海洋大气边界层中二甲硫醚 (DMS) 的数值模拟

郑 敏 李兴生

(中国气象科学研究院, 北京 100081)

摘 要

利用一维光化学模式, 以二甲硫醚 (Dimethylsulfide, 简称 DMS) 为源模拟了未污染海洋大气边界层硫化物循环. 由“Stagnant-film”模式计算 DMS 的海-气通量, 计算结果与实测资料有较好的一致性. DMS 与 OH 反应, SO_2 的非均相化学转化过程, NSS-SO_4^{2-} 及 MSA 的非均相清除速率以及干沉降速率是控制未污染海洋大气中 SO_2 , NSS-SO_4^{2-} 及 MSA 浓度及分布的关键因素. 此外, 海面风速、边界层高度及海表面热通量也影响硫化物浓度的垂直分布.

关键词 海洋大气、DMS、数值模拟

1 引 言

由海洋浮游生物产生的 DMS 是未污染海洋大气硫循环中硫化物的主要来源^[1, 2], 由实测资料用“Stagnant-film”模式计算得到的 DMS 全球海-气通量为 $0.5-1.2 \times 10^{12} \text{ mol/a}$ ^[2, 3], 这在全球自然气态硫排放量中占有重要地位. 其它海洋挥发性硫化物通量如 CS_2 ($0.01 \times 10^{12} \text{ mol} \cdot \text{S/a}$), COS ($0.011 \times 10^{12} \text{ mol} \cdot \text{S/a}$) 及 H_2S (不定) 相对 DMS 来说很小.

近年来有关海洋 DMS 的一个更为人们注意的问题是, 海洋输送至大气中的 DMS 经氧化形成的硫酸盐气溶胶是海洋大气中云凝结核 (CCN) 的主要来源, 而云凝结核密度的变化会影响地球辐射平衡. Charlson 等^[4]曾预计 CCN 加倍可以抵消由于 CO_2 加倍可能造成的气温升高. 因此, 海洋大气中的 DMS 及其氧化产物的辐射效应对气候的负反馈作用已引起广泛重视, 而硫化物循环是这一问题的首要环节.

实验和理论研究结果表明, DMS 海-气输送、DMS 在大气中氧化 (主要与 OH) 成 MSA 和 SO_2 进而氧化成 NSS-SO_4^{2-} , 加上硫化物气溶胶的干湿沉降, 构成了未污染海洋大气硫循环的主要特征^[3, 5-8]. 本文准备利用一维光化学模式结合气象条件的参数化, 模拟赤道附近夏季未污染海洋大气边界层硫化物循环. 进而在这个模式的基础上, 试验探讨化学和气象因素对海洋大气 DMS, SO_2 , NSS-SO_4^{2-} 及 MSA 浓度变化的影响, 以及大气中以 DMS 为源的硫化物循环、转化的过程和机理.

2 模式简介

为模拟未污染海洋大气边界层硫化物的循环,我们建立了一个一维光化学模式,垂直湍流扩散采用参数化方法,研究在不同条件下 DMS 及其在大气中经氧化形成的 SO_2 , H_2SO_4 和 MSA ($\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$) 的垂直浓度分布和时变规律. 模式中的主要方程为

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial Z} \left(K_z \rho \frac{\partial (C_i/\rho)}{\partial Z} \right) + P_i - L_i C_i + S_i, \quad (1)$$

$$i=1, 2, 3, \dots, 20,$$

式中 C_i 为大气中第 i 种微量气体成分的浓度, K_z 是垂直湍流扩散系数, ρ 是大气密度, P_i 是该物质成分的化学生成项, $L_i C_i$ 为化学消耗项, S_i 为源汇项.

模式的高度范围是从海洋表面到边界层顶, 分层采用 0, 10, 30, 100(m), 以上每隔 100m 一层, 垂直湍流扩散系数分为两种情况计算:

(1) $\overline{(W'T')}_0 < 0$, 为稳定条件,

$$K_z = 0.35U_* Z(1 - Z/h)^{3/2} / (1 + 4.7Z/L), \quad (2)$$

其中 U_* 是地面摩擦速度, h 是边界层高度, L 是 $M-O$ 长度,

$$L = \frac{TU_*^3}{gk\overline{(W'T')}_0}, \quad (3)$$

其中 $T=300\text{K}$, $g=10\text{m} \cdot \text{s}^{-2}$, $k=0.35$ (Karman 常数), $\overline{(W'T')}_0$ 是海面热通量. 不同时刻 U_* 和 $\overline{(W'T')}_0$ 的值在计算前分别给出.

