

海盐气溶胶影响酸碱气体及无机盐 气溶胶的敏感性试验

刘倩 王体健 李树 江飞

南京大学大气科学系, 南京 210093

摘要 利用热力学平衡模式 ISORROPIA 及与之耦合的气相化学模式, 通过两类敏感性试验, 探讨了海盐气溶胶、相对湿度、温度对 3 种无机盐(硫酸盐、硝酸盐、铵盐, 包括液态和固态)和 3 种酸碱气体(氨气、气态硝酸、氯化氢)浓度的影响, 以及不同海盐气溶胶浓度对热力学平衡的影响。试验结果表明, 海盐浓度相对较低、相对湿度达到 0.4~0.5 以上、温度在 -10~15 °C 之间时对各物种的平衡浓度影响比较显著。温度升高抑制硝酸盐、铵盐的生成, 同时引起气态硝酸、氨气和氯化氢浓度的增加。而湿度升高时对硝酸盐、铵盐的生成有促进作用, 反而造成气态硝酸、氨气和氯化氢浓度的降低。海盐气溶胶、相对湿度及温度的变化对硫酸盐气溶胶没有影响。在热力学平衡中如果考虑海盐气溶胶(主要成分 NaCl)的作用会使得硝酸盐气溶胶、氨气浓度增加, 而硝酸气体、铵盐气溶胶浓度减小, 其中硝酸盐和气态硝酸的改变最为明显。由于海盐气溶胶和硫酸、硝酸的反应, 产生了氯化氢气体, 造成海盐气溶胶的氯亏损现象。

关键词 海盐 热力学平衡模式 敏感性试验

文章编号 1006-9585 (2008) 05-0598-10 **中图分类号** P402 **文献标识码** A

Sensitivity Tests of the Impacts of Sea Salt Aerosol on the Acid-Base Gases and the Inorganic Salts

LIU Qian, WANG Ti-Jian, LI Shu, and JIANG Fei

Department of Atmospheric Science, Nanjing University, Nanjing 210093

Abstract By using the thermodynamic equilibrium model ISORROPIA and a gas phase chemistry model, the impacts of sea salt aerosol, relative humidity and temperature on the acid-base gases and the inorganic salts are investigated through sensitivity tests, and the impacts of different concentrations of sea salt on the thermodynamic equilibrium are also showed. The results indicate that 1) the influences of the temperature which is between -10—15 °C and the relative humidity which is above 0.4—0.5 on the equilibrium concentration of all the species are notable when the sea salt concentration is relatively low. The productions of nitrate aerosol and ammonium aerosol are inhibited by the increasing of the temperature, while as are facilitated by the increasing of the relative humidity. On the contrary, the concentrations of the gaseous nitric acid, ammonia and hydrogen chloride are decreased because of the increasing of the temperature, while are increased by the increasing relative humidity. 2) The concentrations of nitrate aerosol, ammonia will increase while the concentrations of ammonium aerosol, gaseous nitric acid will decrease if the sea salt aerosol (main component is NaCl) is taken into account in the thermodynamic equilibrium model, and the changes of nitrate and gaseous nitric acid are the most obvious. 3) Due to the chemical reactions between sea salt aerosols and sulfuric acid, nitric acid which produced hydrogen chloride gas, chloride was displaced from the solid

收稿日期 2007-07-18 收到, 2008-07-20 收到修定稿

资助项目 国家重点基础研究发展规划项目 2006CB403703、2006CB403706 和 2005CB422205

作者简介 刘倩, 女, 1983 年出生, 硕士生, 主要从事大气化学与大气环境研究。E-mail: antmayi@gmail.com

sodium chloride, causing the phenomenon of the chlorine loss on sea salt aerosols.

Key words sea salt, thermodynamic equilibrium model, sensitivity test

1 引言

海盐是大气中最主要的自然源气溶胶之一^[1], 并且也是对流层中最大的颗粒物来源^[2]。据估计, 海盐气溶胶的全球通量值大概在 $1\ 000 \sim 10\ 000\ \text{Tg} \cdot \text{a}^{-1}$ ^[3, 4]。IPCC 2001 报告估计每年由于风应力作用于海洋表面, 大概有 $3\ 300\ \text{Tg}$ 的海盐气溶胶进入海洋大气边界层^[5]。

海水按其质量有 3.5% 是海盐, 其中 85% 是 NaCl。风应力作用于海洋表面, 通过间接和直接两种方式产生海水飞沫^[6], 海水飞沫蒸发即可形成以 NaCl 为主的气溶胶粒子^[7]。

海盐气溶胶中主要元素组分是 Cl、Na、Mg、Ca、K、S 和 Br, 由于其来源于海水飞沫, 所以与海水的主要成分一致, 且其浓度比 (如 Cl/Na、Mg/Na、Cl/Mg 等) 亦与海水中的相应比值接近。Seinfeld 和 Pandis^[8] 曾经假定干燥海盐微粒的化学成分是 30.6% 的 Na、55.04% 的 Cl 和 14.4% 的其他无机成分。

海盐气溶胶作为排放量最大的自然源气溶胶, 对大气中众多的物理和化学过程有着至关重要的影响, 尤其是在海洋边界层内。海盐气溶胶的排放和环境浓度影响海气交换, 其表面非均相化学对于海洋边界层内非海盐硫酸盐气溶胶的产生以及形成粗模态的硝酸盐气溶胶也有着极其重要的作用。同时作为海洋边界层内最主要的气溶胶, 它也是海洋大气边界层内云凝结核的重要来源。因此, 海盐气溶胶对于地球系统的辐射平衡也有着重要影响。

本文主要目的在于研究海盐气溶胶对于大气中其他无机盐气溶胶及前体物的作用, 为此引入热力学平衡模式 ISORROPIA, 并将其和一个气相化学模式结合, 定量探讨了海盐气溶胶对酸碱气体及其他无机盐气溶胶的影响程度。

2 模式

2.1 热力学平衡模式

对于挥发性的气溶胶物种, 由于它们的生成

反应是可逆的, 并且反应速度也很难确定, 由动力学观点出发的方法很难处理这个问题, 因而准确的气溶胶含量就无法得到。因此必须从化学热力学的观点出发, 求得不同相态物种的平衡状态及在此状态下的平衡浓度。

