



氯气的大气化学

藏琪, 谭照峰*, 陆克定*, 张远航

北京大学环境科学与工程学院, 环境模拟与污染控制国家重点联合实验室, 北京 100871

* 联系人, E-mail: z.tan@pku.edu.cn; k.lu@pku.edu.cn

2024-04-29 收稿, 2024-05-30 修回, 2024-07-08 接受, 2024-07-11 网络版发表

国家自然科学基金(22325601)、国家重点研发计划(2023YFC3706100)和环境模拟与污染控制国家重点联合实验室专项经费(24Y02ESPCP)资助

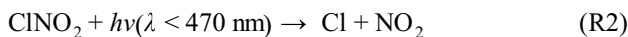
摘要 氯气(molecular chlorine, Cl_2)是大气中重要的活性氯化合物之一, 除了对人体健康产生直接危害, 还通过影响大气氧化性对大气复合污染和全球气候变暖产生非线性作用. Cl_2 通过光解反应, 产生Cl自由基, 后者可以氧化挥发性有机物(volatile organic compounds, VOCs)、硫酸二甲酯(dimethyl sulfate, DMS)等大气痕量物质, 引发自由基链循环过程. Cl_2 作为主要的活性氯物种, 其光解对Cl自由基的贡献显著, 有研究表明可以达到85%. 本文综合实验室模拟、外场观测和模型模拟的研究结果, 总结了全球范围内 Cl_2 的时空分布, 结果表明在极地、海岸、城市等典型大气环境中普遍观测到较高浓度的 Cl_2 . 本文进一步梳理了现有 Cl_2 生成机制, 指出城市污染大气的 Cl_2 的来源过程与非均相化学有关, 在我国城市大气高颗粒物和前体物并存条件下, 其生成过程可能极为重要. 最后, 本文探讨了 Cl_2 对我国大气氧化性和二次污染生成的影响, 并简要讨论了该领域的未来发展方向.

关键词 氯气, 氯化学, 大气自由基, 非均相反应, 臭氧

氯自由基(Cl)反应活性极强, 是大气化学中重要的氧化剂. 在平流层中, Cl自由基可以不断消耗臭氧, 造成臭氧层空洞. 而在人类活动集中的对流层环境中, Cl自由基清除各种痕量气体, 调控大气氧化性, 氧化VOCs生成 RO_2 自由基, 进一步在 NO_x 的协同作用下影响 O_3 和SOA的生成. 相比OH自由基, Cl自由基氧化 α -萜烯可以以更高产率生成低挥发性的高含氧有机分子, 促进SOA生成^[1]. Cl自由基虽然浓度低, 但与大多数VOCs的反应活性高于OH自由基, 尤其是烷烃类. 例如对复合污染和气候变暖具有双重效应的 CH_4 , 在298 K下与Cl自由基的反应速率常数高出OH自由基2个数量级^[2]. 在极地地区, Cl自由基会加快BrO向Br原子转化从而引发臭氧消耗事件^[3]. 此外, Br原子还会氧化 Hg^0 为 Hg^{II} , 通过干、湿沉降进入生态循环引发环境风险^[4]. 深入了解Cl自由基在大气中的化学行为, 对推进大气

自由基化学发展具有重要意义.

Cl自由基主要通过活性氯物种的光解反应生成, 包括 Cl_2 、 BrCl 、 ClO 、 HOCl 、 ClNO_2 、 ClNO_3 、 NCl_3 等参与大气自由基循环的无机氯物种. 此外, HCl 与OH的气相反应也可以生成Cl自由基. 下面列举了其主要生成反应:



Cl_2 光解是Cl自由基的主要来源之一, 多次观测中 Cl_2 光解对Cl自由基的贡献占比超过50%^[5,6]. 随着测量技术的不断发展, 不同类型的大气环境中均观测到高浓度 Cl_2 , 其中上海^[7]和香港^[6]观测的最大值达到了1 ppbv ($1 \text{ ppbv} = 1 \times 10^{-9} \text{ m}^3/\text{m}^3$)左右的高值. 厘清 Cl_2 的化学行为对于深入理解Cl自由基来源和大气活性氯循环至关

引用格式: 藏琪, 谭照峰, 陆克定, 等. 氯气的大气化学. 科学通报, 2025, 70: 2023–2032

Zang Q, Tan Z, Lu K, et al. Atmospheric chemistry of molecular chlorine (in Chinese). Chin Sci Bull, 2025, 70: 2023–2032, doi: 10.1360/TB-2024-0465