(2) $\overline{(W'T')}_0 > 0$, 为不稳定条件, 根据 Wyngaard 和 Brost^[9] 提出的 Top-down 和 Bottom-up Diffusion 理论

$$K_z = \frac{W_* Z_i [(1 - Z/Z_i) + CZ/Z_i]}{(g_b + Cg_i)}, \quad (4)$$

其中

$$W_* = \left[\frac{g}{T} \overline{(W'T')}_0 Z_i \right]^{1/3}, \quad (5)$$

$$g_i = a(1 - Z/Z_i)^{-3/2}, \quad (6)$$

$$g_b = b(Z/Z_i)^{-3/2}, \quad (7)$$

其中 $a=0.01$, $b=0.4$, $c=-0.2$ (边界层顶部的夹卷率), Z_i 是对流边界层高度.

在基准模式中, 给定边界层高度为 1km, U_* 和 $\overline{(W'T')}_0$ 的值如表 1, 其中海面风速中等, 热

表 1 基准模式中不同时刻 U_*^2 , $\overline{(W'T')}_0$ 和 T_{sea} 的分布值

时 间 (h)	0	2	4	6	8	10	12	14	16	18	20	22
$U_*^2 (\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-2})$	0.045	0.050	0.060	0.065	0.060	0.055	0.045	0.040	0.045	0.055	0.050	0.050
$\overline{(W'T')}_0 (^\circ\text{C} \cdot \text{m/s})$	0.012	0.013	0.014	0.015	0.014	0.013	0.011	0.010	0.012	0.012	0.011	0.011
$T_{\text{sea}} (^\circ\text{C})$	29.51	29.50	29.47	29.45	29.45	29.47	29.51	29.60	29.65	29.57	29.55	29.53

通量值很小,这种弱不稳定条件是海洋较为特征的一种情形,而且与 Liu 等^[10]以及 Toon 等^[6]模拟的气象条件类似.

由于到目前为止,对海-气界面的分子扩散过程和湍流扩散还不清楚,没有非常满意的物理或数学模式来估计 DMS 海-气通量值.现在一般采用的是“Stagnant-film”模式即气体交换模式

$$F = V_p(C_G/H - C_L),$$

其中 V_p 为海-气界面气体传输速度,也称气体交换系数, C_G 为大气中 DMS 浓度, H 为亨利系数, C_L 为表层海水 DMS 浓度. 因为 $C_G/H \ll C_L$, 所以近似有

$$F = -V_p C_L, \quad (8)$$

式中 V_p 为风速和 Schmidt (Sc) 数的函数.

本模式涉及的化学反应有 53 个,如表 2, 3 所列,其中有 11 个光分解反应. 模式中可变浓度的微量气体成分包括: DMS, SO_2 , H_2SO_4 , MSA, OH, HO_2 , NO_3 , O, CH_3O_2 , O('D), NO, NO_2 , H_2O_2 , HNO_3 , O_3 , CH_3O , HO_2NO_2 , CH_3OOH , CH_2O 和 HONO. 固定浓度廓线的成分有: N_2 , O_2 , CH_4 , H_2 和 CO, 它们的体积混合比分别取为 0.78084 (N_2), 0.20948 (O_2), 1.60×10^{-6} (CH_4), 0.55×10^{-6} (H_2) 和 0.60×10^{-7} (CO). 模式中利用的大气压强、水汽含量及大气密度均来自美国标准大气 (1976).

光化学离解速率的计算参照 Thompson^[11]的方案,考虑无云情况下波长由 250nm 至 775nm 的光谱区内的 O_3 吸收、瑞利散射和海表面反射. 设置纬度为 5°N , 太阳倾角为 20° , 海面反照率为 0.06, O_3 柱浓度参见 Thompson^[11].

基准模式中,参考 Sze 和 Ko^[12]以及 Toon 等^[6]的分析和观测数据,给出 SO_2 的非均相化学反应转化成 NSS-SO_4^{2-} 的反应速率 (化学反应方程 40) 为 $2.0 \times 10^{-5} \text{s}^{-1}$, NSS-SO_4^{2-} 和 MSA 的非均相清除速率为 $5.8 \times 10^{-6} \text{s}^{-1}$, HNO_3 , H_2O_2 , CH_2O 和 CH_3OOH 的非均相清除速率为 $5.8 \times 10^{-7} \text{s}^{-1}$.

