是我国厦门湖里降水离子特性, 从表可见, 降水具有明显的海洋特性, 降水中 $\text{Na}^+ / \text{Cl}^-$ 大于 0.86 时其 pH 值一般大于 5.0。(7 月 11 日降水中 $\text{Na}^+ / \text{Cl}^-$ 比大于 1.0, 由于人为排放气溶胶的影响较大, 因此 $\text{Na}^+ / \text{Cl}^-$ 小于 0.86。这也是许多沿海降水数据不能用于研究海盐氯循环的原因) 模式^[8]计算表明夏季厦门地区 80% 硫沉降来源外部输送, 因此海盐和输送污染物反应产生氯挥发可能是降水 pH 值 > 5.0 的原因之一。

表 3 厦门湖里降水离子成分

 $\mu\text{eq} / \text{L}$

日期	pH 值	K^+	Na^+	NH_4^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Cl^-	NO_3^-	SO_4^{2-}	$\text{Na}^+ / \text{Cl}^-$
1994-07-11	4.99	1.0	10.9	10.5	29.0	7.1	35.3	4.7	20.4	0.3
1994-07-12	5.06	0.5	47.4	7.8	4.5	9.9	52.7	5.0	24.3	1.1
1994-07-13	5.44	4.8	110.9	10.5	18.0	18.2	108.6	7.3	28.7	1.0
1994-08-04	5.93	2.8	45.7	24.4	12.5	8.6	51.9	7.7	26.8	0.9
1994-08-05	5.49	1.7	32.6	6.7	5.0	7.2	37.2	3.9	17.3	0.9

表 4 是闽南地区 1994 年 7 月份沿海各监测点降水离子组成 (表中 Σ^+ 、 Σ^- 分别为阳、阴离子和)。和厦门降水相似, 海盐离子 Na^+ 、 Cl^- 占近 40% 以上比例。 $\text{Na}^+ / \text{Cl}^-$ 大于 0.86, 即过量氯为负值的降水 pH 值均大于 5.0, 反之相反。其相对酸度 $2\text{H}^+ / (\text{SO}_4^{2-} + \text{NO}_3^-)$ 小于 0.4。在高浓度非海洋硫降水中相对酸度在 0.1 左右, 表明硫化物主要是中性盐。

表 4 闽南地区 1994 年 7 月份沿海各监测点降水离子组成

 $\mu\text{eq} / \text{L}$

地点	pH 值	ECI^-	ESO_4^{2-}	ECa^{2+}	Cl^- / Σ^-	Na^+ / Σ^+	$2\text{H}^+ / (\text{SO}_4^{2-} + \text{NO}_3^-)$
惠安	5.17	-16.4	22.1	33.2	0.52	0.45	0.38
同安 (1993)	5.64	-20.2	54.1	41.6	0.43	0.48	0.08
同安 (1994)	4.32	16.0	45.5	18.4	0.41	0.39	1.6
杏林	5.06	-21.0	80.0	51.5	0.40	0.48	0.14
东山	5.01	-13.0	36.2	27.0	0.32	0.54	0.02
湖里	4.87	5.8	23.4	9.1	0.41	0.38	0.82

表5是日本新潟市学校降水离子比^[9],表中过量氯一般为负,氢离子浓度较小。大量的氯亏损是4~6月降水pH值>5.0的原因。冬季降水中有氯亏损,以1月份量最大,表明有经过海洋上空输送的外来源,但降水中H⁺离子浓度和相对酸度高于其他季节,可能的原因有二个方面,一是冬季相对湿度小、不利于非均相反应;二是局地SO₂和海盐反应的负效应(局地SO₂和海盐反应可以使降水中氯富集^[10])。表6是日本静冈市北安东降水离子比,结果非常明确,9~10月降水过量氯为负,pH值大于5.0,其余规律相反,这是氯循环缓冲作用所致。

表5 新潟市学校降水离子结构 (37.54°N, 139.02°E) μeq/L

月份	H ⁺	ECL	ESO ₄	ECa	Cl ⁻ /Σ ⁻	Na ⁺ /Σ ⁺	SO ₄ ²⁻ /NO ₃ ⁻	2H ⁺ / (SO ₄ ²⁻ +NO ₃ ⁻)
4	1.41	-107.6	55.0	44.9	0.4	0.5	3.0	0.0
5	5.03	-213.2	72.6	35.1	0.5	0.7	2.7	0.1
6	6.83	-76.12	23.0	16.7	0.3	0.5	1.4	0.3
7	15.84	4.29	33.6	5.28	0.3	0.3	2.5	0.6
8	15.05	-20.8	57.1	40.7	0.3	0.4	1.5	0.3
9	11.34	-13.4	39.1	12.8	0.4	0.4	3.3	0.4
10	10.75	-36.4	38.6	13.6	0.6	0.7	4.1	0.3
11	20.00	23.8	38.6	16.7	0.7	0.6	5.2	0.3
12	25.15	-33.2	73.3	14.6	0.5	0.7	5.5	0.4
1	28.6	-74.4	37.0	13.0	0.7	0.8	4.6	0.5
2	39.13	-3.23	91.5	21.3	0.7	0.6	4.8	0.5
3	35.62	16.2	111.9	127.8	0.3	0.3	1.0	0.3

