

庞成明, 王自发. 2011 春季黄海边界层内海盐细粒子氯亏损及混合状态研究 [J]. 环境科学学报, 31(3): 603-612

Pang C M, Wang Z F. 2011 Chloride depletion and mixing state of fine sea salt particles in the atmospheric boundary layer of the Yellow Sea in spring [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 31(3): 603-612

春季黄海边界层内海盐细粒子氯亏损及混合状态研究

庞成明^{1, 2, 3}, 王自发^{1*}

1. 中国科学院大气物理研究所大气边界层物理和大气化学国家重点实验室, 北京 100029

2. 空军装备研究院航空气象防化研究所, 北京 100085

3. 中国科学院研究生院, 北京 100049

收稿日期: 2010-02-09 修回日期: 2010-04-26 录用日期: 2010-04-29

摘要: 为了解海盐气溶胶和亚洲出流污染物的相互影响, 对 2001 年春季黄海边界层内观测的气溶胶细粒子可溶离子浓度 (ACE-Asia 中 NCAR C-130 飞机航测) 进行了研究. 所分析的 6 个航段 (航段 1~航段 6) 都位于黄海中部 (124.0°E~125.1°E, 34.3°N~36.4°N) 的大气边界层内. 离子摩尔比和相关分析表明, 在所分析的几次飞行测量中, 气溶胶中 Na^+ 来自海盐; 氯亏损分析表明, 航段 1、2 中存在氯富集, 而航段 3、4、5、6 中海盐细粒子都存在氯亏损的现象, 航段平均氯亏损分别为 4.2、5.1、2.9 和 8.4 mol m^{-3} . 亚洲出流携带的人为排放氯离子造成了氯富集现象, 而海盐与输送的酸性气体发生非均相反应则造成了氯亏损, 黄海海盐气溶胶具有改变东亚大陆向下游输送污染物化学成分的能力. 根据内部混合气溶胶的形成机制分析, 提出判断海盐气溶胶细粒子混合状态以及估算内部混合比的间接方法, 如果海盐气溶胶存在氯亏损, 那么其处于内部混合状态, 可用氯亏损的比例估算海盐细粒子的内部混合比. 该方法表明航段 3、4、5 和 6 中都有内部混合的海盐细粒子, 航段平均内部混合比分别为 54%、44%、33% 和 84%. 除了反应时间外, 还应多个因子影响海盐气溶胶氯亏损程度以及海盐细粒子混合状态和内部混合比.

关键词: 黄海边界层; 海盐; 细粒子; 氯亏损; 混合状态

文章编号: 0253-2468(2011)03-603-10 中图分类号: X51 文献标识码: A

Chloride depletion and mixing state of fine sea salt particles in the atmospheric boundary layer of the Yellow Sea in spring

PANG Chengming^{1, 2, 3}, WANG Zifa^{1*}

1. LAPC, Institute of Atmospheric Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100029

2. Institute of Aeronautical Meteorology, Equipment Academy of Air Force, Beijing 100085

3. Graduate University of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049

Received 9 February 2010 received in revised form 26 April 2010 accepted 29 April 2010

Abstract In order to understand the interaction between sea salt aerosol over the Yellow Sea and the pollutants in the Asia outflow, the fine particles were observed with a C130 airplane of NCAR as part of ACE-Asia in spring of 2001 in the atmospheric boundary layer (ABL) of the Yellow Sea. There were six legs analyzed in this paper (defined as leg 1, leg 2, leg 3, leg 4, leg 5 and leg 6) located all in the ABL of the central parts of the Yellow sea (124.0°E~125.1°E, 34.3°N~36.4°N). The mole ratio and correlation analyses of soluble ion concentrations in the fine particles show that the sodium ion is from sea salt. Chloride depletion analyses indicate that the chloride enrichment in fine sea salt particles is found in the leg 1 and 2, and the chloride depletion is observed in leg 3, 4, 5, and 6. The leg averaged concentration of chloride depletion is 4.2, 5.1, 2.9, and 8.4 mol m^{-3} , respectively. The chloride enrichment may be caused by anthropogenic chloride ion in the Asia outflow. The chloride depletion is attributed to reaction between the sea salt aerosol and the acid gases transported from East Asia. The sea salt over the Yellow Sea can change the components of pollutants transported from East Asia. Based on the formation mechanism of internally mixed aerosol, an indirect method is developed to judge the mixing state of

基金项目: 国家自然科学基金 (No. 40775077, 40975064); 中国博士后科学基金 (No. 20090451544)

Supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 40775077, 40975064) and the Postdoctoral Science Foundation of China (No. 20090451544)

作者简介: 庞成明 (1978-), 男, 博士, E-mail: chengmingpang@126.com; * 通讯作者 (责任作者), E-mail: zifawang@mail.iap.ac.cn

Biography PANG Chengming (1978-), male, Ph.D., E-mail: chengmingpang@126.com; * **Corresponding author**; E-mail: zifawang@mail.iap.ac.cn

fine sea salt particles and calculate the internal mixing ratio. The fine sea salt particles are internally mixed when chloride depletion occurs, and the ratio of the internal mixture can be estimated from the chloride depletion ratio. According to the method, there are internally mixed fine sea salt particles observed in the leg 3, 4, 5, and 6 with leg averaged ratio of internal mixture being 54%, 44%, 33%, and 84%, respectively. Besides reaction time, there should be other factors that can influence the chloride depletion in sea salt and the mixing state and mixing ratio of fine sea salt particles.

Keywords ABL of the Yellow Sea; sea salt; fine particles; chloride depletion; mixing state

1 引言 (Introduction)

海盐气溶胶是大气(尤其是海区和沿海大气)中一种重要的自然气溶胶,能与酸性污染物(SO_2 、 NO_x 、 H_2SO_4 、 HNO_3 等)发生反应释放出HCl造成氯亏损(Clegg, 1985; Zhou *et al.*, 1990; Mulvaney *et al.*, 1993; Dasgupta *et al.*, 2007),这是大气化学中的重要过程之一.在不同情况下对大气化学起到不同作用,有时具有致酸作用(姚小红等, 1998c),有时能起到缓冲致酸的作用(姚小红等, 1998b).海盐氯亏损的研究历来受到重视,很多观测研究了海盐的氯亏损现象(Keene *et al.*, 1990; Zhou *et al.*, 1990; Shaw, 1991; Mulvaney *et al.*, 1993; 王珉等, 1993; 姚小红等, 1998a, 1998b, 1998c; 王珉等, 2000a, 2000b; Dasgupta *et al.*, 2007).在南极(Mulvaney *et al.*, 1993)、西太平洋(Dasgupta *et al.*, 2007)、大西洋(Keene *et al.*, 1990)等海区的大气气溶胶中都发现了氯亏损现象.阿拉斯加的观测发现当酸性污染气团入侵时海盐气溶胶氯亏损明显(Shaw, 1991).中国沿海地区(姚小红等, 1998a; 王珉等, 2000a, 2000b)也有明显的氯亏损现象,并且细粒子中氯亏损现象更明显(姚小红等, 1998a).青岛沿海海盐气溶胶总的氯亏损在36.9%~65.9%之间(王珉等, 2000a),不同粒径的气溶胶氯亏损范围不同,在粒径 $< 2.5\mu\text{m}$ 、粒径 $2.5\sim 10\mu\text{m}$ 、粒径 $> 10\mu\text{m}$ 这3个粒径段内氯亏损的变化范围分别为氯富集3.3%到氯亏损88.1%、氯亏损41.1%~66.1%、氯亏损22.6%~77.4%(王珉等, 2000b).