基准模式下边界除了有 DMS 海-气输送通量之外,还给出了白天 NO 海-气通量 $0.10 \times 10^{-6} \text{mol/m}^2 \cdot \text{d}$ ^[10],再给定其它物质成分的干沉降速率 (cm/s): 1.0 (SO_2), 1.0 (H_2SO_4), 1.0 (MSA), 0.5 (NO_3), 1.0 (O), 0.01 (NO_2), 0.2 (HNO_3), 0.05 (O_3), 1.0 (HO_2NO_2), 1.0 (CH_3OOH) 和 0.3 (CH_2O), 剩下未提及的气体成分的干沉降速率取 0.

边界层顶存在着物质交换,在基准模式中,参照 Berresheim^[7]的分析计算结果,给定 DMS 的向上通量为 $1.0 \times 10^{-6} \text{mol/m}^2 \cdot \text{d}$, SO_2 的向下通量 $0.25 \times 10^{-6} \text{mol/m}^2 \cdot \text{d}$, H_2SO_4 的向下通量 $0.50 \times 10^{-6} \text{mol/m}^2 \cdot \text{d}$, MSA 的向下通量 $0.07 \times 10^{-6} \text{mol/m}^2 \cdot \text{d}$, HNO_3 的向下通量 $0.03 \times 10^{-6} \text{mol/m}^2 \cdot \text{d}$, O_3 的向下通量 $0.4 \times 10^{-6} \text{mol/m}^2 \cdot \text{d}$. 为维持氮的收支平衡,根据 Liu 等^[10]的分析结果,给出 NO_x ($\text{NO} + \text{NO}_2$) 向下 $0.2 \times 10^{-6} \text{mol/m}^2 \cdot \text{d}$ 的通量.

3 模式计算结果和分析

通过计算 DMS 的海-气传输速率,得到的 DMS 海-气通量值在凌晨最大,为 $6.61 \times 10^{-6} \text{mol/m}^2 \cdot \text{d}$,午后最小,为 $3.79 \times 10^{-6} \text{mol/m}^2 \cdot \text{d}$,平均为 $5.10 \times 10^{-6} \text{mol/m}^2 \cdot \text{d}$,与 Bates 等得到的全球夏季赤道平均值 $4.97 \times 10^{-6} \text{mol/m}^2 \cdot \text{d}$ ^[2]非常接近. 一般全球平均通量为 $3.7-9.1 \times 10^{-6} \text{mol/m}^2 \cdot \text{d}$.