对于一个可逆反应而言, 影响它平衡状态的因子主要有温度、气压、初始浓度和相对湿度等。

为了描述一个可逆反应及最终得到各物种的平衡浓度, 在此定义一个平衡常数 K ^[9], K 是温度的函数。根据 Van't Hoff 方程

$$\frac{d \ln K(T)}{dT} = \frac{\Delta H^0(T)}{RT^2}, \quad (1)$$

其中 $\Delta H^0(T)$ 是温度 T 下的标准焓变化。如果温度变化不是很大, 可以近似为

$$\Delta H^0(T) = \Delta H^0(T_0) + \Delta C_P^0 (T - T_0), \quad (2)$$

其中, T_0 为参考温度 (298.15 K), ΔC_P^0 为热容量的变化。将 (2) 式代入 (1) 式, 积分 T_0 到 T , 得到平衡常数的表达式:

$$K(T) = K_0 \exp$$

$$\left\{ -\frac{\Delta H^0(T_0)}{RT_0} \left(\frac{T_0}{T} - 1 \right) - \frac{\Delta C_P^0}{R} \left[1 + \ln \left(\frac{T_0}{T} \right) - \frac{T_0}{T} \right] \right\}, \quad (3)$$

其中 K_0 是 T_0 温度下的平衡常数。

得到 K 值后, 即可对可逆反应中的物种浓度进行计算。例如, 对于可逆反应 $\text{HSO}_4^-(\text{aq}) \leftrightarrow \text{H}^+(\text{aq}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$, 它的平衡常数 K 就可以表示为

$$K = \frac{[\text{H}^+][\text{SO}_4^{2-}]\gamma_{\text{H}^+}\gamma_{\text{SO}_4^{2-}}}{[\text{HSO}_4^-]\gamma_{\text{HSO}_4^-}}, \quad (4)$$

其中 $[\text{H}^+]$ 、 $[\text{SO}_4^{2-}]$ 、 $[\text{HSO}_4^-]$ 分别是 H^+ 、 SO_4^{2-} 、 HSO_4^- 达到平衡时的浓度。 γ_{H^+} 、 $\gamma_{\text{SO}_4^{2-}}$ 、 $\gamma_{\text{HSO}_4^-}$ 称为活度系数, 其定义为非理想溶液与理想溶液的偏差。

不少研究者对热力学平衡气溶胶模式已做了一些工作。Bassett 和 Seinfeld^[10] 为计算铵—硫酸盐—硝酸盐—水的气溶胶系统开发了 EQUIL 模式, 而 MARS 模式在与 EQUIL 和 KEQUIL 模式保持某些合理一致的情况下, 尽量缩短计算时间^[11]。MARS 最大的特点是将所有的气溶胶物种分成若干子类, 以此减少气溶胶的多样性, 也即

减少了需要的方程,使计算速度大大加快。MARS最大的缺点是使用了 298.15 K 时的热力学参数(指平衡常数、活度系数等),如果计算在不同温度下进行,就会影响挥发性物种的气相/固相分布。这些前期模式的主要缺点是忽略了钠盐和氯盐——海盐粒子的主要成分。Pilinis 和 Seinfeld^[12]的 SEQUILIB 模式首先考虑了这两个物种,使用了一个与 MARS 相似的计算方案,并提供了一个用来计算挥发性物种分布的算法,因而较 MARS 的常数系数法先进。Kim 等^[13]在 1993 年开发了模式 SCAPE,这也是目前被广泛应用的模式之一。它的算法与 SEQUILIB 类似,但使用了更新的热力学资料。Jacobson 等^[14]1996 年开发的 EQUISOLV 模式则设计成开放的计算体系,使得新物种、新方程的加入不会造成很大的困难,不过计算速度要比以上几种模式慢很多。这些都是目前比较常用的热力学平衡模式,但所有这些模式对于潮解湿度(Deliquescence Relative Humidity, DRH)的处理都不太好。

本文采用的热力学平衡模式 ISORROPIA 是 Nenes 等^[15]针对以上这些问题而开发的,目前在气溶胶辐射强迫等方面的研究中得到了广泛的应用^[16,17]。ISORROPIA 研究的对象主要包括:

气相: NH_3 , HNO_3 , HCl , H_2O ;

液相: NH_4^+ , Na^+ , H^+ , Cl^- , NO_3^- , HSO_4^- , OH^- , H_2O ;

固相: $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, NH_4HSO_4 , $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$, NH_4NO_3 , NH_4Cl , NaCl , NaNO_3 , NaHSO_4 , Na_2SO_4 , H_2SO_4 。

模式的输入值包括总的 Cl、Na、 NH_3 、 HNO_3 、 H_2SO_4 的浓度以及环境相对湿度和温度。由于钠盐是守恒量,我们重点关注的是氨气、氯化氢和硝酸气体以及固态和液态的硫酸盐、硝酸盐、铵盐和氯盐。ISORROPIA 中考虑的热力学平衡反应见表 1^[15]。

2.2 气相化学模式

要模拟海盐气溶胶对于酸碱性气体及无机盐气溶胶的影响,必须首先将硫酸盐、硝酸盐的前体物及其转化过程弄清楚,通过气相化学过程的模拟得到准确的二次物硫酸、硝酸的浓度,进而考虑热力学平衡的过程,计算最终的平衡浓度。能够较好地描述 SO_2 和 NO_x 向 H_2SO_4 和 HNO_3 转

化的气相化学反应机理很多,代表性的有碳键机理^[18]、Explicit 机理^[19]、Lcc 机理^[20]、RADM 机理等^[21]。但这些机理包含的反应和物种数目过多,若和区域模式耦合,则需要消耗大量计算时间。因此,如果采用能够抓住 SO_2 和 NO_x 转化本质过程的简化机理,则事半功倍。本文采用的气相化学模式^[22]在碳键机理的基础上,将有机物分类简化,加入了 O_3 损耗和 SO_2 氧化的有关化学反应,从而使得该机理能够比较全面地描述 SO_2 和 NO_x 的转化过程。模式将碳氢化合物中的碳键按照成键状态分成 4 类:单键碳原子(PAR)、活泼双键碳原子(OLE)、慢双键碳原子(ARO)和羰基(CAR),包括 36 个化学物种,60 个反应方程,其中光解反应 8 个。

