

青岛沿海大气气溶胶中海盐源的贡献

王珉, 胡敏(北京大学环境科学中心 环境模拟与污染控制国家重点实验室, 北京 100871, E-mail: wang-m in1999@hotmail.com)

摘要: 重点研究青岛沿海地区大气气溶胶的海盐来源. 在 Na 主要来自于海盐, Cl 存在亏损的情况下, 为确定大气气溶胶中的海盐源贡献率, 将 Na 和 Cl 作为海盐源参比元素计算得到的海盐源贡献率分别作为上限和下限, 得出青岛沿海地区大气气溶胶中海盐源的年均质量浓度贡献率大致为 6.3% ~ 9.7%. 海盐源对气溶胶的贡献随气溶胶粒径增大而增加. 青岛沿海大气气溶胶氯亏损在 36.2% ~ 65.9% 范围内, 是大气中气态无机氯的来源之一.

关键词: 气溶胶; 海盐源; 参比元素; 贡献率; 青岛

中图分类号: X131.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2000)05-0083-03

Sea Salt Source Contribution to the Aerosol in Qingdao Seashore Area

Wang M in, Hu M in(State Key Laboratory of Environmental Simulation and Pollution Control, Center for Environmental Sciences, Peking University, Beijing 100871, China E-mail: wangm in1999@hotmail.com)

Abstract This paper focused on discussing the sea salt source contribution to the aerosol in coast area of Qingdao. Due to most of the Na coming from the sea salt aerosols, and Cl depletion, the range which sea salt contributes to the coast aerosol was estimated by using Na and Cl as the indicators, respectively. The annual average contribution of sea salt source to the aerosol in Qingdao seashore area is about 6.3% ~ 9.7%. Sea salt source contribution to the coast aerosol increased with the diameter of particulate. The chloride depletion in aerosol varied from 36.2% ~ 65.9%, as one of the source contributing to the gaseous inorganic chloride in the atmosphere.

Keywords: aerosol; sea salt source; reference element; contribution ratio; Qingdao

在风的压力下, 空气进入海水中形成气泡, 当这些气泡破碎时便产生雾状和喷射的液滴, 这就形成了海盐气溶胶. 海盐气溶胶中的 Cl⁻ 容易被 H₂SO₄ 和 HNO₃ 置换出来, 生成 HCl. 由于 HCl 和细粒子洗脱效率的差异^[1], 使得降水具有低 pH 值(pH < 5.0)^[2]. 在距离海洋较近的大气中, 一般湿度较大, 这样由海盐和城市排放的 NO_x 和 SO₂ 分别构成 NaCl-NO_x-H₂O(汽)-空气体系和 NaCl-SO₂-H₂O(汽)-空气体系, 促使大气中的 NO_x 和 SO₂ 最终以硝酸盐和硫酸盐气溶胶的形式去除. 在海岸地区由于人为污染物的排放, 海盐气溶胶中 Cl 和 Br 通过异相反应从海盐中的无机形态变为活泼的气态形式(比如 Cl₂ 和 Br₂)的过程可能更为活跃, 有助于沿海地区对流层中的臭氧损耗和小分子碳氢化合物的分解. 要研究海盐源气溶胶对沿海地区大气环境的影响, 首先要确定的就是海盐源气溶胶对沿海地区大气气溶胶的贡献率.

1 样品采集和分析

于 1997-09 ~ 10, 1997-12, 1998-05, 1998-08 和 1998-11 分 5 次进行了大气气溶胶的采集. 采样点位于青岛市东部石老人旅游度假区气象度假村内, 距西部的市区约 10km, 向南 80m 是黄海, 向东 5km 为崂山,