表2 光分解反应和化学反应方程式

编 号	光分解反应方程式	编 号	光分解反应方程式
(1)	$O_3 + h\nu \rightarrow O(^1D) + O_2$	(7)	$CH_2O + h\nu \rightarrow 2HO_2 + CO$
(2)	$O_3 + h\nu \rightarrow O + O_2$	(8)	$NO_2 + h\nu \rightarrow NO + O$
(3)	$HNO_3 + h\nu \rightarrow OH + NO_2$	(9)	$NO_3 + h\nu \rightarrow NO_2 + O$
(4)	$H_2O_2 + h\nu \rightarrow 2OH$	(10)	$NO_3 + h\nu \rightarrow NO + O_2$
(5)	$CH_3OOH + h\nu \rightarrow CH_3O + OH$	(11)	$HNO_2 + h\nu \rightarrow HO + NO$
(6)	$CH_2O + h\nu \rightarrow CO + H_2$		
编 号	化学反应方程	速率常数 ^{a)}	
(1)	$(CH_3)_2S + OH \rightarrow \alpha SO_2 + (1-\alpha)CH_3SO_3H + \text{Products}$	$(8.0 \pm 0.5) \times 10^{-12}$	
(2)	$(CH_3)_2S + O \rightarrow SO_2 + \text{Products}$	$1.3 \times 10^{-11} \exp(400/T)$	
(3)	$(CH_3)_2S + NO_3 \rightarrow \alpha SO_2 + (1-\alpha)CH_3SO_3H + NO_2 + \text{Products}$	5.4×10^{-13}	
(4)	$SO_2 + O + M \rightarrow H_2SO_4 + M$	$3.4 \times 10^{-32} \exp(-1130/T)$	
(5)	$SO_2 + OH + M \xrightarrow{H_2O} H_2SO_4 + M$	$3.0 \times 10^{-31} (300/T)^{3.4} (p=0), 2.0 \times 10^{-12} (p=\infty)$	
(6)	$O(^1D) + N_2 \rightarrow O + N_2$	$1.8 \times 10^{-11} \exp(107/T)$	
(7)	$O(^1D) + O_2 \rightarrow O + O_2$	$3.2 \times 10^{-11} \exp(67/T)$	
(8)	$O(^1D) + H_2O \rightarrow 2OH$	2.2×10^{-10}	
(9)	$OH + CO \xrightarrow{O_2} CO_2 + HO_2$	$1.5 \times 10^{-13} (1+0.6P)$	
(10)	$OH + CH_4 \xrightarrow{O_2} H_2O + CH_3O_2$	$2.4 \times 10^{-12} \exp(-1710/T)$	
(11)	$CH_3O_2 + NO \rightarrow CH_3O + NO_2$	$4.2 \times 10^{-12} \exp(180/T)$	
(12)	$CH_3O_2 + HO_2 \rightarrow CH_3OOH + O_2$	$7.7 \times 10^{-14} \exp(1300/T)$	
(13)	$O(^1D) + CH_4 \xrightarrow{O_2} CH_3O_2 + OH$	1.4×10^{-10}	
(14)	$O(^1D) + CH_4 \rightarrow CH_2O + H_2$	1.4×10^{-11}	
(15)	$CH_3OOH + OH \rightarrow CH_3O_2 + H_2O$	1×10^{-11}	
(16)	$CH_3O_2 + CH_3O_2 \rightarrow 2CH_3O + O_2$	$1.6 \times 10^{-13} \exp(220/T)$	
(17)	$CH_3O + O_2 \rightarrow CH_2O + HO_2$	$1.2 \times 10^{-13} \exp(-1350/T)$	
(18)	$CH_2O + OH \xrightarrow{O_2} CO + HO_2 + H_2O$	1×10^{-11}	
(19)	$HO_2 + HO_2 \rightarrow H_2O_2 + O_2$	$2.3 \times 10^{-13} \exp(590/T) + 1.7 \times 10^{-33} [M] \exp(1000/T)$	
(20)	$HO_2 + O_3 \rightarrow OH + 2O_2$	$1.4 \times 10^{-14} \exp(-580/T)$	
(21)	$HO_2 + OH \rightarrow H_2O + O_2$	$(7+4P_{alm}) \times 10^{-11}$	
(22)	$OH + H_2O_2 \rightarrow HO_2 + H_2O$	$3.1 \times 10^{-12} \exp(-187/T)$	
(23)	$OH + O_3 \rightarrow HO_2 + O_2$	$1.6 \times 10^{-12} \exp(940/T)$	
(24)	$OH + H_2 \xrightarrow{O_2} HO_2 + H_2O$	$6.1 \times 10^{-12} \exp(-2030/T)$	
(25)	$HO_2 + NO \rightarrow OH + NO_2$	$3.7 \times 10^{-12} \exp(240/T)$	
(26)	$NO + O_3 \rightarrow NO_2 + O_2$	$1.8 \times 10^{-12} \exp(-1370/T)$	
(27)	$NO + O + M \rightarrow NO_2 + M$	$1.2 \times 10^{-31} (300/T)^{1.8} (p=0), 3.0 \times 10^{-11} (p=\infty)$	
(28)	$NO_2 + O_3 \rightarrow NO_3 + O_2$	$1.2 \times 10^{-13} \exp(-2450/T)$	
(29)	$NO_2 + O \rightarrow NO + O_2$	9.3×10^{-12}	
(30)	$NO + NO_3 \rightarrow 2NO_2$	2.0×10^{-11}	
(31)	$NO + OH + M \rightarrow HNO_2 + M$	$7.0 \times 10^{-31} (300/T)^{2.6} (p=0), 1.5 \times 10^{-11} (300/T)^{0.5} (p=\infty)$	
(32)	$NO_2 + OH + M \rightarrow HNO_3 + M$	$2.6 \times 10^{-30} (300/T)^{3.2} (p=0), 2.4 \times 10^{-11} (300/T)^{1.3} (p=\infty)$	
(33)	$NO_2 + HO_2 + M \rightarrow HO_2NO_2 + M$	$2.3 \times 10^{-31} (300/T)^{4.6} (p=0), 4.2 \times 10^{-12} (p=\infty)$	
(34)	$HNO_3 + OH \rightarrow NO_3 + H_2O$	$9.4 \times 10^{-15} \exp(778/T)$	
(35)	$HO_2NO_2 + M \rightarrow HO_2 + NO_2 + M$	$1.3 \times 10^{14} \exp(-10418/T)$	
(36)	$O + O_2 + M \rightarrow O_3 + M$	$6.0 \times 10^{-34} (300/T)^{2.3}$	
(37)	$HO_2 + O \rightarrow OH + O_2$	$3 \times 10^{-11} \exp(200/T)$	
(38)	$HNO_2 + OH \rightarrow NO_2 + H_2O$	6.6×10^{-12}	
(39)	$CH_2O + NO_3 \xrightarrow{O_2} HNO_3 + HO_2 + CO$	6.3×10^{-16}	
(40)	$SO_2 \xrightarrow{\text{非均相转化}} H_2SO_4$		
(41)	$H_2SO_4 \text{ 非均相清除}$		
(42)	$HNO_3, H_2O_2, CH_2O \text{ 和 } CH_3OOH \text{ 非均相清除}$		