重要。

平流层涉及Cl₂的反应比较单一, Cl₂主要作为活化Cl原子的中间物质。Cl₂在平流层中迅速光解, 难以发生远距离传输, 其来源以原位生成为主——在极地平流层云晶体表面通过HCl和ClONO₂或HOCl非均相反应生成^[8], 随后光解生成Cl原子。该反应将氯从不与O₃反应的储库态转化为破坏O₃的活化态, 生成的Cl原子与O₃反应的同时不断循环再生, 从而实现对臭氧层的消耗。而对流层大气组分复杂, Cl₂的来源途径和氯化学参与的反应更加丰富。目前相关文献已经总结了对流层大气中活性氯的化学反应和循环过程。Saiz-Lopez和von Glasow^[9]总结了不同大气环境中的活性卤素化学及观测结果。Faxon和Allen^[2]围绕Cl自由基对城市大气中的氯化学进行综述。Simpson等人^[10]更新了卤素化学的重要进展, 讨论了其与自由基化学间的双向耦合。王海潮等人^[11]从多角度重点关注了硝酰氯的大气化学。相较于已有综述, 本文聚焦于关键活性氯物种之一的Cl₂, 结合观测结果讨论了不同环境中Cl₂的来源转化以及污染大气中Cl₂非均相生成的潜在影响。本文通过归纳总结现有研究成果, 系统探讨了大气中Cl₂的测量方法、时空分布、二次生成机制和不同空间尺度下的环境影响, 梳理了当前该领域内亟待解决的关键问题, 并对未来的研究方向进行了展望。

1 测量方法

目前应用于Cl₂外场观测的主要测量技术为化学离子化质谱(chemical ionization mass spectrometry, CIMS)。CIMS具有高灵敏度、高时间分辨率, 可以进行在线直接测量。大部分Cl₂的测量使用碘离子(I⁻)作为试剂离子, 与Cl₂生成ICl₂⁻^[12,13](R4)。离子源主要使用²¹⁰Po放射源或X射线源, 在离子分子反应器中与反应气体CH₃I/N₂作用生成I⁻。其他试剂离子(如SF₆⁻^[14]、Br⁻^[15])在部分观测中也用于测量Cl₂, 但由于I⁻具有良好的选择性和较低的检测限, 目前得到广泛应用。



为保证Cl₂测量的准确性和可靠性, 需要从背景信号测定、灵敏度标定、同位素比值校验和采样口干扰四方面进行质量控制。确定仪器背景信号时, 使用含木炭和玻璃棉的处理装置采集空气, 去除其中的无机卤素物种^[16,17]。CIMS灵敏度标定主要使用Cl₂渗透管作为标准源^[17], 标气经过碘化钾缓冲溶液生成为碘三离子

(I₃⁻), 通过在352 nm处的紫外吸收测定渗透管的排放速率^[18]。³⁵Cl和³⁷Cl的环境丰度分别占比75.76%和24.24%, 所以会在 m/z 为197和199 amu(原子质量单位, atomic mass unit)处检测到ICl₂⁻信号, 且199与197 amu信号的理论比值为0.640±0.003^[5]。通过比较两种信号比值的观测值和理论值, 可以判断是否有质荷比相近的物种影响测量结果。除此之外, 其他含氯物种(如HOCl、ClONO₂、ClNO₂等)可能会在进样口转化为Cl₂影响测量, HOCl在NaCl覆盖的进样口上转化为Cl₂的上限为15%^[14]。目前未发现该过程对Cl₂的测量结果存在显著影响^[5,6]。为了减少采样口表面颗粒物沉积的影响, 需定期更换或清洗管路、配件等。目前使用CIMS测量Cl₂的检测限在1 min的时间分辨率下一般为1~10 pptv (1 pptv = 1×10⁻¹² m³/m³), 不确定性约为<10%~40%, 为外场观测提供有力的仪器支撑。

早期测量Cl₂主要通过吸收转化法和常压电离质谱(atmospheric pressure ionization mass spectrometry, API-MS)。吸收转化法由酸性和碱性雾室串联组成, 分别使用液相吸收HCl*(包括HCl、NOCl、ClNO₂和ClNO₃)和Cl₂*(包括Cl₂和HOCl), 结合离子色谱测定浓度^[19,20]。Cl₂单物种测量最早通过API-MS实现, 离子源有电晕放电^[21]和⁶³Ni放射源^[4,22], 在大气压下电离O₂和N₂, 经过一系列反应使Cl₂生成Cl₂⁻, 通过第一个质谱的Cl₂⁻会碰撞解离为Cl⁻。结合两个质谱串联筛选得到的Cl⁻信号确定Cl₂浓度, 但时间分辨率相对有限。目前上述两种方法基本不再应用。