向北 10km 为高科技工业园的工业区. 采样装置设在崂山区监测站二楼楼顶的平台上, 距地面约 10m. 共采集气溶胶样品 45 组 135 个. 气溶胶采用自制的三级(< 2.5μm, 2.5~ 10μm, > 10μm)撞击式采样器, 有机膜过滤, KB40 型采样泵(崂山电子实验厂), 气体流量设定为 30L/min. 每 24h 获得 1 组(3 个)样品. 采样前后均将滤膜在干燥器中恒重, 用天平(DT-100 型, 北京光学仪器厂)称量, 采用差减法获得质量浓度. 滤膜在塑料烧杯中以去离子水作溶剂, 于室温下分 2 次用超声波震荡洗涤各 30min, 以 0.25μm 孔径的微孔滤膜(北京化工学校工厂)过滤, 2 次的滤液合并于一根样品管中, 所得溶液为水溶性组分. 采用荷兰 ECN(The Netherland Energy Research Foundation)组装的离子色谱(Dionex 公司的 AS9-SC 分离柱; AG9-SC 保护柱; Bio-Rad 公司的电导检测器; SYKNM 高压泵 S1000 系统; 淋洗液为 4.5mmol/L Na₂CO₃, 2mmol/L NaHCO₃)分析浸出液中的 SO₄²⁻、NO₃⁻、Cl⁻、F⁻、Br⁻ 和 NH₄⁺(ECN1239A 检测器). Ca²⁺、K⁺、Na⁺、K⁺、Mg²⁺

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(29877002, 29837190)
作者简介: 王珉(1974~), 男, 硕士, 现在青岛市环境科学研究所工作, 主要从事海陆边界层气溶胶研究.
收稿日期: 1999-12-18

和 Ca^{2+} 用原子吸收法(HITACHI 180-80)测定.

2 结果和讨论

海洋气溶胶中主要元素组分是 Cl 、 Na 、 Mg 、 Ca 、 K 、 S 和 Br , 由于其主要来源于海水飞沫, 所以与海水的主

成分一致, 且其元素浓度比, 如 Cl/Na 、 Mg/Na 、 Cl/Mg 等亦与海水中的相应比值接近. 因此, 这些元素一般被称为海洋元素. 在开放的海洋中这些元素的比例几乎没有变化^[3]. 大洋海水中主要组分的浓度见表 1.

表 1 大洋海水中主要组分的浓度/ $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$

组分	Na^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}	K^+	Cl^-	SO_4^{2-}	Br^-	F^-
浓度	10760	1294	412	399	19350	2712	66.8	1.3

在气溶胶海盐源贡献的计算中, 国内外一般采取的方法是选定某种元素作为海盐源的参比元素, 假设样品中的参比元素全部来自海盐源, 样品中某元素的海盐源的含量按照海盐中该元素与参比元素的比例和样品中参比元素的含量推算得出. 计算公式如下:

$$c_{\text{is}} = K_{\text{is}} \cdot c_{\text{rf}} \quad B_i = c_{\text{is}}/c_i$$

式中, c_{is} 为某一化学组分的海盐源浓度; B_i 为海盐源所占的比重; c_i 为组分的浓度; c_{rf} 为样品中的参比元素的浓度; K_{is} 为海水中组分与参比元素的浓度比.

Na^+ 在海水中的浓度远大于其它阳离子(大约为 Mg^{2+} 的 9 倍, Ca^{2+} 和 K^+ 的 450 倍); 海洋大气中的 Na^+ 95% 以上来自海水, 而且在大气中以较大颗粒形

式存在, 化学性质稳定. 因此, Na 常被选为作为海盐源物质的参比元素. 由于大气可以不受海洋、陆地等地表的绝对限制而通过大气环流使其中含有的气溶胶向四处扩散, 所以在沿海地区大气气溶胶中的 Na 不仅仅来自海洋, 还会有部分来自陆地源, 比如土壤扬尘. 选用 Na 作为参比元素将必然使结果偏大. 监测结果表明在属于取暖季节的 11、12 月份, 由于人为源排放的大大增加, 所采集的青岛海岸地区气溶胶样品中 Na 和 Cl 相关性较差, 而在非采暖季节 Na 和 Cl 则有着很好的相关性(见表 2), 这表明 Na 和 Cl 主要来自海盐气溶胶.

Cl 是海盐中另一种最为主要的元素, 在海盐中的

表 2 Na 与 Cl 的相关系数

采样时间	1997-09-10	1997-12	1998-05	1998-08	1998-11
相关系数	0.77($n=30$)	0.47($n=33$)	0.96($n=18$)	0.93($n=24$)	0.69($n=33$)