a) 反应速率单位是分子·厘米·秒制; M是空气分子浓度,

三分子反应速率 $= K_0[M][1 + K_0[M]/K_\infty]^{-1} \{1 + [\lg(K_0[M]/K_\infty)]^2\}^{-1} \times 0.6$, 其中 K_0 为 $p=0$ 时值, K_∞ 为 $p=\infty$ 时值.

图 1 基准模式各种物质成分体积混合比日变化曲线

1 — DMS ($1.0E-10$), 2 — SO_2 ($1.0E-11$), 3 — SO_4 ($1.0E-10$), 4 — MSA ($1.0E-11$),
 5 — OH ($1.0E-13$), 6 — NO ($1.0E-12$), 7 — NO_2 ($1.0E-11$), 8 — O_3 ($1.0E-9$), 9 — HO_2
 ($1.0E-11$), 10 — CH_3O_2 ($1.0E-11$), 11 — CH_3O ($1.0E-18$), 12 — CH_2O ($1.0E-10$), 13 — O
 ($1.0E-17$), 14 — O(^D) ($1.0E-22$), 15 — H_2O_2 ($1.0E-10$), 16 — CH_3OOH ($1.0E-10$), 17 — NO_3
 ($1.0E-14$), 18 — HNO_3 ($1.0E-11$), 19 — HO_2NO_2 ($1.0E-14$), 20 — HONO ($1.0E-14$)

图 1 为海面(10m)20 种物质成分的日变化曲线. 其中 OH, HO_2 , CH_3O_2 , CH_2O 和 H_2O_2 的浓度及日变化曲线与 Liu 等^[10] 在赤道附近的模拟结果非常相似, 但 OH 浓度比 Toon 等^[6]

的计算结果大一倍,这主要是由于后者模拟的是中纬地区,大气中CO浓度比赤道大,Sze和Ko^[12]在计算得到的不同纬度OH浓度廓线也显示了这一差别。O₃的浓度在一天内基本不变,这主要是由光分解反应(1)、化学反应(20)、(23)和(36)维持的光化学平衡的结果,其在赤道海面浓度为8.5ppb,与Liu等^[10]的观测结果一致。本模式计算得到的氮化物浓度:NO(白天6ppt),NO₂(6—14ppt),HNO₃(49ppt),与Liu等的观测和计算结果接近,NO₃的浓度与Toon等的结果一致,但比Liu等的结果小两个量级,这是因为本模式中包含有NO₃与DMS反应消耗NO₃的机制。

下面集中分析DMS, SO₂, NSS-SO₄²⁻和MSA的计算结果,并讨论DMS海-气通量及模式中一些主要化学过程和参数的作用和影响。

3.1 DMS(二甲硫醚)

图1(a)显示,未污染海洋大气DMS浓度有明显日变化,与DMS海-气通量一样,清晨最大,午后最小,两者比值为1.7,而一般未污染海洋大气的这个比值为1.4—1.7^[4,13],可见本模式结果处于上限,当去除DMS海-气通量日变化影响后,比值降至1.5。从图2可以看出,从海面往上随着高度升高,DMS浓度逐渐降低,但是在低层降得很快,在高层混合得较为均匀,海面浓度约为160ppt,此值与Andreae和Raemdonck^[3]提供的赤道观测值(10—15m)129±53ppt吻合。

Atkinson等^[14]实验证明,DMS与OH的反应速率常数与温度有关,并且影响MSA和SO₂的相对产率(即化学反应(1)中的 α 值),未污染赤道太平洋气溶胶含量观测结果表明,MSA/NSS-SO₄²⁻质量比为6.5%,为与此观测结果相符合,Kreidenweis等¹⁾选取 $\alpha=0.995$ 。本模式中,我们固定(1)和(3)式的速率常数,并选取 $\alpha=0.9$ 。

模式中控制OH浓度的最主要的化学反应是光解反应(1)和化学反应(8)一(10),因此OH

图2 基准模式四种硫化物日平均体积混合的垂直廓线

1——DMS(*1.0E-10), 2——SO₂(*1.0E-11),
3——SO₄(*1.0E-10), 4——MSA(*1.0E-11)

图3 基准模式中CO浓度升高后,DMS,OH和NO₃的体积混合比日变化曲线(海面上10m)

1——DMS(*1.0E-10), 2——OH(*1.0E-13),
3——NO₃(*1.0E-14)

1) Kreidenweis, S., Penner, J. E., Yin, F. et al., The effects of dimethylsulfide upon marine aerosol concentrations, Submitted, 1990.

