

行政院國家科學委員會專題研究計畫成果報告

海鹽氣膠氯損失形成鹽酸氣體及其他無機含氯氣體之探討 Research on the chloride deficits from the sea salt aerosol to form HCl and other inorganic chloride compounds

計畫編號：NSC 89-2211-E-002-102

執行期限：89 年 8 月 1 日至 90 年 7 月 31 日

主持人：鄭福田 國立台灣大學環境工程學研究所

一、中文摘要

本研究主要在探討海鹽氣膠氯損失所形成的鹽酸氣體及其他含氯無機氣體進入大氣中之機制，以及其可能之量。氯損失之主要機制包含有酸性氣體溶入氣膠，造成鹽酸氣體揮發至大氣之酸性取代反應、海鹽氣膠與大氣中五氧化二氮反應生成硝基氯及海鹽氣膠與二氧化氮直接反應形成亞硝醯氯。研究方法為根據已知海鹽氣膠與氯相間之化學反應，以及本研究於台北古亭、屏東恆春、高雄楠梓等採樣測站對於參與反應相關物種 HCl、NO、NO₂、NH₃、HNO₃、O₃、大氣氣膠中水溶性離子之測定結果，計算氣膠之 pH 值、五氧化二氮生成速率及量測大氣中二氧化氮濃度，最終計算得到海鹽氣膠鹽酸、硝基氯、亞硝醯氯三種型態揮發至大氣之量與其分別佔總氯損失之比率。

關鍵詞：海鹽氣膠、氯損失、大氣化學

Abstract

The emission of chloride from the sea-salt aerosol dechlorination and other pathways, which produce most of the volatile inorganic chlorine in the marine boundary layer, was explored in his study. Most HCl was released in the acid-displacement reactions involving acidic gases scavenged by sea-salt aerosol. Gaseous ClNO₂ and ClNO were formed from the uptake of N₂O₅ and O₃. Based on the heterogeneous reactions between gases and sea-salt aerosols and the observed concentrations of HCl, NO, NO₂, NH₃, HNO₃, O₃, and atmospheric aerosols sampled at Taipei, Pingtung, and Kaohsiung,

the emissions of HCl, ClNO₂, ClNO into the marine boundary layer were estimated.

Keywords: sea-salt aerosol, chloride deficit, atmospheric chemistry

二、緣由與目的

海鹽氣膠(sea-salt aerosol)即是源自海水之氣膠。海水中鹽類含量為 3.5%，其中約含有 85% 氯化鈉。而在海鹽氣膠初形成時，氣膠內之氯離子與鈉離子質量比例(以下稱為氯鈉比，其值約為 1.8:1) (Seinfeld and Pandis, 1998)應與海水中之氯鈉比相同，但 Martens 等人 (1973)於波多黎各之細粒氣膠中，發現其氯鈉比平均較海水少了 12%，而其它學者則發現一般大氣中氣膠之氯鈉比較海水少了 3%~100% (Duce et al., 1965; McInnes, 1994; Ten Harkel, 1997; Pio, 1998; Zhuang et al., 1999; Cheng et al., 2000; Ebert et al., 2000; Kerminen et al., 2000)，這種海鹽氣膠中氯離子減少的現象稱為「氯損失」(chloride deficit)。由所觀察到的「氯損失」現象可以知道，在海鹽氣膠傳輸過程中，初生海鹽氣膠液滴內的氯會與環境中的物質反應，而改變海鹽氣膠之組成狀態，並以各種含氯氣體型式揮發到大氣中，此氣態無機含氯氣體會直接以乾沈降或藉由濕沈降而被掃除，致使雨水含量中之氯鈉比較海水之氯鈉比為高(Keene et al., 1986; Seinfeld and Pandis, 1998)。

造成海鹽氣膠氯損失之異相反應包含致酸物質溶入海鹽氣膠中導

致鹽酸氣體揮發、氧化劑與海鹽氣膠之反應、以及其他空氣污染物與海鹽氣膠之反應。由於在形成海鹽氣膠氣損失的反應過程中，產生成多種含氯氣體，且其參與重要大氣光化反應，因此研究海鹽氣膠氣損失的成因並進而探討海鹽氣膠對大氣中含氯氣體之貢獻應相當重要。

此外，海鹽氣膠中所逸出的含氯氣體多為大氣中氯原子的前驅物種，由於氯原子可能在大氣化學反應中扮演著重要角色，為了解氯原子在大氣中可能之角色與濃度，必須了解其前驅物種在大氣中之生成量，藉此了解大氣中氯原子可能濃度。氯原子的前驅氣體在大氣傳送過程中與其他不同物種反應，致使氣膠內氯離子以上述各種型態進入大氣，其中亦包括在對流層較不易光解之鹽酸氣體(HCl)，此四種無機含氯氣體在對流層來源穩定，為對流層最主要產生氯原子之無機含氯氣體。因此本研究期以探討台灣地區海鹽氣膠氣損失量，並嘗試著利用相關機制瞭解因氣損失而形成之主要無機含氯氣體。本研究嘗試結合實驗與模式，推估並計算重要海鹽氣膠氣損失形成主要之無機含氯氣體種類以及其產生量。