亚洲出流经常携带大量污染物经中国近海向韩国、日本及西太平洋输送,经过沿海地区 and 海区时酸性污染物能和海盐气溶胶发生反应,造成海盐氯亏损,消耗 SO_2 等,释放HCl(Moller, 1990),既改变了输送污染物的化学成分,也改变了海盐气溶胶的化学结构.东亚地区海盐氯亏损的观测都集中在沿岸地区(姚小红等, 1998a; 王珉等, 2000a, 2000b),而黄海等海盐源区的氯亏损没有得到重视,因此有必要评估黄海海盐气溶胶的氯亏损.氯

亏损过程中海盐气溶胶成分发生了变化,增加了 Na_2SO_4 或 NaNO_3 等污染成分,实质是形成了海盐-污染内部混合气溶胶.目前混合气溶胶的研究主要集中在沙尘气溶胶(Zhang *et al.*, 2003a, 2003b; Yuan *et al.*, 2006)、黑碳气溶胶(Cheng *et al.*, 2006; Moteki *et al.*, 2007; Shiraiwa *et al.*, 2007)等,海盐作为大气中重要的自然气溶胶,研究其混合状态也是必要的.本文利用ACE-Asia中C130飞机黄海边界层观测航段的气溶胶细粒子离子浓度资料,计算黄海海区海盐气溶胶的氯亏损程度,为我国酸性污染物与下游气溶胶相互作用程度的评估提供科学依据,并根据氯亏损提出利用气溶胶成分变化判断海盐气溶胶细粒子混合状态的方法,估算海盐细粒子的内部混合比,分析其影响因子.

2 实验和资料 (Experiment and data)

本文所用资料为亚洲太平洋区域气溶胶特征试验(ACE-Asia, 2001年春季)中NCAR C130飞机航测的气溶胶细粒子可溶离子浓度资料.采样仪器是粒子溶解采样仪(PILS),分析仪器是离子色谱仪(IC),PILS-IC在线连续观测气溶胶可溶离子成分的浓度,观测频率为 0.25min^{-1} ,但是每个观测周期内只对其中3'24"时间段内采集的样品进行测量分析,所测量成分如下: Na^+ 、 NH_4^+ 、 Ca^{2+} 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Cl^- 、 NO_3^- 和 SO_4^{2-} .详细的仪器和方法介绍见文献(Weber *et al.*, 2001; Orsini *et al.*, 2003).ACE-Asia试验中,PILS-IC观测只提供了细粒子(这里是指空气动力学直径小于 $1.3\mu\text{m}$ 的粒子)成份.

C130飞机在ACE-Asia试验中共进行了19次飞行观测,观测航线(Research Flight 简称为RF)范围覆盖了黄海、东海、日本海、日本南部以及日本周边近海区域.黄海是亚洲出流污染物向下游输送的必经区域之一,该区域气溶胶成分在一定程度上反映了亚洲出流污染物和海区气溶胶之间的相互影响,为了研究这种相互影响,本文选取C130飞机在黄海的观测数据进行分析.在19条航线中有6条航线的观测主体在黄海,分别为RF06(4月11日)、RF07(4月12日)、RF10(4月18日)、RF13(4月24

日)、RF14(4月25日)和RF18(5月2日),其航线轨迹和高度情况见图1(图审字[2010]第1067号).

由图1中轨迹和高度可知,在黄海的观测主要集中在边界层内,选取各个航线中的边界层观测航段作为本文的研究目标,定义4月11日RF06的01:52~03:13 UTC、03:41~05:40 UTC航段为航段1;4月12日RF07的03:16~04:21 UTC、05:42~06:27 UTC航段为航段2;4月18日RF10的01:11~02:48 UTC、03:37~04:38 UTC航段为航段3;4月24日RF13的01:54~03:11 UTC、04:28~06:17

UTC航段为航段4;4月25日RF14的03:21~03:58 UTC、04:51~05:31 UTC、07:33~07:57 UTC航段为航段5;5月2日RF18的05:20~06:21 UTC、06:41~07:30 UTC航段为航段6.对6个边界层观测航段的观测范围和高度进行统计,详细信息见表1.黄海边界层观测航段位于黄海中部,基本都沿124°E线(124.0°E~125.1°E)、在33°N~37°N之间南北往返观测,平均观测高度分别为263、256、725、297、403和324m.