浓度主要决定于 O_3 光解和 O_3 , H_2O , CH_4 和 CO 的浓度(当 NO_x 浓度较高时, NO_x 也很重要). 如基准模式中 CO 的体积混合比由 0.6×10^{-7} 升至 1.5×10^{-7} (Toon 等在中纬度选取的值), 结果 OH 白天浓度降低 20%(图 3), DMS 浓度相应升高 15% 左右.

图 4 基准模式中去除 NO_3 与 DMS 反应后, DMS , OH 和 NO_3 体积混合比日变化曲线(海面上 10m)
1 — DMS ($*1.0E-10$), 2 — OH ($*1.0E-13$),
3 — NO_3 ($*1.0E-12$)

OH 寿命很短, 仅在白天存在, 夜里浓度急剧下降, 这时 NO_3 对 DMS 的影响引起了人们的注意^[14]. 如前所述, 本模式模拟的是未污染海洋区域, NO_x 浓度很低, 而 NO_3 主要由 NO_2 和 O_3 (反应 (28)) 反应生成, 故此, NO_3 浓度也很低, 这时 NO_3 对 DMS 的氧化作用显得不太重要了. 模式敏感性试验也说明了这一点, 当去除 NO_3 与 DMS 的反应即反应方程 (3), 结果(图 4)发现, DMS 浓度值及日变化幅度只略微有所增大, 但是, NO_3 浓度升高 2 个量级, 达到 Liu 等^[10] 的水平, 可见 NO_3 与 DMS 的反应对 NO_3 本身影响很大.

3.2 SO_2 (二氧化硫)

基准模式计算得到海面 SO_2 平均浓度为 40ppt, 并且随着高度升高, 浓度呈上升趋势, 在边界层顶平均浓度值为 55ppt, 与 Nguyen 等^[15] 以及 Andreae^[1] 的观测值符合. 和 DMS 浓度值日变化规律相反, SO_2 浓度值在清晨出现最小, 午后最大. 与 Toon 等^[6] 计算结果相比, 本模式中 SO_2 浓度值较小, 而日变化幅度偏大, 若将本模式的 SO_2 非均相反应转化成硫酸盐的速率减小一倍, 取 $1.1 \times 10^{-5} s^{-1}$, 则 SO_2 浓度值上升 40%, 而日变化幅度与文献[6] 达到一致. 如若试验中将 $NSS-SO_4^{2-}$ 非均相清除速率也相应降低, 则可保持硫酸盐浓度不变.

Bonsang 等^[16] 在 Gulf of Guinen ($\sim 0^\circ N$) 观测到海洋边界层 SO_2 浓度值为 88ppt, 高于本模式计算结果, 而且观测时的气象条件与本模式模拟的条件相似. 若我们与 Bonsang 等一样, 取 SO_2 的干沉降速率为 $0.5 cm/s$ (一般为 $0.4 - 2.0 cm/s$ ^[17]), SO_2 的非均相化学转化速率也减小一倍, 计算结果发现, SO_2 的海面浓度值为 60—107ppt 之间, 平均值与 Bonsang 等的观测非常接近.

由以上试验及其结果, 我们看出 SO_2 的非均相化学转化过程即 SO_2 气体吸附于水滴或气溶胶颗粒上后, 转化成硫酸盐的过程, 以及这种过程与干沉降的相对比例, 在决定海洋大气 SO_2 和硫酸盐 ($NSS-SO_4^{2-}$) 浓度过程中起着关键的作用.

本模式中, 由 DMS 氧化而来的 SO_2 , 35% 由干沉降直接消耗, 60% 由非均相反应转化成 $NSS-SO_4^{2-}$, 而由 SO_2 与 OH 等气相反应消耗的只占 5%, 这证实了 Charlson 等^[6] 的分析结果, 即海洋边界层内存在积云时 (这是很普遍的现象), SO_2 由非均相反应消耗的量多于干沉降消耗的量, 而气相反应消耗只占很小的一部分.