3 敏感性试验结果

3.1 独立热力学平衡模式试验

利用热力学平衡模式 ISORROPIA 进行敏感性试验,考察海盐气溶胶主要成分 NaCl 的浓度以及气象因子对各物种平衡态的影响。重点关注初始 NaCl 浓度的变化对 3 种盐(硫酸盐、硝酸盐、铵盐,包括液态和固态)和 3 种气体(氨气、气态硝酸、氯化氢)平衡浓度的影响。

选取 NaCl 含量和相对湿度、温度作为变化因子,考虑达到平衡态时,这些因子对上述无机盐气溶胶和酸碱气体浓度的影响。同时,由于在两类敏感性试验中,温度、相对湿度以及硫酸盐、硝酸盐等物种浓度及其变化范围,均是参照实际中可能出现的情况进行选取的,因此具有比较好的合理性。

3.1.1 NaCl 含量

取 NaCl 浓度为 $0 \sim 8.8 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$,其他各个参量:温度 10°C ,相对湿度 0.5, SO_4^{2-} 浓度 $8.0 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$, NO_3^- 浓度 $5.0 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$, NH_4^+ 浓度 $3.4 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ 。考察热力学平衡模式输出量的变化,结果如图 1。可以看到,随着 NaCl 浓度的上升,硫酸盐的浓度保持不变。这主要是因为热力学平衡模式中假设气态硫酸的一级电离是完全的,气态硫酸全部转化为硫酸氢根离子,因此海盐气溶胶、相对湿度、温度的变化对硫酸盐气溶胶均没有影响。而硝酸气体在较低的环境相对湿

表 1 ISORROPIA 中的平衡关系式

Table 1 Equilibrium Relations and Constants in ISORROPIA

反应式	K	K_0 (298.15 K)	$\frac{\Delta H^0(T_0)}{RT_0}$	$\frac{\Delta C_p^0}{R}$	单位
$\text{HSO}_4^-(\text{aq}) \xrightleftharpoons{K_1} \text{H}^+(\text{aq}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$	$\frac{[\text{H}^+][\text{SO}_4^{2-}]\gamma_{\text{H}^+}\gamma_{\text{SO}_4^{2-}}}{[\text{HSO}_4^-]\gamma_{\text{HSO}_4^-}}$	1.015×10^{-2}	8.85	25.14	$\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$
$\text{NH}_3(\text{g}) \xrightleftharpoons{K_{21}} \text{NH}_3(\text{aq})$	$\frac{[\text{NH}_3(\text{aq})]}{[P_{\text{NH}_3}]}\gamma_{\text{H}^+}$	5.690×10^{-4}	13.79	-5.39	$\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$
$\text{NH}_3(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{aq}) \xrightleftharpoons{K_{22}} \text{NH}_4^+(\text{aq}) + \text{OH}^-(\text{aq})$	$\frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]\gamma_{\text{NH}_4^+}\gamma_{\text{OH}^-}}{[\text{NH}_3(\text{aq})]\alpha_w\gamma_{\text{OH}^-}}$	1.805×10^{-5}	-1.50	26.92	$\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$
$\text{HNO}_3(\text{g}) \xrightleftharpoons{K_4} \text{H}^+(\text{aq}) + \text{NO}_3^-(\text{aq})$	$\frac{[\text{H}^+][\text{NO}_3^-]\gamma_{\text{H}^+}\gamma_{\text{OH}^-}}{[P_{\text{HNO}_3}]}\gamma_{\text{H}^+}\gamma_{\text{OH}^-}$	2.479×10^1	29.17	16.83	$\text{mol}^2 \cdot \text{kg}^{-2} \cdot \text{Pa}^{-1}$
$\text{HCl}(\text{g}) \xrightleftharpoons{K_5} \text{H}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$	$\frac{[\text{H}^+][\text{Cl}^-]\gamma_{\text{H}^+}\gamma_{\text{OH}^-}}{[P_{\text{HCl}}]}\gamma_{\text{H}^+}\gamma_{\text{OH}^-}$	1.945×10^1	30.20	19.91	$\text{mol}^2 \cdot \text{kg}^{-2} \cdot \text{Pa}^{-1}$
$\text{H}_2\text{O}(\text{aq}) \xrightleftharpoons{K_w} \text{H}^+(\text{aq}) + \text{OH}^-(\text{aq})$	$\frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]\gamma_{\text{H}^+}\gamma_{\text{OH}^-}}{\alpha_w}\gamma_{\text{H}^+}\gamma_{\text{OH}^-}$	1.010×10^{-14}	-22.52	26.92	$\text{mol}^2 \cdot \text{kg}^{-2}$
$\text{Na}_2\text{SO}_4(\text{s}) \xrightleftharpoons{K_5} 2\text{Na}^+(\text{aq}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$	$[\text{Na}^+]^2[\text{SO}_4^{2-}]\gamma_{\text{Na}^+}^2\gamma_{\text{SO}_4^{2-}}$	4.799×10^{-1}	0.98	39.75	$\text{mol}^3 \cdot \text{kg}^{-3}$
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4(\text{s}) \xrightleftharpoons{K_7} 2\text{NH}_4^+(\text{aq}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$	$[\text{NH}_4^+]^2[\text{SO}_4^{2-}]\gamma_{\text{NH}_4^+}^2\gamma_{\text{SO}_4^{2-}}$	1.817×10^0	-2.65	38.57	$\text{mol}^3 \cdot \text{kg}^{-3}$
$\text{NH}_4\text{Cl}(\text{s}) \xrightleftharpoons{K_6} \text{NH}_4^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$	$P_{\text{NH}_4}P_{\text{HCl}}$	1.853×10^{-6}	-71.00	2.40	Pa^2
$\text{NaNO}_3(\text{s}) \xrightleftharpoons{K_9} \text{Na}^+(\text{aq}) + \text{NO}_3^-(\text{aq})$	$[\text{Na}^+][\text{NO}_3^-]\gamma_{\text{Na}^+}\gamma_{\text{NO}_3^-}$	1.197×10^1	-8.22	16.01	$\text{mol}^2 \cdot \text{kg}^{-2}$
$\text{NaCl}(\text{s}) \xrightleftharpoons{K_8} \text{Na}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$	$[\text{Na}^+][\text{Cl}^-]\gamma_{\text{Na}^+}\gamma_{\text{Cl}^-}$	3.766×10^1	-1.56	16.90	$\text{mol}^2 \cdot \text{kg}^{-2}$
$\text{NaNSO}_4(\text{s}) \xrightleftharpoons{K_{11}} \text{Na}^+(\text{aq}) + \text{NSO}_4^-(\text{aq})$	$[\text{Na}^+][\text{HSO}_4^-]\gamma_{\text{Na}^+}\gamma_{\text{HSO}_4^-}$	2.413×10^4	0.79	14.75	$\text{mol}^2 \cdot \text{kg}^{-2}$
$\text{NH}_4\text{NO}_3(\text{s}) \xrightleftharpoons{K_{10}} \text{NH}_4^+(\text{aq}) + \text{NO}_3^-(\text{aq})$	$P_{\text{NH}_4}P_{\text{HNO}_3}$	5.896×10^{-7}	-74.38	6.12	Pa^2
$\text{NH}_4\text{HSO}_4(\text{s}) \xrightleftharpoons{K_{12}} \text{NH}_4^+(\text{aq}) + \text{HSO}_4^-(\text{aq})$	$[\text{NH}_4^+][\text{HSO}_4^-]\gamma_{\text{NH}_4^+}\gamma_{\text{HSO}_4^-}$	1.383×10^0	-2.87	15.83	$\text{mol}^2 \cdot \text{kg}^{-2}$
$(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2(\text{s}) \xrightleftharpoons{K_{13}} 3\text{NH}_4^+(\text{aq}) + \text{HSO}_4^-(\text{aq}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$	$[\text{NH}_4^+]^3[\text{SO}_4^{2-}][\text{HSO}_4^-]\gamma_{\text{NH}_4^+}^3\gamma_{\text{SO}_4^{2-}}\gamma_{\text{HSO}_4^-}$	2.972×10^1	-5.19	54.40	$\text{mol}^5 \cdot \text{kg}^{-5}$