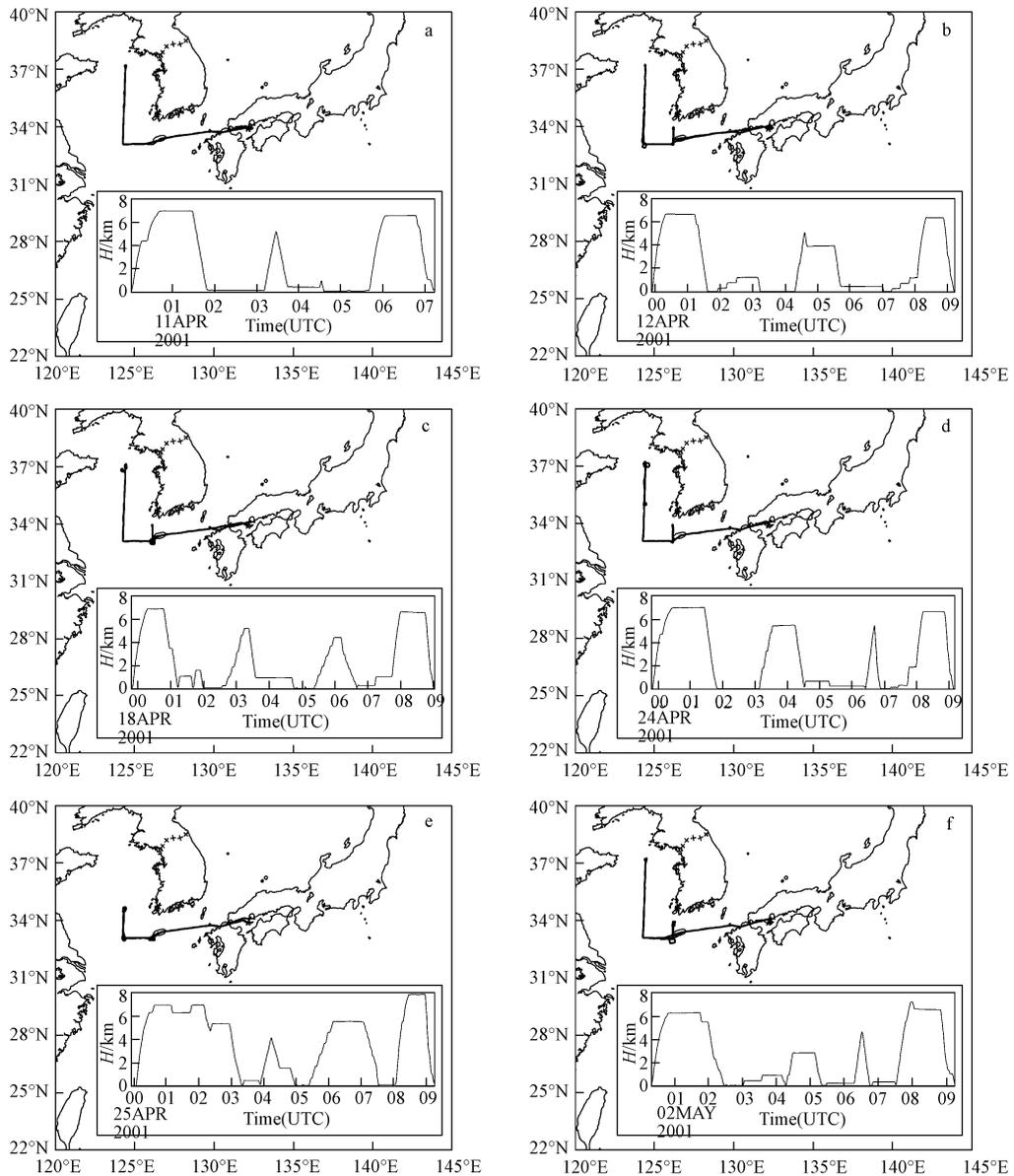


图1 ACE-Asia中C130飞机黄海观测航线的轨迹和高度图(a RF06; b RF07; c RF10; d RF13; e RF14; f RF18)

Fig. 1 The trajectory and height (H) of the research flight (RF) over the Yellow Sea by C130 airplane in ACE-Asia (a RF06; b RF07; c RF10; d RF13; e RF14; f RF18)

表 1 ACE-Asia 中 C130 飞机黄海边界层观测航段信息

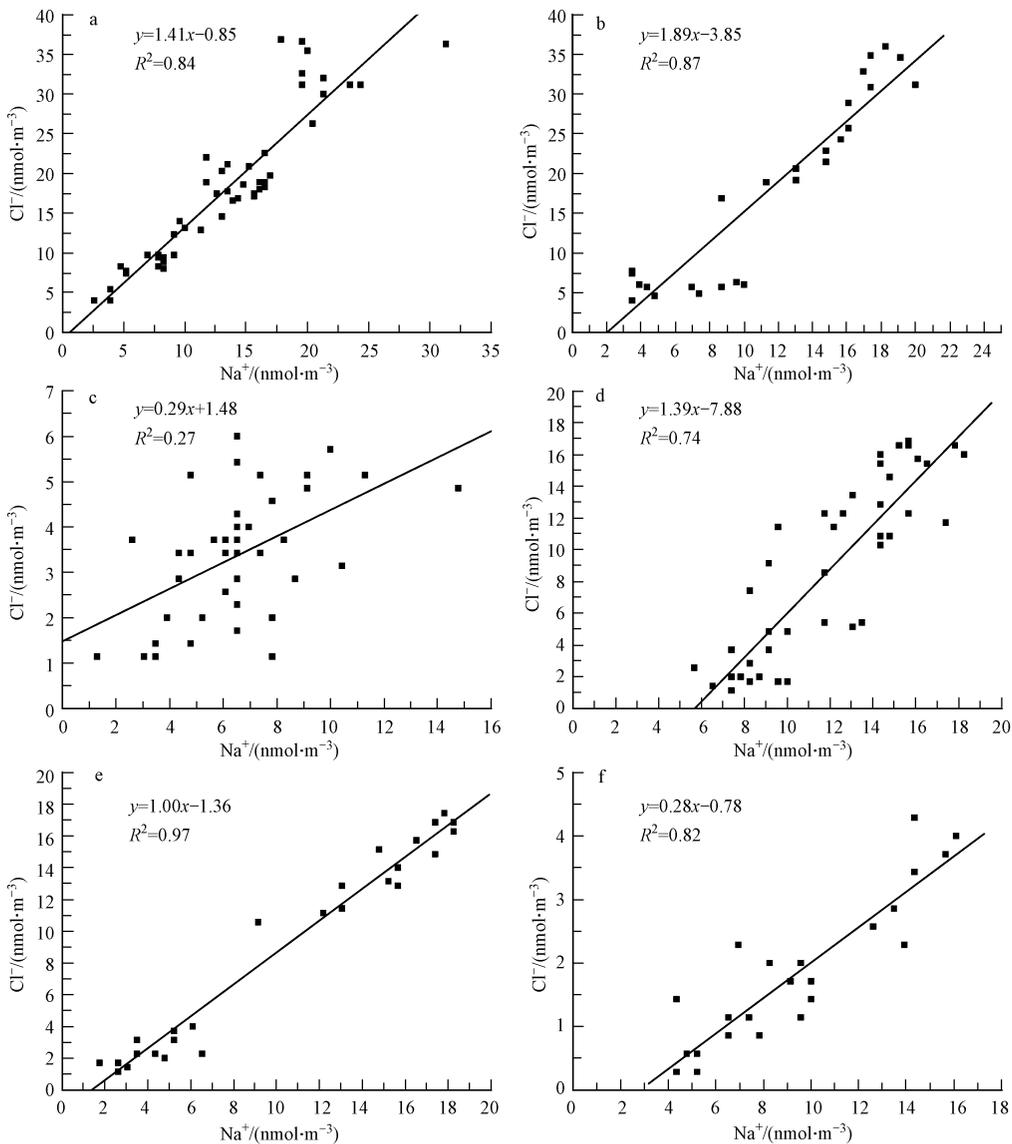
Table 1 List of observing legs by C130 airplane in ABL of the Yellow Sea during the ACE-Asia