3.3 $NSS-SO_4^{2-}$ 和 MSA (非海盐硫酸盐和甲磺酸)

计算得到的 MSA 浓度有类似于 SO_2 那样的日变化规律, 但 $NSS-SO_4^{2-}$ 的日变化幅度较为平缓, 在边界层内, $NSS-SO_4^{2-}$ 的平均浓度为 140ppt, MSA 为 10ppt, 这与 Saltzman 等^[17] 在赤

道附近实测的夏季平均值 NSS-SO_4^{2-} 138ppt, MSA 9.5ppt 相吻合, 而且两者比值 $\text{MSA}/\text{NSS-SO}_4^{2-} = 7\%$. MSA 与 NSS-SO_4^{2-} 的比值与纬度、季节及在大气中高度有关, 最根本的与 DMS 被 OH 氧化的反应机理有关, 即温度变化引起该反应中 SO_2 与 MSA 生成比例发生改变^[18].

模式中大气 MSA 的唯一来源是 DMS 的氧化, NSS-SO_4^{2-} 则由 SO_2 通过气相和非均相转化而来, 试验表明, 若模式中去除 SO_2 非均相转化成 NSS-SO_4^{2-} 的机制, 即 NSS-SO_4^{2-} 纯粹由气相反应而来, 结果发现 NSS-SO_4^{2-} 的浓度只有实测值的 10%, 可见气相反应来源只占很小一部分, 非均相反应过程不仅是 SO_2 的主要的消耗过程也是 NSS-SO_4^{2-} 最主要的产生过程.

MSA 和 NSS-SO_4^{2-} 的消耗一方面通过非均相清除, 它占总消耗量的 55%, 另一方面通过干沉降消耗. Berresheim 等^[7] 认为大气气溶胶中分为粗粒和细粒, 两者干沉降速率差别较大, 利用他们的观测结果, NSS-SO_4^{2-} 和 MSA 中粗粒和细粒的比值分别为 0.4 和 0.5, 我们在模拟计算中考虑这一因子. Toon 等^[9] 没有考虑这一因子, 或许这也是造成其计算结果中 NSS-SO_4^{2-} 浓度在边界层内过高的一个原因.

4 敏感性试验

模式中可变气象因素包括: 海表面热通量、边界层高度和海表面风速, 在基准模式中, 我们按海洋上空典型的层结条件给出它们的具体数值, 下面从这三方面分别试验各因素的敏感性.

首先试验海表面热通量. 将基准模式中海表面热通量的值都乘上 10, 由此计算得到的各时刻湍流扩散系数增大一倍左右, 与基准模式相比, 海表面热通量增大后, DMS , SO_2 , NSS-SO_4^{2-} 和 MSA 在边界层内因湍流作用加强而混合得更均匀些, 浓度的垂直变化率略减小. 在海面上 10m 高处, DMS 浓度下降 30%, 这是 DMS 向上输送增强的结果, SO_2 , NSS-SO_4^{2-} 和 MSA 在该层浓度则略有上升. 由以上试验得知, 海面热通量的大小对硫化物的垂直分布有影响, 但在基准模式所给条件下并不很敏感, 对低层 DMS 浓度影响稍大些.

为试验边界层高度的敏感性, 将基准模式的边界层高度改为 500m, 计算结果发现, DMS , SO_2 , NSS-SO_4^{2-} 和 MSA 浓度在海面 10m 高处均有明显升高 (约 50%), 垂直浓度变化率虽无明显变化, $\text{MSA}/\text{NSS-SO}_4^{2-}$ 比值则上升到 10%, 这是由于 DMS 浓度升高, MSA 浓度上升的幅度比 NSS-SO_4^{2-} 大的缘故. 可见, 边界层高度上升可使 DMS 浓度产生“稀释”的规律, 如若这种变化发生在一天内, 那么对硫化物浓度的日变化规律会有较大影响.