度下就可以和 NaCl 反应生成硝酸钠, 造成硝酸盐的浓度增加。由于硫酸、硝酸与氯化钠反应产生氯化氢, 因此随着 NaCl 浓度增加, 氯化氢的浓度随之增加。而且由于硫酸、硝酸气体和氯化钠反应, 使得与氨气反应的部分减小, 造成铵盐浓度减小, 相反氨气的浓度则会增加。当 NaCl 浓度增加到 $4.0 \sim 5.0 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ 时, NaCl 完全反应产生氯化氢气体, Cl^- 浓度为零。但由于硫酸、硝酸气体一定, 当 NaCl 浓度增加到 $4.0 \sim 5.0 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ 时, 硫酸、硝酸气体都已经完全反应, 因此氯化氢的浓度将不再增加, 此时混合物中的氯盐浓度会随着 NaCl 浓度增加而增加。本试验表明, 在气相化学模式中模拟的气态硫酸和气态硝酸的浓度相对于海盐浓度是过量时, 海盐的增加可以促进

硝酸盐的生成, 对硫酸盐没有影响。当海盐量比较丰富时, 这种影响趋于饱和。

3.1.2 相对湿度

取相对湿度为 $0 \sim 1.0$, 其他各个参量: 温度 10°C , SO_4^{2-} 浓度 $8.0 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$, NO_3^- 浓度 $5.0 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$, NH_4^+ 浓度 $3.4 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$, NaCl 浓度 $3.3 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ 。考察热力学平衡模式的输出量变化, 结果如图 2。可以看到, 当相对湿度较低时 (小于 $0.4 \sim 0.5$), 随着相对湿度的增大, 硫酸盐和硝酸盐浓度保持不变, 对其他物种的浓度也没有影响。当相对湿度增加到 $0.4 \sim 0.5$ 时, 硝酸盐、铵盐、氯盐浓度开始增加, 而硝酸气体、氨气和氯化氢气体浓度减小, 这应该与物种的热力学参数有关^[15]。因为在达到物种临界溶解相对湿

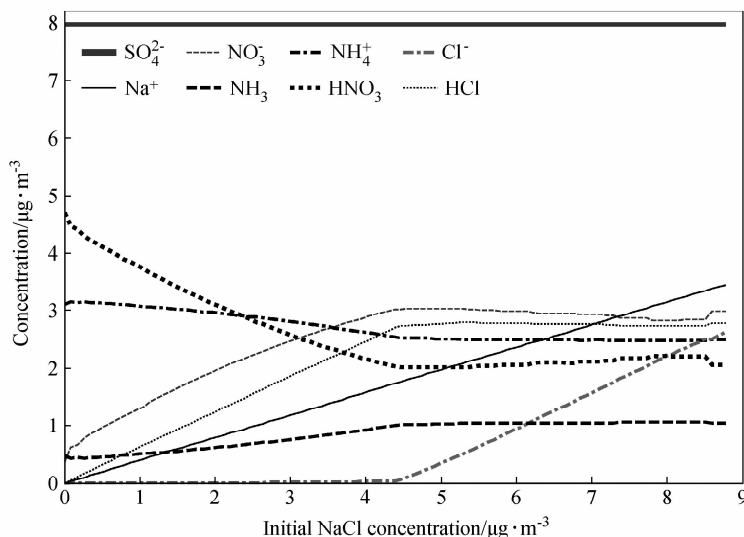


图1 物种浓度随 NaCl 浓度的变化

Fig. 1 Variations of concentrations of species with NaCl concentration

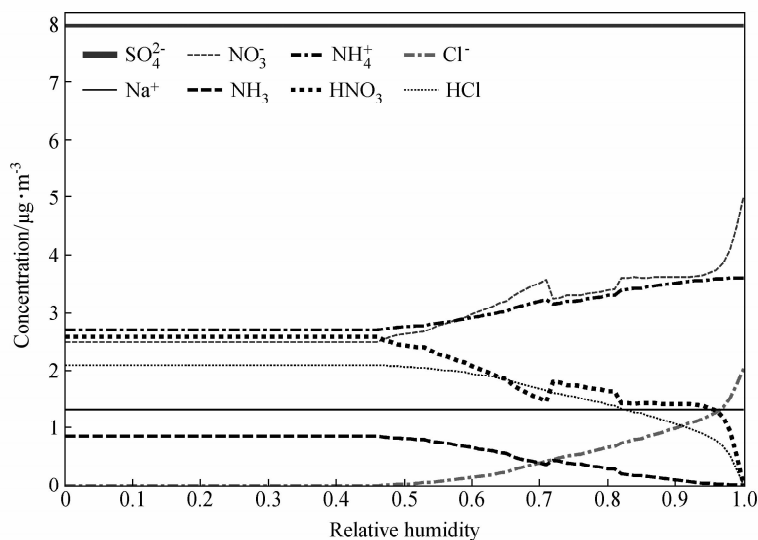


图2 物种浓度随相对湿度的变化

Fig. 2 Variations of concentrations of species with relative humidity

度后,随着相对湿度的增加,易溶性的气体如硝酸气体、氨气、氯化氢逐渐溶于水。当相对湿度达到 1.0 时,硝酸气体、氨气和氯化氢全部溶于水。因此,相对湿度直接影响着物种的气液平衡,是确定挥发性气溶胶浓度最重要的参数之一。