观测航段	高度 /m	经度 (E)	纬度 (N)
1	263.2±224.8	124.34°±0.05°	35.36°±1.2°
2	256.5±249.0	124.32°±0.04°	34.74°±1.01°
3	725.6±389.0	124.55°±0.45°	34.55°±1.35°
4	297.2±296.6	124.34°±0.04°	35.50°±1.10°
5	403.4±427.3	124.56°±0.53°	33.78°±0.65°
6	324.4±300.2	124.34°±0.05°	35.32°±1.06°

3 结果和分析 (Results and analysis)

3.1 Na⁺、Cl⁻ 来源及氯亏损分析

离子相关分析是讨论离子是否同源的方法之

图 2 黄海海区细粒子中 Cl⁻ 和 Na⁺ 离子回归分析图 (a 航段 1; b 航段 2; c 航段 3; d 航段 4; e 航段 5; f 航段 6)Fig. 2 Regression analysis between Cl⁻ and Na⁺ in the fine particles over the Yellow Sea (a leg 1; b leg 2; c leg 3; d leg 4; e leg 5; f leg 6)

一. 利用 Pearson 积矩相关系数对 Na⁺ 和 Cl⁻ 离子的相关性进行分析, 计算得知 Na⁺ 和 Cl⁻ 离子的相关系数在 0.52 至 0.98 之间, 因此, 在各个黄海边界层观测航段, Na⁺-Cl⁻ 离子具有显著的相关性. Na⁺ 和 Cl⁻ 离子作回归分析, 结果见图 2. Na⁺ 和 Cl⁻ 离子能较好地线性回归. 分析表明 Na⁺ 和 Cl⁻ 主体来自同源 (海盐). 除海盐源外, Na⁺ 还有沙尘源, 但对 Na⁺ 和 Ca²⁺ 作相关分析, 发现其相关系数很小, 表明这几个黄海边界层观测航段观测到的 Na⁺ 都是来自海盐气溶胶.

排放初期的海盐气溶胶和海水成分一致, Cl⁻ 和 Na⁺ 摩尔比为常数 1.16 (Seinfeld *et al.*, 1998),

如果海盐气溶胶不发生反应, 其 Cl^-/Na^+ 摩尔比就不变, 但海盐和污染气团相遇时, 通常会和酸性气体 (SO_2 、 NO_x 、 H_2SO_4 、 HNO_3 等) 发生反应, 释放出气态 HCl 造成海盐气溶胶氯亏损 (Moller 1990). 氯亏损浓度可用下式计算:

$$C_{Cl\ dep} = C_{Cl\ ini} - C_{Cl\ res} \quad (1)$$

$$C_{Cl\ ini} = R C_{Na\ obs} \quad (2)$$

$$C_{Cl\ res} = C_{Cl\ obs} \quad (3)$$

式中, $C_{Cl\ dep}$ 为氯亏损浓度 ($nmol\ m^{-3}$), 正值表示氯亏损, 负值表示氯富集; $C_{Cl\ ini}$ 为氯离子初始浓度 ($nmol\ m^{-3}$); $C_{Cl\ res}$ 表示剩余 Cl^- 离子浓度 ($nmol\ m^{-3}$); $C_{Cl\ obs}$ 为观测样品 Cl^- 离子浓度 ($nmol\ m^{-3}$); $C_{Na\ obs}$ 为观测样品 Na^+ 离子浓度 ($nmol\ m^{-3}$); R 为海水中 Cl/Na 摩尔比常数 (1.16).

根据式 (1)、(2) 和 (3) 计算各个航段中海盐细粒子氯亏损情况 (见图 3), 航段 1 (图 3a) 和 2 (图 3b) 中大多数气溶胶样品都存在氯富集的现象, 氯富集最大分别为 $17.15\ nmol\ m^{-3}$, 表明这两个航段中氯离子除了海盐外还有其它源. 燃料燃烧也能产生氯离子 (Lightowler *et al.*, 1988), 在这两个航段中

很可能是污染气团中含有较多人为排放氯离子而造成的氯富集现象. 其它 4 个航段 (图 3c、d、e 和 f) 中绝大多数气溶胶样品氯亏损, 航段 3、4 和 6 中分别只有 1 个样品氯富集, 但浓度仅仅不到 $2\ nmol\ m^{-3}$, 考虑到观测误差, 这 3 个样品可以忽略. 航段 3、4、5 和 6 中, 氯亏损最大分别达到 12.2 、 10.1 、 5.4 和 $14.8\ nmol\ m^{-3}$, 平均氯亏损分别为 4.2 、 5.1 、 2.9 和 $8.4\ nmol\ m^{-3}$.

利用 HYSPLIT II 模式对各个航段作后向轨迹, 图 4 (图审字 [2010] 第 1067 号) 选取了代表性轨迹, 其它轨迹省略. 由后向轨迹可知, 航段 3、4、5 观测的气团为东亚大陆出流气团. 航段 3、4、5 结果表明黄海海盐气溶胶能够通过氯亏损过程改变东亚大陆向下游输送污染物的化学成分, 进而改变输送污染物对更下游地区的影响, 而输送的污染物也改变了黄海洋气溶胶的成分, 进而改变了海区海盐气溶胶的性质. 航段 6 观测的气团为来自日本附近的海洋性气团, 其输送的日本、韩国排放污染物与海盐气溶胶发生反应, 相比较东亚大陆出流气团, 形成了更强的氯亏损.