质量浓度比 Na 高了近 1 倍, 所以也常被选作参比元素. 但是在沿海地区, 海盐气溶胶中有 3% 到 20% 的氯以气态氯的方式从气溶胶中挥发入大气^[4]; SO_2 和 NO_x 被 NaCl 液滴吸收, 随后被氧化为 H_2SO_4 和 HNO_3 , 液滴中的低 pH 值导致 HCl 的损失; 另外, 海盐 NaCl 与已生成的 H_2SO_4 、 HNO_3 也会发生反应导致 HCl 的损失. 这就使得海洋气溶胶中的氯与钠的比例低于海盐, 产生氯亏损. 另一方面, 陆地大气中的 HCl 主要来自燃烧过程, 特别是燃煤^[5]. 燃料燃烧产生的氯钠比远大于海盐的比值, 从而可能在陆地气溶胶(特别是细粒子)中产生氯富集. 氯亏损使得计算得到的海盐源贡献百分率偏小; 氯富集则使之增大. 对于沿海地区(海岸)气溶胶来说必然会受到这 2 种因素的共同影响. 为了确定气溶胶样品中氯亏损还是氯富集, 将过量氯定义为:

$$\text{Cl}_{\text{过量}} = \text{Cl}_{\text{样品}} - \text{Cl}_{\text{参比}}$$

$$\text{Cl}_{\text{参比}} = \text{Na}_{\text{样品}} / (\text{Na}/\text{Cl})_{\text{海洋}}$$

式中, $\text{Cl}_{\text{过量}}$: 样品中过量氯的浓度, 负值表示有氯亏损, 正值表示有氯富集; $\text{Cl}_{\text{样品}}$: 样品中 Cl 的浓度; $\text{Na}_{\text{样品}}$: 样品中 Na 的浓度; $(\text{Na}/\text{Cl})_{\text{海洋}}$: 海水中 Na 与 Cl 的浓度比.

结果表明(表 3), 除 1998-12 空气动力学直径 <

$2.5\mu\text{m}$ 的细粒子之外, 其它样品均表现出明显的氯亏损. 所以可以认定 TSP(总悬浮颗粒物)样品中以氯亏损为主.

表 3 气溶胶中的氯亏损($\text{Cl}_{\text{过量}}/\text{Cl}_{\text{参比}}$)/%

采样时间	< $2.5\mu\text{m}$	$2.5 \sim 10\mu\text{m}$	> $10\mu\text{m}$	TSP
1997-09-10	- 54.8	- 66.1	- 72.1	- 65.9
1997-12	3.3	- 41.3	- 77.4	- 36.2
1998-05	- 88.1	- 57.7	- 42.8	- 59.6
1998-08	- 73.8	- 41.1	- 22.6	- 44.4
1998-11	- 57.5	- 60.1	- 49.9	- 56.1

表 3 还表明, 1997 年秋、冬季氯亏损主要表现在 > $10\mu\text{m}$ 的粗粒子上, 1998 年春、夏季氯亏损则主要表现在 < $2.5\mu\text{m}$ 的细粒子上; 1998 年冬季与 1997 年冬季不同, 氯亏损在 $2.5 \sim 10\mu\text{m}$ 粒径段略高. 总体来讲, 青岛沿海大气气溶胶氯亏损在 36.2% ~ 65.9% 范围内, 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. 氯亏损受陆地大气污染物水平(如 NO_x 、 SO_2 等)和陆地-海洋气候等多方面因素的影响, 因而变化范围大, 但季节变化规律不一致.

综上所述, 考虑到气溶胶中氯亏损的存在, 以氯作为指示剂计算海盐源百分率必然使结果偏小, 而气溶胶中的钠并非全部来自海盐, 以钠作为指示剂必然使

结果偏大. 虽然不能得到准确值, 却可以由此获得各组影响. 计算结果见表 4、表 5.

分海盐源百分比的上下限, 即以前者结果为下限, 以后表 4、5 中由于 Cl、Br 存在亏损, 其海盐来源百分

者结果为上限. 同时忽略海气界面富集效应所产生的

表 4 TSP 中主要离子的海盐来源(Cl 为指示剂)/%

采样时间	SO ₄ ²⁻	Br ⁻	F ⁻	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	总计 ¹⁾
1997-9、10	1.5	13.0	0.04	34.1	1.4	1.0	18.9	3.1
1997-12	2.2	100	0.1	63.9	2.6	5.4	11.9	7.2
1998-05	4.1	27.0	0.5	40.5	3.1	7.1	18.5	11.7
1998-08	0.9	17.7	0.05	55.6	1.5	1.9	25.2	2.7
1998-11	2.1	95.6	0.07	43.9	1.2	2.2	15.2	4.0

1) 指表中离子的海盐来源质量浓度之和在 TSP 中所占的比例.