3.1.3 温度

温度直接影响着平衡常数,是热力学平衡的决定性因子,因此有必要考察温度变化对物种浓度的影响。取温度为 $-30 \sim 30\text{ }^{\circ}\text{C}$,其他各个参量:相对湿度 0.5, SO_4^{2-} 浓度 $8.0\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$,

NO_3^- 浓度 $5.0\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, NH_4^+ 浓度 $3.4\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, NaCl 浓度 $3.3\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 。考察热力学平衡模式输出量的变化,结果如图 3。由图可以看到,硫酸盐浓度保持不变。其他各物种浓度变化主要发生在 $-10 \sim 15\text{ }^{\circ}\text{C}$ 之间:硝酸盐、铵盐和氯盐在低于 $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的情况下浓度随温度变化较小,之后随着温度增加迅速减小。氯盐在 $8\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右达到较平稳值,硝酸盐和铵盐在 $15\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右达到平稳值,其后又略有下降。硝酸气体、氨气和氯化氢的浓度变化与硝酸盐、铵盐和氯盐呈现相反的变

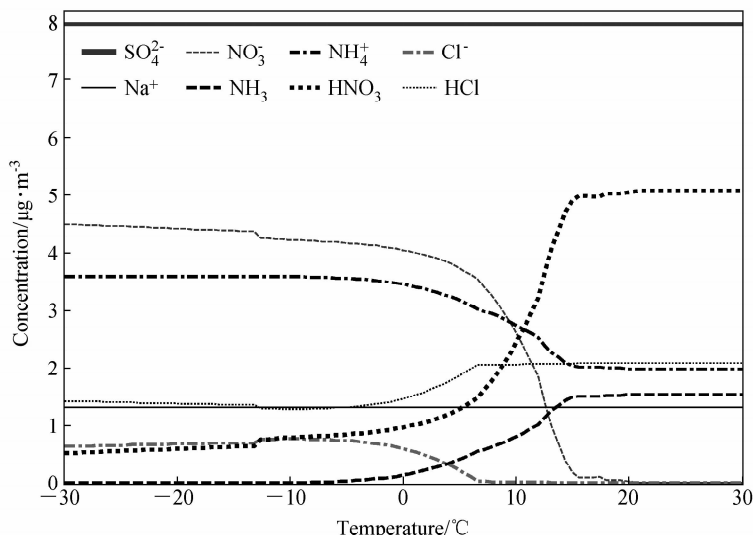


图3 物种浓度随温度的变化

Fig. 3 Variations of concentrations of species with temperature

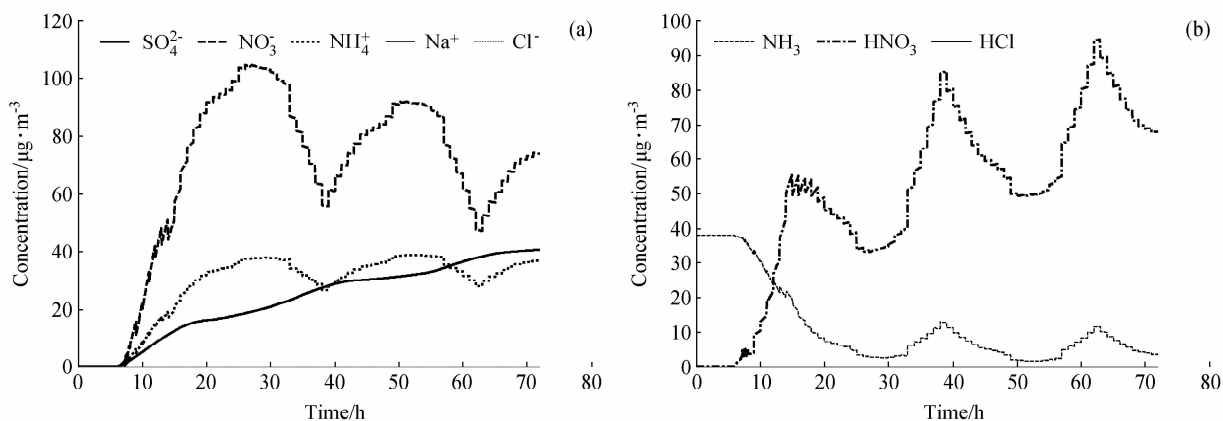


图4 试验一: (a) 无机盐和 (b) 气体浓度随时间的变化

Fig. 4 Temporal variations of concentrations of different (a) salts and (b) gases

化。这主要是因为随着温度增加, 硝酸铵、硝酸钠和氯化铵易分解产生硝酸气体和氨气, 所以随着温度升高, 铵盐、硝酸盐和氯盐浓度减小, 氨气、硝酸气体和氯化氢浓度增加。当温度达到 20 °C 时硝酸盐、铵盐完全分解, 所以铵盐、硝酸盐、氯盐、氨气、硝酸气体、氯化氢气体浓度不再变化。从上述分析可知, 温度的变化对硝酸盐、铵盐和氯盐的浓度有决定性的影响, 温度的上升, 使得平衡向右移动, 气态硝酸、氨气和氯化氢的浓度上升而硝酸盐、铵盐和氯盐的浓度迅速下降。