因此本研究包含有下列研究內容：

1. 探討造成海鹽氣膠氣損失之重要機制。
2. 探討海鹽氣膠氣損失反應所生成之主要無機含氯物種。
3. 瞭解海鹽氣膠氣損失之量。
4. 計算海鹽氣膠氣損失生成各主要無機含氯物種之產生量。

三、結果與討論

本研究嘗試結合量測實驗與模式預測，推估並計算重要海鹽氣膠氣損失形成主要之無機含氯氣體種類以及其產生量。量測部分為分別於台北古亭、屏東恆春、高雄楠梓量測大氣中臭氧、氮氧化物、鹽酸氣體、氯氣、硝酸氣體之大氣濃度，以

及氣膠內鉀離子、鈉離子、鈣離子、鎂離子、硝酸根離子、銨根離子、氯離子、硫酸根離子等水溶性離子之大氣濃度，另外並量測大氣相對濕度與溫度之氣象條件，以供模式計算。

本研究使用模式計算三種海鹽氣膠氣損失所形成的鹽酸、硝基氯、與亞硝基氯等無機含氯氣體，結果顯示，三種含氯氣體中，形成鹽酸氣體的量為最大，其次為硝基氯，亞硝基氯則為最少量。模式計算所得之各無機含氯氣體量及海鹽氣膠總氣損失量如表 1 所示，其中總氣損失量為量測大氣氣膠氯鈉比所得，藉由初生海鹽氣膠氯鈉比(1.8:1)扣除大氣氣膠採樣量測所得氯鈉比，結果皆換算為鹽酸氣體量表示。藉由形成之無機含氯氣體分別佔總氣損失量之分率，可知所有測站鹽酸氣體皆佔海鹽氣膠氣損失量最大，其次為硝基氯，亞硝基氯為最低，各無機含氯氣體佔總氣損失比率如表 2 所示，其中屏東恆春測站由於氮氧化物之濃度較低，因此其藉由形成硝基氯及亞硝基氯兩無機含氯氣體揮發至大氣量較少。

表 1 各無機含氯氣體形成量計算

	台北古亭	屏東恆春	高雄楠梓
HCl(ppb)	0.5~4.6	0.6~1.4	0.05~2.00
ClNO ₂ (ppb)	0~3.3	0~0.1	0~0.65
ClNO(ppb)	3~740	3.5×10^{-4} ~0.2	20~73
總氣損失(HCl, ppb)	0.53~6.2	0.68~1.71	0.69~2.2

表 2 無機含氯氣體佔總氣損失比率

	台北古亭	屏東恆春	高雄楠梓
HCl(%)	18~97	21~97	10~97
ClNO ₂ (%)	0~80	0~10	0~81
ClNO(%)	0.1~17	3.7×10^{-5} ~0.02	2~10

各測站各採樣時段，藉由計算所得之鹽酸、硝基氯、亞硝基氯三者形成量之總和佔氣損失總量的比例於台北古亭站約為 75%至 98%；屏東恆春為 49%至 92%；高雄楠梓為 86%至 99%。

鹽酸、硝基氯、亞硝基氯三者所造成氣損失比率之關係圖如圖 1 至圖 3 所示。台北古亭與高雄楠梓兩測站之氣損失形式較相似，形成鹽酸氣體在日間佔氣損失比

率較大，夜間佔氣損失比率較小；形成硝基氣、亞硝醯氣兩機制則於夜間才佔有較高之氣損失比率，其原因為如硝酸之酸性氣體濃度於日間較高，導致海鹽氣膠氣損失產生鹽酸氣體的酸取代機制於日間較重要，而硝基氣之前驅物五氧化二氮於日間濃度較低，導致氣損失形成硝基氣之機制於日間相對較少。另一方面，酸性氣體於夜間濃度較低，大氣中五氧化二氮之濃度較高，形成硝基氣之反應成為主導夜間海鹽氣膠氣損失之機制。由以上可知在人為污染較嚴重之台北古亭、高雄楠梓兩測站，日間海鹽氣膠氣損失主要機制為形成鹽酸氣體，夜間則為形成硝基氣氣體為主要機制。

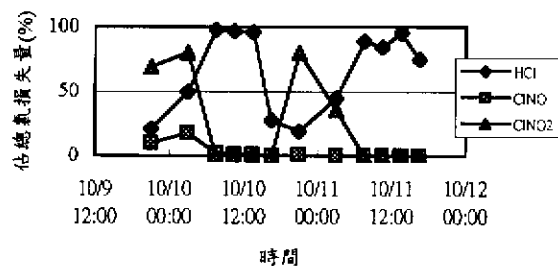


圖1 各生成無機含氮氣體佔總氣損失之量(台北古亭)