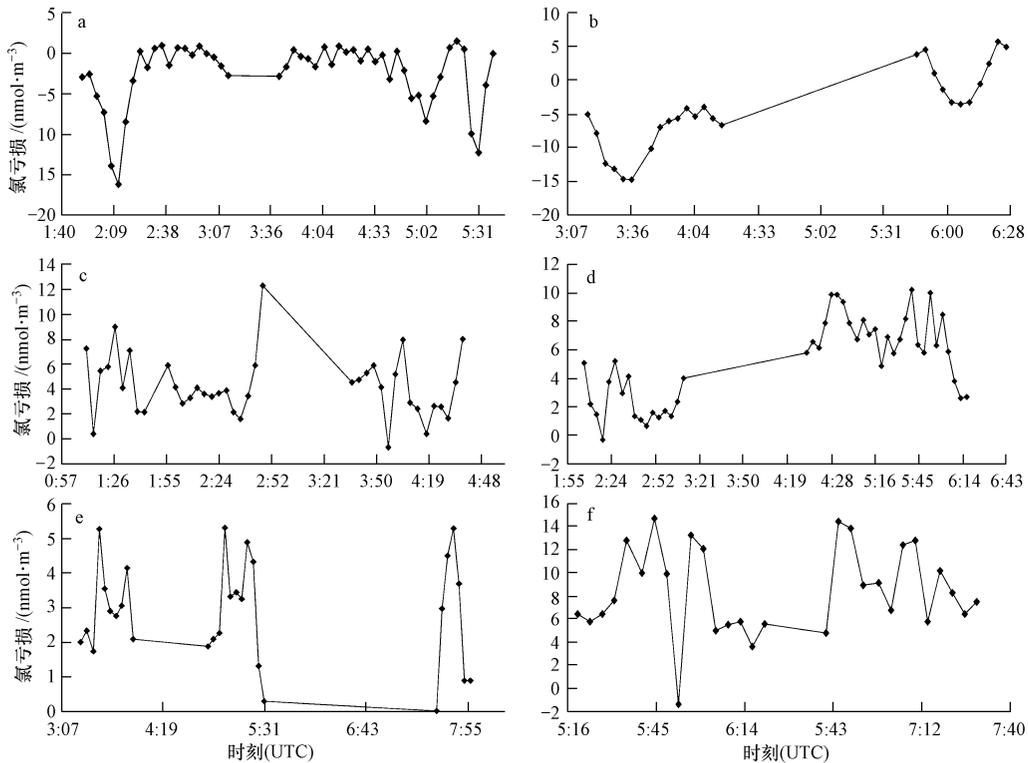


图 3 黄海边界层观测航段中海盐细粒子的氯亏损 (a 航段 1; b 航段 2; c 航段 3; d 航段 4; e 航段 5; f 航段 6)

Fig 3 Chloride depletion in the fine sea salt particles observed in the legs in the ABL of the Yellow Sea (a leg 1; b leg 2; c leg 3; d leg 4; e leg 5; f leg 6)

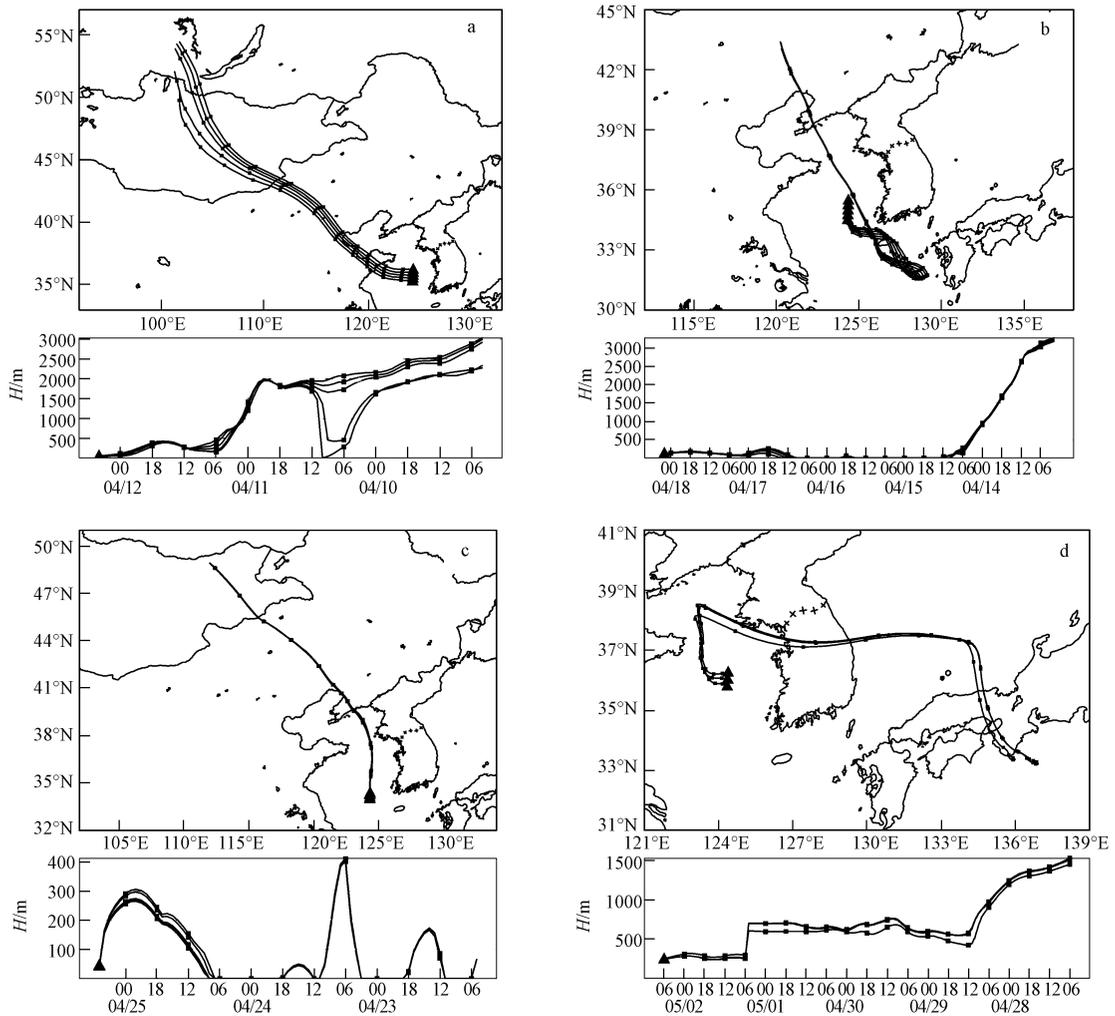


图 4 不同航段观测气团后向轨迹和高度例图 (a 航段 2; b 航段 3; c 航段 4; d 航段 6, 后向轨迹上方块为 6h 间隔点)

Fig. 4 Back trajectories and height of air mass observed in legs (a leg 2; b leg 3; c leg 4; d leg 6. The squares on the back trajectories are 6 h space points)

3.2 海盐细粒子混合状态和内部混合比的估算

气溶胶形成内部混合状态主要有两种机制,一种是不同种类气溶胶粒子发生碰并,一种是气溶胶粒子和气体发生非均相化学反应. 本文研究海盐细粒子的混合状态,而细粒子之间的碰并系数非常小 (Wexler *et al.*, 1994),碰并过程对细粒子混合状态的贡献应该很小,因此可以忽略碰并过程的作用,只考虑非均相反应对海盐细粒子内部混合的贡献. 氯亏损过程就是海盐发生非均相反应造成的,海盐成分发生变化,形成了 NaCl 和 Na_2SO_4 等的混合,即海盐-污染内部混合气溶胶,因此,可以用海盐是否发生氯亏损来判断海盐细粒子的混合状态. 海盐粒子看作一种类型的气溶胶,其成分本身就是多种成分,以 Na^+ Cl^- 为主体, Mg^{2+} Ca^{2+} SO_4^{2-} K^+ 为次要成分. 在没有其它来源的成分进入海盐时,虽然其