3.2 气相化学模式与热力学平衡模式耦合试验

将气相化学模式与热力学平衡模式连接, 以气相化学模式描述一次物向二次物的转化, 其产

物作为热力学平衡模式 ISORROPIA 的输入值, 求解平衡时硫酸盐、铵盐、硝酸盐等气溶胶的浓度。

对耦合模式积分 72 h, 通过给定不同海盐气溶胶的浓度, 来考察不同初始 NaCl 条件下 3 种盐和 3 种气体平衡浓度随时间的变化。

3.2.1 无海盐模拟

试验一: 取 NO_2 $154 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ 、 NO $100 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ 、 NH_3 $38 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ 、 SO_2 $429 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ 、 NaCl $0 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$, 太阳高度角、温度、湿度随时间变化, 考察物种浓度随时间的变化。如图 4a 和 4b 所示, 约在第 6 h 左右, 光化学反应开始。随着时间的推移, 硝酸盐、硫酸盐和铵盐的浓度呈

增长趋势, 氨气的浓度则不断下降, 硝酸气体因为光化学反应而积累。由于光化学反应具有日变化的周期, 所以硫酸盐、硝酸盐、铵盐、硝酸气、氨气都呈明显的日变化特征。气相化学反应产生的硫酸气不断积累, 造成硫酸盐浓度随时间逐渐增加。由于硫酸铵浓度的不断增加, 而氨气的浓度一定, 所以硝酸铵和硝酸盐浓度变化虽然呈现明显日变化特征, 但日最高浓度却在不断下降。在此试验中没有考虑海盐的影响, 钠盐、氯盐和氯化氢气体的浓度值为零。

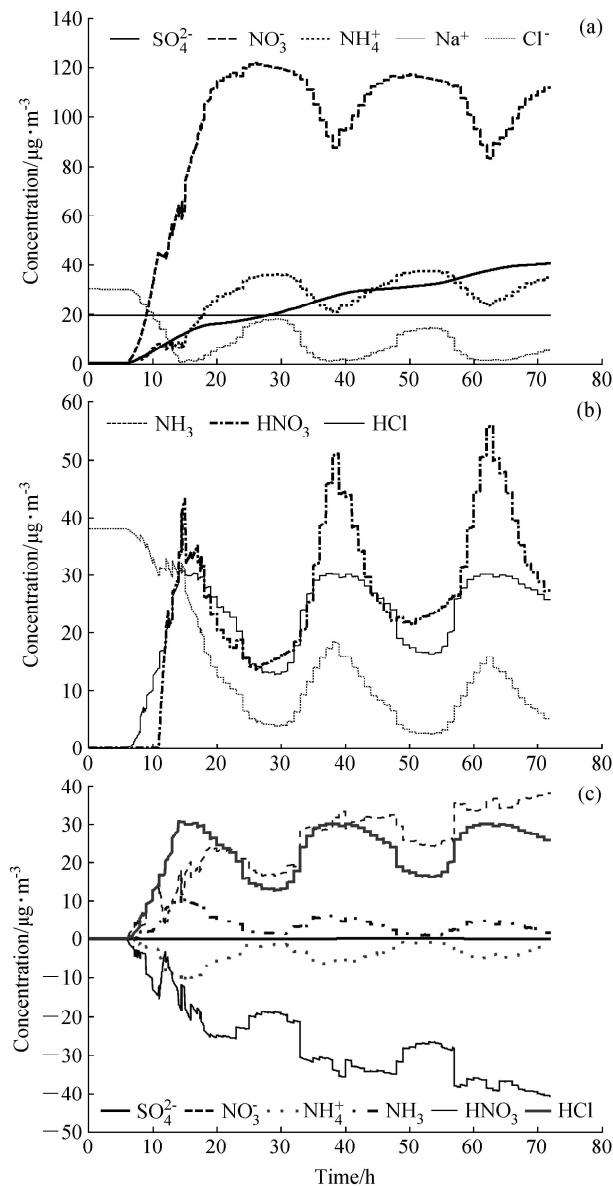


图5 试验二: (a) 无机盐和 (b) 气体浓度随时间的变化
Fig. 5 Temporal variations of concentrations of different (a) salts and (b) gases

3.2.2 低海盐模拟

试验二: 取 NO_2 $154 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ 、 NO $100 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ 、 NH_3 $38 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ 、 SO_2 $429 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ 、 NaCl $50 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$, 太阳高度角、温度、湿度随时间变化, 考察物种浓度随时间的变化。如图 5a 和 5b 所示, 由于考虑了海盐的影响, 所以产生了氯化氢气体、钠盐和氯盐。钠盐浓度保持不变, 氯化氢气体和氯盐浓度值变化则具有日周期性, 而其他各物种浓度随时间变化规律与无海盐情况下基本相同。由于相对于气相化学反应生成的气态硝酸而言, 海盐是不足量的, 所以硝酸盐的浓度还

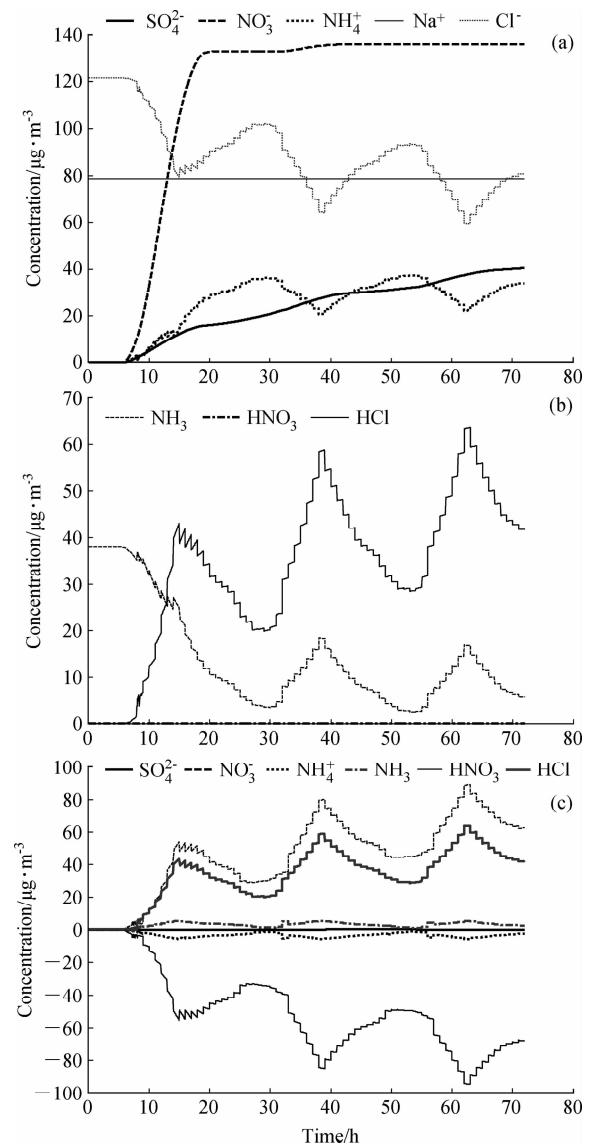


图6 物种浓度改变随时间的变化 (试验一结果减试验二结果)
Fig. 6 Temporal variations of different species of concentration difference