表6 静冈市北安东降水离子结构 (35.00°N, 135.58°E) μeq/L

月份	H ⁺	ECL	ESO ₄	ECa	Na ⁺ /Σ ⁺	Cl ⁻ /Σ ⁻	SO ₄ ²⁻ /NO ₃ ⁻	2H ⁺ / (SO ₄ ²⁻ +NO ₃ ⁻)
4	28.2	29.9	21.5	34.5	0.3	0.7	2.3	2.0
5	39.8	147.6	27.0	116.5	0.2	0.8	1.8	1.7
6	20.4	44.4	29.4	64.8	0.3	0.7	1.8	0.8
7	34.7	25.0	24.5	46.2	0.3	0.6	2.3	1.7
8	17.4	102.5	18.4	93.9	0.3	0.8	1.5	0.8
9	2.6	-17.3	5.0	14.2	0.7	0.8	3.1	0.3
10	8.1	-19.4	2.7	15.4	0.6	0.7	1.8	1.0
11	19.1	33.2	10.4	50.8	0.4	0.8	1.5	1.2
12	46.7	32.0	27.7	39.3	0.4	0.6	1.3	1.6
1	20.3	21.5	18.5	41.5	0.4	0.6	0.9	0.8
2	15.3	11.1	16.1	30.6	0.6	0.7	4.1	1.0
3	33.9	48.5	25.6	47.2	0.3	0.6	1.3	1.3

4 结果和讨论

需要强调指出,以上反应和氯平衡分析仅适用于低污染沿海地区(根据我国厦门沿海气溶胶观测结果,低污染通常要求气溶胶浓度小于150μg/m³),而且讨论氯平衡通常要求降水中Na⁺/Ca²⁺比大于1.0、或氯离子浓度远大于硫酸根、硝酸根^[11,12]。否则结论是不可靠的,国外文献报道Na⁺/Ca²⁺比小于1/10时,降水中氯平衡问题,显然是误导。最

第 30 卷第 1 期 2006 年 1 月

近国内文献也报道了降水中的氯平衡问题,但文章讨论阴阳离子严重不平衡与降水 pH 值、氯平衡的关系,这违背了降水化学的基本原则。国内部分监测点降水数据阴阳离子还有不平衡的问题,也是大多数学者否认氯循环缓冲机理研究科学性的原因。

根据以上分析得以下结论:

- (1) 海盐和大气污染物反应对海上输送污染物有缓冲作用。
- (2) 低污染高氯亏损降水样品中,降水 pH 值一般大于 5.0。
- (3) 非均相反应速率和降水 H^+ 浓度负相关;和氯亏损正相关。

参 考 文 献

- 1 Mulvaney, R. et al., 1993, The fractionation of sea salt and acids during transport across an Antarctic ice shelf, *Tellus*, **45B**, 179~187.
- 2 Moller, D. et al., 1990, The Na / Cl ratio in rainwater and the seasalt chloride cycle, *Tellus*, **42B**, 254~262.
- 3 Chameides, W. L. et al., 1992, Aqueous-phase chemical processes in deliquescent sea-salt aerosols: A mechanism that couples the atmospheric cycles of S and the sea salt, *J. Geophysical Research*, **197(D18)**, 20565~20580.
- 4 Ikegami, M. et al., 1994, Sea-salt particles in the upper tropical troposphere, *Tellus*, **46B**, 142~151.
- 5 Sievering, H. et al., 1990, Size distributions and statistical analysis of Nitrate, Excess sulfate, and Chloride deficit in the marine boundary layer during GCE / CASE / WATOX, *Global Biogeochemical Cycles*, **4(4)**, 395~405.
- 6 Hitchcock, D. R. et al., 1980, Sulfuric acid aerosols and HCl release in coastal atmospheres: Evidence of rapid formation of sulfuric acid particulates, *Atmospheric Environment*, **14**, 165~182.
- 7 Wadleigh, M. A., 1996, Isotopic evidence for origin of sulphate in coastal rain, *Tellus*, **48B**, 44~59.
- 8 孟凡等, 1996, 我国东部硫化物输送-沉降模拟研究, *环境科学研究*, **9**, 21~25.
- 9 日本环境厅, 1991, 第二次酸性雨对策调查结果, 50~87.
- 10 Klemm, O., 1994, *Fog chemistry at the New England coast: influence of air mass history*, **28(6)**, 1181~1188.
- 11 Samara, C. et al., 1992, Chemical composition of rain in Thessalonike Greece, in relation to meteorological conditions, *Atmospheric Environment*, **26b**, 3, 359~367.
- 12 Schemenauer, R. S. et al., 1995, High elevation fog and precipitation chemistry in southern Quebec, Canada, *Atmospheric Environment*, **29(17)**, 2235~2252.

Sea-Salt Chloride Cycles Buffers Rainwater Acidified by Transported Pollutants

Yao Xiaohong, Huang Meiyuan, Gao Huiwang and Hao Jiming

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

Abstract This paper is concentrated in the mechanism with which chloride cycles buffer rainwater acidified by transported pollutants. According to chemical analysis of acid rain in lowly polluted coastal areas, the result shows that transported pollutants are transformed to salt by the chloride cycles during transporting over ocean. When transported pollutant reacts with sea-salt, it causes chloride deficit and sulfate abundance in sea-salt aerosol. It also brings out the negative correlation between chloride and H^+ concentration. In samples with high chloride deficit, the pH value in rainwater is usually more than 5.0. According to the analysis of sulfur isotope, chloride deficit occurs when the pH value in rainwater is high, and the rate of heterogeneous reaction approaches to that of homogeneous reaction. This mechanism is only suitable for the case of rainwater acidified in the coastal areas.

Key words sea salt chloride acid rain