成分复杂,但是海盐应该看作外部混合气溶胶,只有其它来源的气溶胶与其混为一体后,才形成内部混合气溶胶,并且即使 NaCl 完全和 H_2SO_4 反应生成 Na_2SO_4 , 也应该是海盐和污染气溶胶的内部混合. 理论上来看,对于单颗粒采样,氯亏损 ($c_{\text{Cl}^- \text{dep}} > 0$) 表示该海盐气溶胶细粒子发生了内部混合,海盐内部混合比可用发生氯亏损的粒子数占总粒子数的比例计算;对于常规采样,由于其中包含很多粒子,氯亏损 ($c_{\text{Cl}^- \text{dep}} > 0$) 表示其中有海盐细粒子发生了内部混合,其内部混合比可用氯亏损占初始 Cl^- 离子的比例来估算:

$$R_{\text{in}} = \frac{c_{\text{Cl}^- \text{dep}}}{c_{\text{Cl}^- \text{ini}}} \times 100\% \quad (4)$$

式中, R_{in} 表示海盐细粒子内部混合比, $c_{\text{Cl}^- \text{dep}}$ 和 $c_{\text{Cl}^- \text{ini}}$ 的意义同式 (1).

根据 3.1 节中氯亏损分析结果和前面的内部混合状态判断方法可知, 航段 3、4、5 和 6 中都有海盐细粒子处于内部混合状态, 形成了海盐-污染内部混合气溶胶. 本文数据为常规采样, 根据式 (4) 计算航段 3、4、5 和 6 中海盐细粒子的内部混合比 (图 5),

各个航段中海盐细粒子的内部混合比均随时空变化, 变化范围分别为 7% ~ 87%、5% ~ 87%、12% ~ 70% 和 72% ~ 95%, 航段平均内部混合比分别为 54%、44%、33% 和 84%, 航段 6 中海盐细粒子的内部混合比最大.

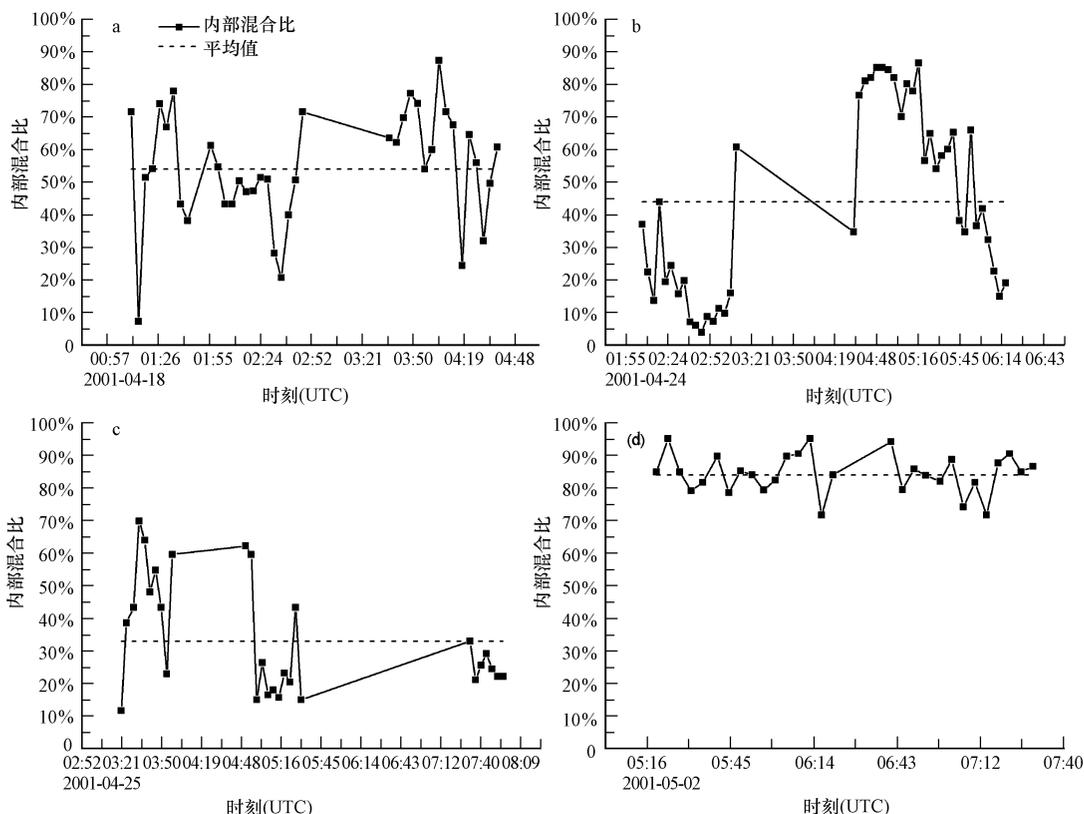


图 5 黄海边界层观测航段海盐细粒子内部混合比和航段平均值 (a 航段 3 b 航段 4 c 航段 5 d 航段 6)

Fig 5 Ratio of internally mixing and its average on leg of fine sea salt particles in the legs observed in ABL of the Yellow Sea (a leg 3; b leg 4; c leg 5; d leg 6)

3.3 影响因子分析

利用 ACE-Asia 期间观测数据进行海盐气溶胶氯亏损分析的文章很少. Maxwell-Meier *et al* (2004) 结合 ACE-Asia 期间黄海边界层 3 个观测航段的离子分析指出气团在海区的时间是海盐氯亏损的决定因素, 但是该文没有分析海盐氯亏损的程度, 也没有把 ACE-Asia 期间黄海边界层观测航段全部纳入分析范围, 考虑不够全面, 有可能造成结论的偏颇.

根据观测气团的后向轨迹 (图 4), 可以确定各个航段所观测气团的来源和移动路径以及气团在海区的时间. 航段 1 观测的气团来源于蒙古, 途经内蒙古、华北地区的北京、天津、唐山等地, 进入渤海, 最后到达黄海观测地点, 其在海区的时间为 1d 左右 (图略); 航段 2 观测的气团起源于蒙古或蒙古和内

蒙古中部边境, 途经内蒙古、京津地区或青岛等地, 混入东亚污染物后, 直接进入黄海, 到达观测地点, 其在海区的时间为 0.5d 左右 (图 4a); 航段 3 观测的气团分别起源于内蒙古东部和中部, 起源于内蒙古东部的气团经辽宁进入黄海, 到达观测地点, 在海区的时间为 4.5d (图 4b), 而起源于内蒙古中部的气团经山西、河南等地, 最后经江苏省进入黄海, 其在海区的时间为 2.5d (图略); 航段 4 观测的气团起始于蒙古或俄罗斯 (靠近中国和蒙古交界处), 经内蒙古、东北辽宁等地直接进入黄海, 到达观测地点, 气团在海区的时间为 0.5d 左右 (图 4c); 航段 5 观测的气团来源于蒙古东部, 途经内蒙古、辽宁进入黄海, 到达观测点前在海区的时间为 1d 左右 (图略); 航段 6 观测的气团起始于太平洋, 途经日本南部和韩国, 其时可以混入当地的污染物, 最后达到