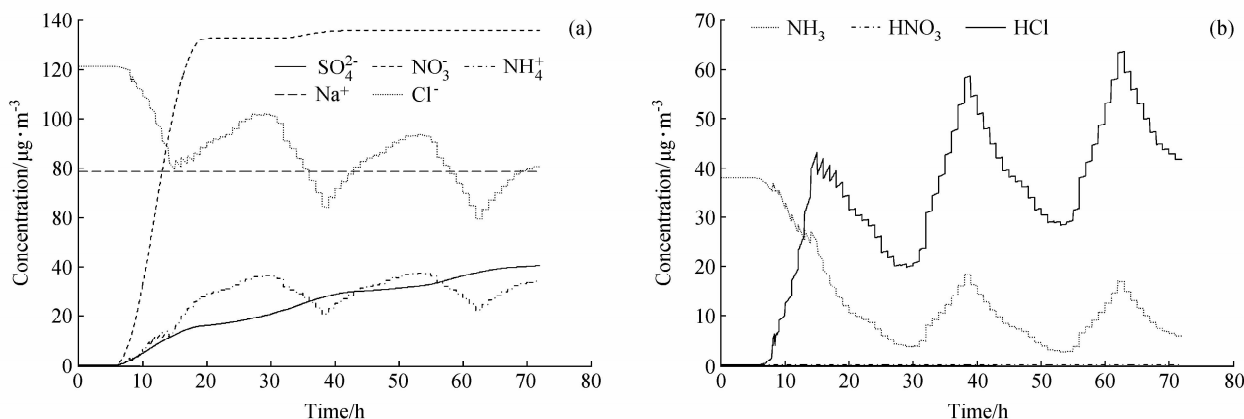


图7 试验三: (a) 无机盐和 (b) 气体浓度随时间的变化

Fig. 7 Temporal variations of concentrations of different (a) salts and (b) gases

是由光化学反应生成的气态硝酸决定, 仍呈现明显的日周期性, 但是在 24 h 后逐日的最高浓度却在下降, 而气态硝酸逐日的最高浓度则在增加。24 h 后铵盐和氨气的逐日最高浓度基本保持不变。

将试验二和试验一的结果相减, 以分析加入海盐对 3 种盐和 3 种气体平衡浓度的影响。如图 6 所示, 可以看出在平衡系统中加入海盐气溶胶后, 硫酸盐浓度保持不变, 氯化氢气体浓度增加, 硝酸盐和氨气浓度增加, 而硝酸气体和铵盐减小。这主要是因为加入了 NaCl, 硝酸气体在很低的环境相对湿度下就可以和 NaCl 反应生成硝酸钠, 硝酸盐的浓度增加, 相反硝酸气体因消耗浓度减小。同时硫酸、硝酸和氯化钠反应, 使得与氨气反应的硫酸、硝酸减少, 造成铵盐浓度减小, 氨气浓度增加。

3.2.3 高海盐模拟

试验三: 取 NO_2 $154 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ 、 NO $100 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ 、 NH_3 $38 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ 、 SO_2 $429 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ 、 NaCl $200 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$, 太阳高度角、温度、湿度随时间变化, 考察物种浓度随时间的变化。如图 7a 和 7b 所示, 硝酸盐在 20 h 后浓度基本保持不变, 气态硝酸的浓度则始终为零。其他各物种浓度随时间变化与海盐浓度较低时变化基本相同。这是因为相对于气相化学模式中模拟的气态硝酸的浓度, 海盐是过量的。硝酸气体和氯化钠的反应造成硝酸气体全部转化为硝酸盐。与硝酸盐不同, 由于气相化学反应生成的硫酸气体与氯化钠的持续反应使得硫酸盐浓度继续增长, 直至 SO_2 全部转化为硫酸盐。

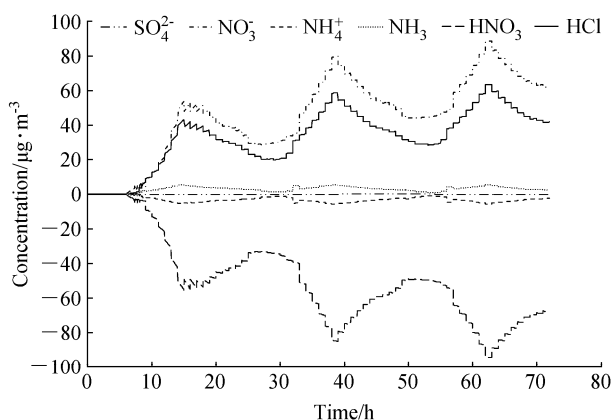


图8 物种浓度改变随时间的变化

Fig. 8 Temporal variations of different species of concentration difference

将试验三和试验一的结果相减, 以分析在海盐浓度较高时对 3 种盐和 3 种气体平衡浓度的影响。如图 8 所示, 各物种浓度的改变随时间的变化和图 5c 所示基本相同。当海盐浓度较高时, 由于相对于气相化学模式中模拟的气态硝酸的浓度, 海盐是过量的, 硝酸盐、气态硝酸浓度的改变量已经趋于饱和。

4 结论

通过热力学平衡模式 ISORROPIA 及与之耦合的气相化学模式两类敏感性试验表明: 海盐、相对湿度和温度对 3 种无机盐 (硫酸盐、硝酸盐、铵盐, 包括液态和固态) 和 3 种气体 (氨气、气态硝酸、氯化氢) 浓度有着不同程度的影响。