比大于 100% 的以 100% 标出. 这样估计 TSP 中海盐源所占的百分比为: 1997-09、10, 3.1% ~ 5.7%; 1997-12, 7.2% ~ 9.0%; 1998-05, 11.7% ~ 19.5%; 1998-08, 2.7% ~ 3.6%; 1998-11, 4.0% ~ 6.4%. 如果前 4 次数据平均近似为全年平均值则海盐源占 TSP 的 6.3% ~ 9.7%. 海盐源质量浓度贡献百分率随气溶胶粒径的增大而增大(表 6). 在 < 2.5 μ m 的细粒子中近似为 3.5% ~ 5.4%; 在 2.5 ~ 10 μ m 的粒子中近似为 6.0% ~ 10.1%; 在 > 10 μ m 的粗粒子中近似为 15.4% ~

22.8%. 上述数据没有表现出明显的季节变化, 原因在于一方面海盐气溶胶的浓度强烈的依赖于风速, 抵消了海洋方向风频的部分影响; 另一方面, 12 月份样品氯亏损最少, 而 Na 相对其它季节来源于海盐的比例较低, 于是导致 12 月份海盐来源百分比的计算值整体偏高. 5 月份采样期间海洋方向风频是所有采样期中最高的, 风速也较大, 所以海盐来源百分比最高; 同时较大的风速使得海面上产生了较多的粗粒子海盐气溶胶, 增大了粗粒子气溶胶中的海盐源贡献.

表 5 TSP 中主要离子的海盐来源(Na⁺ 为指示剂)/%

采样时间	SO ₄ ²⁻	Br ⁻	F ⁻	Cl ⁻	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	总计 ¹⁾
1997-09、10	4.4	38.1	0.1	100	100	4.1	3.1	55.6	5.7
1997-12	3.4	100	0.2	100	100	4.0	8.5	18.6	9.0
1998-05	10.1	66.9	1.3	100	100	7.8	17.6	45.8	19.5
1998-08	1.7	31.9	0.1	100	100	2.6	3.4	45.3	3.6
1998-11	4.7	100	0.2	100	100	2.8	5.0	34.6	6.4

1) 指表中离子的海盐来源质量浓度之和在 TSP 中所占的比例

表 6 不同粒径主要离子的海盐来源质量分数/%

采样时间	Cl ⁻ 为指示剂			Na ⁺ 为指示剂		
	< 2.5 μ m	2.5~ 10 μ m	> 10 μ m	< 2.5 μ m	2.5~ 10 μ m	> 10 μ m
1997-09、10	1.7	2.2	4.0	2.7	7.3	8.6
1997-12	7.5	5.8	8.9	7.4	7.6	22.4
1998-05	2.0	11.5	47.1	8.5	19.0	62.9
1998-08	0.7	4.8	5.5	1.6	6.7	6.0
1998-11	17	6.6	6.4	2.7	11.0	9.3
近似年平均值 ¹⁾	3.5	6.0	15.4	5.4	10.1	22.8

1) 指将前 4 次数据平均近似为全年平均值

3 结论

- (1) 分别以 Na 和 Cl 作为指示剂给出海盐源对沿海大气气溶胶中各组分贡献的范围, 其中 Na、Mg、Cl、Br 主要来自海洋源, 海盐源对 TSP 的贡献在 6.3% ~ 9.7% 范围内.
- (2) 海盐源对气溶胶的贡献随气溶胶粒径增大而增加.
- (3) 青岛沿海大气气溶胶氯亏损在 36.2% ~ 65.9% 范围内, 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:

1 Xin L et al. Model simulation of rainout and washout from a warm stratiform. J. Atmos. Chem., 1990, 10: 1 ~ 26.

2 姚小红等. 沿海地区海盐和大气污染物反应的致酸作用. 环境科学, 1998, 19(3): 22~ 27.

3 霍兰·H·D 著, 初次平等译. 大气和海洋化学. 北京: 科学出版社, 1986. 156.

4 Erickson D J et al. Seasonal estimates of global atmospheric sea-salt distributions. Journal Geophysical Research, 1986, 91(D1): 1067~ 1072.

5 Lightowler P J and Cape J N. Sources and fate of atmospheric HCl in the U. K. and Western Europe. Atmospheric Environment, 1988, 22: 7~ 15.