黄海,一支先到达黄海的北部,再南下到达观测点(图4d),一支直接到达黄海南部观测点附近(图略),被观测之前在海区的时间为4d左右。

气团后向轨迹分析给出了气团在海区的时间,基本就是海盐气溶胶和不同来源的污染物中的酸性气体的反应时间,航段6和航段3观测海盐的反应时间最长,为2.5~4.5d远大于航段1、2、4和5的0.5~1d。由3.1节分析可知,虽然航段3和6观测的海盐都发生了较强的氯亏损,但是,并不是航段3和6的氯亏损远大于航段1、2、4和5。尽管航段4观测海盐的反应时间只有0.5d左右,其氯亏损(5.1 nmol m^{-3})大于航段3(4.2 nmol m^{-3})。航段1和5观测海盐的反应时间都是1d左右,航段2和4观测海盐的反应时间也基本相同(0.5d左右),但是航段1和2中海盐存在氯富集,而航段4和5中海盐氯亏损。这些分析表明除了反应时间外,海盐气溶胶氯亏损还受到其它因素的影响。唐孝炎等(2006)指出反应时间、反应物浓度、环境湿度、温度、粒子表面积等是影响非均相反应的重要因素。海盐气溶胶氯亏损作为海盐与酸性气体非均相反应的结果,也应该受到这些因素的综合影响,而不是由单一的反应时间(即气团在海区的时间)所决定。

由气团后向轨迹分析和氯亏损分析还可以看出,航段1和2观测的气团均来自于蒙古及周边(含内蒙古、俄罗斯),途经华北入海,海盐细粒子氯富集;航段3、4、5观测的气团均来自于蒙古及周边(含内蒙古、俄罗斯),途经辽宁或江苏入海,海盐细粒子氯亏损;航段6观测的气团来源于太平洋,途经日本、日本海、韩国后进入黄海,海盐细粒子氯亏损最强。氯富集表明航段1、2观测的氯离子有外来源,燃料燃烧也能产生氯离子(Lightowler *et al.*, 1988; 唐孝炎等, 2006),华北地区是人类活动聚集区,可能其排放的氯离子输送到黄海造成了海盐细粒子的氯富集。航段3、4、5、6观测到不同程度的氯亏损应该这是由于海盐非均相反应条件的差别造成的,但由于海盐与酸性气体的非均相反应发生在气团在海区移动的整个过程中,其影响因素是由整个海区后向轨迹上的环境条件决定的,而在ACE-Asia中没有沿气团轨迹观测,因此不能准确确定非均相反应影响因子的状况,现有数据条件不能给出多个因素对海盐氯亏损的综合影响机制。

由于本文分析的海盐细粒子的混合状态及内

部混合比都是以海盐细粒子氯亏损为基础进行的,其影响因子与氯亏损一样,也是多方面的综合影响,多个因子(反应时间、反应物浓度、环境湿度、温度、粒子表面积等)共同作用,造成了不同航段之间以及航段不同观测点海盐细粒子内部混合比的不同,但具体的影响机制限于数据条件本文不进行深入分析。

外场试验中很难进行沿气团移动轨迹的观测,而数值模式作为很好的研究工具能提供气团轨迹上的气象要素、污染物要素等,提供了研究多影响因子对氯亏损(海盐非均相反应)综合影响机制的机会,今后工作中会利用数值模式对其进行深入研究。

3.4 不确定性分析

本文通过判断Na来自海盐并利用氯亏损判断海盐细粒子混合状态的方法是基本可行的,但计算海盐细粒子内部混合比的间接算法存在不确定性,由于海盐粒子主要在表面发生非均相反应,内部氯离子一般不会反应,造成这种用氯亏损比例估算的内部混合比可能比实际情况低估。考虑到间接方法不可能像单颗粒分析技术那样精确地确定海盐细粒子的内部混合比,而目前单颗粒分析海盐内部混合比的研究很少,可以接受本文的间接分析方法。将来的工作中可以用单颗粒分析技术和气溶胶常规观测方法同时观测,验证海盐粒子内部混合比间接算法的准确性,并利用气溶胶模式详细模拟海盐气溶胶混合和演变过程,模拟研究海盐非均相反应的多个影响因子的作用,数值模拟和观测分析相结合研究海盐气溶胶的混合状态和内部混合比。

4 结论 (Conclusions)

黄海是亚洲出流向下流地区输送污染物的必经途径之一,本文利用ACE-Asia试验中多个黄海边界层观测航段(位于黄海中部)观测的气溶胶细粒子离子浓度进行离子摩尔比和相关分析,发现各个航段观测的气溶胶中 Na^+ 离子来自海盐;氯亏损分析表明航段1、2中存在氯富集,可能亚洲出流携带的人为排放氯离子造成这种现象;而航段3、4、5、6中海盐细粒子都存在氯亏损的现象,海盐与输送的酸性气体发生非均相反应造成了海盐氯亏损,航段平均氯亏损分别为 4.2 、 5.1 、 2.9 和 8.4 nmol m^{-3} 。航段3、4、5观测的气团为东亚大陆出流气团,黄海海盐气溶胶具有改变东亚大陆向下流输送污染物

化学成分的能力, 输送污染物也改变了海区海盐气溶胶的成分。

根据内部混合气溶胶形成机制的分析, 提出可用钠离子来自海盐并且海盐气溶胶氯亏损判断海盐气溶胶细粒子处于内部混合状态, 并用氯亏损比例估算海盐细粒子的内部混合比。根据这种方法分析了黄海边界层海盐细粒子的混合状态和内部混合比, 结果表明航段 3、4、5 和 6 中都有内部混合的海盐细粒子, 航段平均内部混合比分别为 54%、44%、33% 和 84%。

影响因子分析表明除了反应时间外, 海盐气溶胶氯亏损还受到其它因素 (如反应物浓度、环境湿度、温度、粒子表面积等) 的影响, 多个因子 (反应时间、反应物浓度、环境湿度、温度、粒子表面积等) 共同作用, 造成了不同航段之间以及航段不同观测点海盐细粒子氯亏损情况以及内部混合比的不同, 但限于现有数据条件, 不能对具体的影响机制进行分析。

责任作者简介: 王自发 (1972—), 男, 博士, 研究员, 博士生导师, 主要从事大气化学模式发展和应用研究。E-mail wangzifa@mail.iap.ac.cn

参考文献 (References):