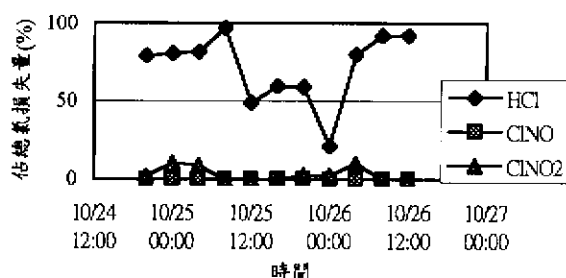


圖2 各生成無機含氮氣體佔總氣損失之量
(屏東恆春)

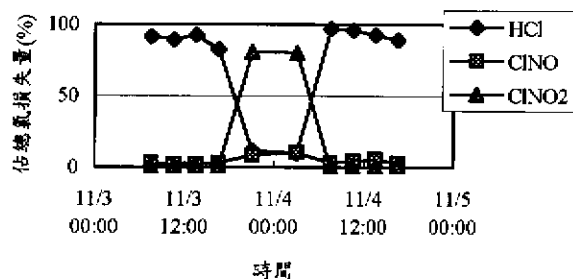


圖3 各生成無機含氮氣體佔總氣損失之量(高雄楠梓)

四、計畫成果自評

本研究之最終研究目標為計算出海鹽氣膠氣損失形成鹽酸氣體、硝基氯氣體、亞硝酸氯氣體量，以及其佔氣損失之比率。藉由本研究之研究內容，分別進行野外採樣及藉由模式進行計算，得到相當重要之結果。

參考文獻

- [1] Cheng, Z. L., K. S. Lam, L. Y. Chan, T. Wang, K. K. Cheng, "Chemical characteristics of aerosols at coastal station in Hong Kong. I. Seasonal variation of major ions, halogens and mineral dusts between 1995 and 1996", *Atmos. Environ.*, Vol.34, p.p.2771-2783 (2000).
- [2] Duce, R. A., J. W. Winchester, and T. W. van Nahl, "Iodine, Bromine and Chlorine in the Hawaii Marine Atmosphere," *J. Geophys. Res.*, Vol. 70, pp. 1775-1799 (1965).
- [3] Ebert, M., S. Weinbruch, P. Hoffmann, and H. M. Ortner, "Chemical Characterization of North Sea Aerosol Particles", *J. Aerosol Sci.*, Vol. 31, p.p.613-632 (2000).
- [4] Keene, W. C., A. A. P. Pszenny, J. N. Galloway, and M.E. Hawley, "Sea-Salt Corrections and Interpretation of Constituent Ratios in Marine Precipitation", *J. Geophys. Res.*, Vol. 91, D6, p.p.6674-6658(1986).
- [5] Kerminen, Veli-Matti, K. Teinila, and R. Hillamo, "Chemistry of Sea-Salt Particles in the Summer Antarctic Atmosphere", *Atmos. Environ.*, Vol. 34, p.p.2817-2825(2000).
- [6] Martens, C. S., J. J. Wesolowski, R. C. Harris, and R. Kaifer, "Chlorine Loss from Puerto Rican and San Francisco Bay Area Marine Aerosols," *J. Geophys. Res.*, Vol. 78, pp.8778-8792 (1973).
- [7] McInnes, L. M., D. S. Covert, P. K. Quinn, and M. S. Germani, "Measurements of Chloride Depletion and Sulfur Enrichment in Individual Sea-Salt Particles Collected from the Remote Marine Boundary Layer", *J. Geophys. Res.*, Vol. 99, D4, p.p.8257-8268(1994).
- [8] Pio, C. A., and D. A. Lopes, "Chlorine Loss from Marine Aerosol in a Coastal Atmosphere", *J. Geophys. Res.*, Vol. 103, D19, p.p.25263-25272 (1998).
- [9] Seinfeld, John H., *Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change*, A Wiley-Interscience Publication (1998)
- [10] Ten Harkel, M. J., "The Effects of particle-size Distribution and Chloride Depletion of Sea-Salt aerosols on Estimating Atmospheric Deposition at a coastal site", *Atmos. Environ.*, Vol.31, p.p.417-427 (1997).
- [11] Zhaung, Y., C. Seigneur, J. H. Seinfeld, M. Jacobson, S. L. Clegg, F. S. Binkowski, "A Comparative review of inorganic Aerosol Thermodynamic Equilibrium Modules: Similarities, Differences, and their likely cause ", *Atmos. Environ.*, Vol. 34, p.p.117-137(2000).