将基准模式中 U_z^2 的值都增大一倍以试验海面风速的敏感性, 计算得到海面 10m 处风速上升到 7.56—9.64m/s, DMS 海-气通量也随

图5 基准模式中海表面风速增大以后四种硫化物体积混合比日变化曲线

1 — DMS ($*1.0\text{E}-10$), 2 — SO_2 ($*1.0\text{E}-11$),
3 — SO_4 ($*1.0\text{E}-10$), 4 — MSA ($*1.0\text{E}-11$)

之增大到 $8.07-12.05 \times 10^{-6} \text{ mol/m}^2 \cdot \text{d}$. 由图 5 看出, DMS, SO_2 , NSS-SO_4^{2-} 和 MSA 浓度均比基准模式增大一倍左右, 若这种变化发生在一天内, 对硫化物浓度的日变化规律也会有很大影响. 甚至, 当边界层高度和风速变化较大时, 光化学过程造成的 DMS 浓度日变化可以被遮盖^[3]. 可见, 海面风速是个比较敏感的因素, 通过影响 DMS 的海-气通量进而影响 DMS, SO_2 , NSS-SO_4^{2-} 和 MSA 的浓度. 同时我们也注意到, 如果由于某种原因造成 DMS 海-气通量增大, 那么大气中气溶胶 (NSS-SO_4^{2-} , MSA) 的浓度也会有比较明显的增大.

5 结 论

正如 Bates 等^[3]观测结果所揭示的那样, 本模式结果很好地说明了未污染海洋大气边界层中 DMS 的海-气输送及在大气中的氧化作用, 可以合理地解释大气中 SO_2 , NSS-SO_4^{2-} 和 MSA 的来源. 在这种循环过程中, 化学过程的作用尤为重要, DMS 与 OH 反应的准确机理, 特别是与温度的关系, 影响到 DMS 的消耗、 SO_2 和 MSA 的生成比例及 MSA/NSS-SO_4^{2-} 的比值, 从而影响它们的浓度和分布. SO_2 的非均相化学反应转化成 NSS-SO_4^{2-} 的速率、 NSS-SO_4^{2-} 和 MSA 的非均相清除速率以及它们与干沉降速率的相对大小, 这些是控制 SO_2 , NSS-SO_4^{2-} 及 MSA 浓度和分布的关键因素. 光化学过程是使 DMS 浓度产生日变化的最主要的原因. 此外, 试验表明, 边界层与对流层硫化物的交换通量在一定程度上影响硫化物的浓度和垂直分布, 海面风速通过影响 DMS 的海-气输送通量从而影响大气 DMS 及其氧化产物的浓度, 边界层高度及海表面热通量也不容忽视. 化学过程和气象条件是控制大气 DMS 及其氧化产物的浓度和分布的综合因素.

参 考 文 献

- [1] Andreae, M. O., in *The Role of Air-sea Exchange in Geochemical Cycling*, D. Reidel, 1986, 331—362.
- [2] Bates, T. S., Cline, J. D., Gammon, R. H. et al., *J. G. R.*, 1987, 92: 2930—2938.
- [3] Andreae, M. O., Raemdonck, H., *Sciencel*, 1983, 221: 744—747.
- [4] Charlson, R. J., Lovelock, J. E., Andreae, M. O. et al., *Nature*, 1987, 326: 655—661.
- [5] Andreae, M. O., Berresheim, H., Andreae, T. W. et al., *J. Atmos. Chem.*, 1988, 6: 149—174.
- [6] Toon, O. B., Kasting, J. F., Turco, R. P., *J. Geophys. Res.*, 1987, 92: 942—963.
- [7] Berresheim, H., Andreae, M. O., Ayers, G. P. et al., *J. Atmos. Chem.*, 1990, 10: 341—370.
- [8] Bates, T. S., Johnson, J. E., Quinn, P. K. et al., *J. Atmos. Chem.*, 1990, 10: 59—81.
- [9] Wyngaard, J. C., Brost, R. A., *J. Atmos. Sci.*, 1984, 41: 102—112.
- [10] Liu, S. C., McFarland, M., Kley, D., *J. Geophys. Res.*, 1983, 88: 1360—1368.
- [11] Thompson, A. M., *J. Geophys. Res.*, 1984, 89: 1341—1349.
- [12] Sze, N. D., Ko, M. K. W., *Atmos. Environ.*, 1980, 14: 1223—1239.
- [13] Cooper, D. J., Saltzman, E. S., *J. Atmos. Chem.*, 1991, 12: 153—168.
- [14] Atkinson, R., Baulch, D. L., Cox, R. A. et al., *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 1989, 18(2): 881—1093.
- [15] Nguyen, B. C., Gaudry, A., *J. G. R.*, 1983, 88: 10903—10914.
- [16] Bonsang, B., Nguyen, B. C., Gaudry, A. et al., *J. Geophys. Res.*, 1980, 85: 7410—7416.
- [17] Saltzman, E. S., Savoie, D. L., Prospero, J. M. et al., *J. Atmos. Chem.*, 1986, 4: 227—240.
- [18] Yin, F., Grosjean, D., Seinfeld, J. H., *J. Atmos. Chem.*, 1990, 11: 309—364.