热力学平衡模式 ISORROPIA 敏感性试验表

明: 1) 当气相化学反应生成的硫酸气和气态硝酸的浓度相对于海盐浓度为过量时, 海盐的增加促进硝酸盐的生成, 对硫酸盐没有影响。当海盐过量时, 这种影响趋于饱和。2) 当相对湿度低于 0.4 时, 各物种浓度保持不变, 直到相对湿度达到 0.4~0.5 以上, 硝酸盐、铵盐、氯盐浓度开始增加, 而硝酸气体、氨气和氯化氢气体浓度减小。3) 温度在 -10~15 °C 之间时对各物种的平衡浓度影响比较显著。温度的升高抑制硝酸盐、氯盐和铵盐的生成, 对硫酸盐没有影响, 但引起硝酸气体、氯化氢、氨气浓度的增加。

气相化学模式与热力学平衡模式耦合敏感性试验表明: 硝酸盐、铵盐、硝酸气、氨气、氯化氢气体会随着海盐的增加有不同程度的改变, 这些关系是非线性的。其中硝酸盐和气态硝酸改变最为明显。由于海洋大气边界层中海盐气溶胶的存在, 会使得硝酸盐气溶胶、氨气浓度增加, 硝酸气体、铵盐气溶胶浓度减小。同时由于海盐气溶胶和硫酸、硝酸的反应产生了氯化氢气体, 造成海盐氯亏损现象。

因此, 由于沿海地区受海盐气溶胶影响较大, 当海盐浓度较高时, 沿海地区大气中硝酸盐浓度增高、铵盐气溶胶浓度将受到抑制, 此外沿海大气气溶胶氯亏损是大气中气态无机氯的来源之一, 有可能对沿海地区酸沉降造成不可忽视的影响。

参考文献 (References)

- [1] Roth B, Okada K. On the modification of sea-salt particles in the coastal atmosphere. *Atmos. Environ.*, 1998, **32**: 1555~1569
- [2] Weis D D, Ewing G E. The reaction of nitrogen dioxide with sea salt aerosol. *J. Phys. Chem. A*, 1999, **103**: 4865~4873
- [3] Jaenicke R. Tropospheric aerosols. In: *Aerosol-Cloud-Climate Interactions*. Hobbs P V, Ed. San Diego: Academic Press, 1993. 1~31
- [4] Gong S L, Barrie L A, Lazare M, et al. Canadian Aerosol Module (CAM): A size-segregated simulation of atmospheric aerosol processes for climate and air quality models 2. Global sea-salt aerosol and its budgets. *J. Geophys. Res.*, 2002, **107** (D24), 4779, doi: 10.1029/2001JD002004
- [5] IPCC. *Climate Change: The Scientific Basis*. Houghton J T, Ding Y, Griggs D J, et al. Eds. Cambridge: Cambridge University Press, 2001
- [6] Grini A, Myhre G, Sundet J K, et al. Modeling the annual cycle of sea salt in the global 3D Model Oslo CTM2: Concentrations, fluxes, and radiative impact. *J. Climate*, 2002, **15**: 1717~1730
- [7] 秦瑜, 赵春生. 大气化学基础. 北京: 气象出版社, 2003. 138pp
Qin Yu, Zhao Chunsheng. *Foundation of Atmospheric Chemistry* (in Chinese). Beijing: China Meteorological Press, 2003. 138pp
- [8] Seinfeld J H, Pandis S N. *Atmospheric Chemistry and Physics, From Air Pollution to Climate Change*. New York: John Wiley and Sons, 1998. 1326pp
- [9] Denbigh K. *The Principles of Chemical Equilibrium*. Cambridge: Cambridge University Press, 1981
- [10] Bassett M, Seinfeld J H. Atmospheric equilibrium model of sulfate and nitrate aerosols. *Atmos. Environ.*, 1983, **17**: 2237~2252
- [11] Saxena P, Hudischewsky A B, Seigneur C, et al. A comparative study of equilibrium approaches to the chemical characterization of secondary aerosols. *Atmos. Environ.*, 1986, **20**: 1471~1483
- [12] Pilinis C, Seinfeld J H. Continued development of a general equilibrium model for inorganic multicomponent atmospheric aerosols. *Atmos. Environ.*, 1987, **21**: 2453~2466
- [13] Kim Y P, Seinfeld J H, Saxena P. Atmospheric gas aerosol equilibrium. I: Thermodynamic model. *Aerosol Science and Technology*, 1993, **19**: 157~181
- [14] Jacobson M Z, Tabazadeh A, Turco R P. Simulating equilibrium within aerosols and nonequilibrium between gases and aerosols. *J. Geophys. Res.*, 1996, **101**: 9079~9091
- [15] Nenes A, Pandis S N, Pilinis C. ISORROPIA: A new thermodynamic equilibrium model for multiphase multicomponent inorganic aerosols. *Aquatic Geochemistry*, 1998, **4**: 123~152
- [16] Liao H, Adams P J, Chung S H, et al. Interactions between tropospheric chemistry and aerosols in a unified general circulation model. *J. Geophys. Res.*, 2003, **108** (D1), 4001, doi: 10.1029/2001JD001260
- [17] Liao H, Seinfeld J H, Adams P J, et al. Global radiative forcing of coupled tropospheric ozone and aerosols in a unified general circulation model. *J. Geophys. Res.*, 2004, **109** (D1), 6207, doi: 10.1029/2003JD004456
- [18] Whitten G Z, Hogo H, Killus J P. The carbon bond mechanism: A condensed kinetic mechanism for photochemical smog. *Environ. Sci. Technol.*, 1980, **18**: 280~287
- [19] Leone J A, Seinfeld J H. Comparative analysis of chemical reaction mechanisms for photochemical smog. *Atmos. Environ.*, 1985, **19**: 437~464
- [20] Lurmann F W, Carter W P L, Coyner L A. A surrogate

- species chemical reaction mechanism for urban-scale air quality simulation models, Vol. II-Guidelines for using the mechanism. Report EPA 68-02-4104, U.S. EPA, Research Triangle Park, NC, 1987
- [21] William R S. A homogeneous gas phase mechanism for use in a regional acid deposition model. *Atmos. Environ.*, 1986, **20** (8): 1615~1632
- [22] 王体健, 谢旻, 高丽洁, 等. 一个区域气候-化学耦合模式的研制及初步应用. 南京大学学报, 2004, **40** (6): 711~727
- Wang Tijian, Xie Min, Gao Lijie, et al. Development and preliminary application of a coupled regional climate-chemistry model system. *Journal of Nanjing University* (in Chinese), 2004, **40** (6): 711~727