- Cheng Y F, Eichler H, Wiedensohler A, *et al*. 2006 Mixing state of elemental carbon and non-light-absorbing aerosol components derived from in situ particle optical properties at Xinken in Pearl River Delta of China [J]. *Journal of Geophysical Research*, 111 (D20204): doi 10.1029/2005JD006929
- Clegg S L. 1985 Potential degassing of hydrogen chloride from acidified sodium chloride droplets [J]. *Atmospheric Environment* 19: 465-470
- Dasgupta P K, Campbell S W, Ahn R S, *et al*. 2007 Conversion of sea salt aerosol to NaNO_3 and the production of HCl: Analysis of temporal behavior of aerosol chloride/nitrate and gaseous HCl/ HNO_3 concentrations with AM [J]. *Atmospheric Environment* 41 (20): 4242-4257
- Keene W C, Pszenny A A P, Jacob D J, *et al*. 1990. The geochemical cycling of reactive chlorine through the marine troposphere [J]. *Global Biogeochemical Cycles* 4: 407-430
- Lighthowler P J, Cape J N. 1988. Sources and fate of atmospheric HCl in the U. K. and Western Europe [J]. *Atmospheric Environment* 22: 7-15
- Mawell M, Eier K, Weber R, Song C, *et al*. 2004. Inorganic composition of fine particles in mixed mineral dust-pollution plumes observed from airborne measurements during ACE-Asia [J]. *J Geophys Res* 109, D19S07. doi 10.1029/2003JD004464
- Moller D. 1990. The Na/C1 ratio in rainwater and the sea salt chloride cycle [J]. *Tellus* 42B: 254-262
- Moteki N, Kondo Y, Miyazaki Y, *et al*. 2007. Evolution of mixing state of black carbon particles: Aircraft measurements over the western Pacific in March 2004 [J]. *Geophysical Research Letters* 34 (L11803): doi 10.1029/2006GL028943
- Mukaney R, Coulson G F J, Corr H F J. 1993. The Fractionation of sea salt and acids during transport across an Antarctic ice shelf [J]. *Tellus Series B-Chemical and Physical Meteorology*, 45 (2): 179-187
- Orsini D A, Ma Y L, Sullivan A, *et al*. 2003. Refinements to the particle-into-liquid sampler (PILS) for ground and airborne measurements of water-soluble aerosol composition [J]. *Atmospheric Environment* 37 (9/10): 1243-1259
- Seinfeld J H, Pandis S N. 1998. *Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change* [M]. New York, USA: John Wiley & Sons, Inc. 444
- Shaw G E. 1991. Aerosol chemical components in Alaska air masses 2: sea salt and marine product [J]. *J Geophys Res* 96 (D12): 22369-22372
- Shiraiwa M, Kondo Y, Moteki N, *et al*. 2007. Evolution of mixing state of black carbon in polluted air from Tokyo [J]. *Geophysical Research Letters* 34 (L16803): doi 10.1029/2007GL029819
- 唐孝炎, 张远航, 邵敏. 2006. 大气环境化学 [M]. 北京: 高等教育出版社. 185-203
- Tang X Y, Zhang Y H, Shao M. 2006. *Atmospheric Environmental Chemistry* [M]. Beijing: Higher Education Press. 185-203 (in Chinese)
- 王珉, 胡敏. 2000a. 青岛沿海大气气溶胶中海盐源的贡献 [J]. *环境科学*, 21 (5): 83-85
- Wang M, Hu M. 2000a. Sea salt source contribution to the aerosol in Qingdao seashore area [J]. *Environmental Science* 21 (5): 83-85 (in Chinese)
- 王珉, 胡敏. 2000b. 青岛沿海大气气溶胶中氯亏损的研究 [J]. *环境科学学报*, 20 (增刊): 40-43
- Wang M, Hu M. 2000b. Chloride depletion in Qingdao coastal aerosol [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 20 (supp): 40-43 (in Chinese)
- Weber R J, Orsini D, Daun Y, *et al*. 2001. A particle-into-liquid collector for rapid measurement of aerosol bulk chemical composition [J]. *Aerosol Science and Technology*, 35 (3): 718-727
- Wexler A S, Lumann F W, Seinfeld J H. 1994. Modeling urban and regional aerosols: I. model development [J]. *Atmospheric Environment* 28 (3): 531-546
- 吴兑, 陈位超, 甘春玲, 等. 1993. 台山铜鼓湾低层大气盐类气溶胶分布特征 [J]. *气象*, 19 (8): 8-12
- Wu D, Chen W C, Gan C L, *et al*. 1993. The distribution of lower atmospheric salt aerosols for the Tong-gu Bay in Taishan, Guangdong Province [J]. *Meteorological Monthly*, 19 (8): 8-12 (in Chinese)
- 姚小红, 郝吉明, 王玮, 等. 1998a. 厦门海岸气溶胶中氯亏损研究 [J]. *中国环境科学*, 18 (1): 34-38

- Yao X H, Hao J M, Wang W, *et al*. 1998a Chloride depletion in coastal aerosol at Xiamen [J]. *China Environmental Science*, 18 (1): 34-38 (in Chinese)
- 姚小红, 黄美元, 高会旺, 等. 1998b 海盐氯循环对输送污染物致酸的缓冲作用 [J]. *大气科学*, 22 (6): 913-918
- Yao X H, Huang M Y, Gao H W, *et al*. 1998b Sea-salt chloride cycles buffers rainwater acidified by transported pollutants [J]. *Scientia Atmospherica Sinica* 22 (6): 913-918 (in Chinese)
- 姚小红, 黄美元, 高会旺, 等. 1998c 沿海地区海盐和大气污染物反应的致酸作用 [J]. *环境科学*, 19 (3): 22-27
- Yao X H, Huang M Y, Gao H W, *et al*. 1998c The mechanism of reaction between sea salt with atmospheric pollutants to acidify rainwater in coastal [J]. *Environmental Science* 19 (3): 22-27 (in Chinese)
- Yuan H, Zhuang G, Rahn K A. 2006 Composition and mixing of individual particles in dust and nondust conditions of north China [J]. *J Geophys Res* 111 (D20208): doi 10.1029/2005JD006478
- Zhang D, Iwasaka Y, Shi G. 2003a Mixture state and size of Asian dust particles collected at southwestern Japan in spring 2000 [J]. *J Geophys Res* 108 (D24): 4760 doi 10.1029/2003JD003869
- Zhang D, Zang J, Shi G, *et al*. 2003b Mixture state of individual Asian dust particles at a coastal site of Qingdao, China [J]. *Atmospheric Environment* 37 (28): 3895-3901
- Zhou M Y, Yang S J, Panungo F P, *et al*. 1990 Chemistry of marine aerosols over the western Pacific Ocean [J]. *J Geophys Res* 95 (D2): 1779-1787