2 氯气时空分布特征

2.1 外场观测结果的全球分布

近年来, CIMS的广泛应用推动了全球范围内Cl₂外场观测, 图1总结了国内外文献报道的Cl₂观测浓度结果。大气中Cl₂浓度水平通常在几个到几百pptv, 目前所报道的最高值是在上海观测到的1.1 ppbv(1 min)^[7]。现有观测主要集中在北半球, 以美国和中国为主导, 覆盖多种下垫面环境, 包括极地、沿海、城市和郊区等, 在不同大气环境中均观测到几百pptv的高浓度Cl₂。极地地区浓度整体较低, 最高值接近400 pptv。海岸站点的最大值是上海站点的1100 pptv和香港站点的998 pptv, 其他观测的最大值范围在10~200 pptv。虽然内陆地区缺少海盐等活性氯的自然来源, 但城市和乡村站点浓度水平依然与海岸地区相近, 在望都观测到450 pptv的

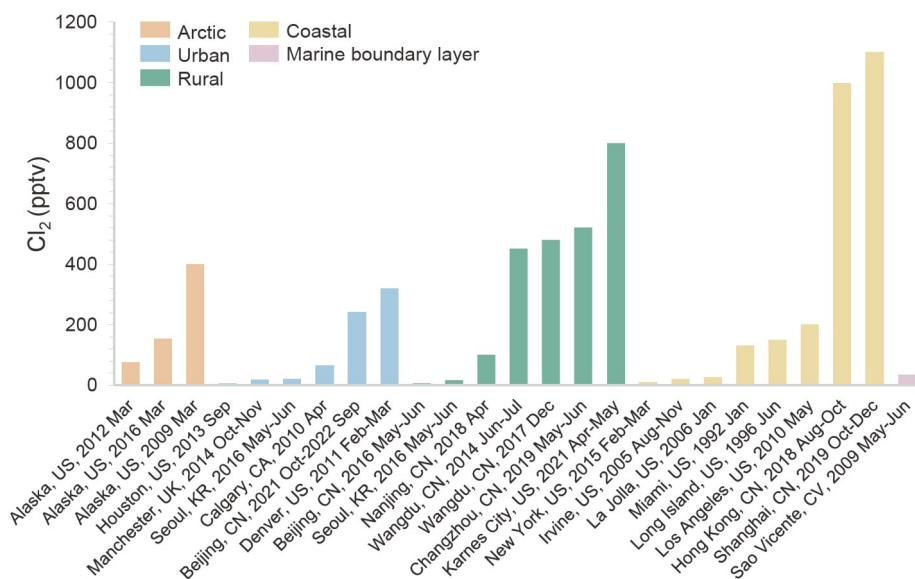


图1 (网络版彩色)文献报道的国内外外场观测 Cl_2 浓度结果汇总。图中 Cl_2 浓度为观测活动开展期间最大值, 相关数据摘自以下参考文献[3~7,13~17,20~32]

Figure 1 (Color online) Previous observations of Cl_2 levels worldwide. The Cl_2 levels shown in the figure are the highest that were measured during these field campaigns, and the relevant data are obtained from the following Refs. [3~7,13~17,20~32]

最大值,说明人为活动也会促进 Cl_2 生成。

当前观测形式包括地基测量、塔基测量以及船舶、飞机机载航测。已有观测主要集中在近地面,仅少数文献报道了 Cl_2 垂直分布。NACHTT观测基于BAO高塔获得了美国丹佛地区 Cl_2 的垂直廓线(0~300 m),测得的高浓度 Cl_2 仅限于几个时间段,垂直分布在几十米内,可能来自直接排放^[28]。WINTER观测结合飞机航测得到了美国东部和近海地区 Cl_2 的垂直分布(0~5 km)^[33],但该观测的 Cl_2 垂直尺度特征及深入分析尚未见发表。

北京的全年观测发现 Cl_2 浓度分布存在季节差异,夏季到冬季浓度略微上升,春季浓度水平显著高于其他季节,这可能与燃烧等直接排放和污染地区传输有关^[27]。目前 Cl_2 的外场观测主要集中在春夏季,秋冬季相对较少, Cl_2 的季节变化特征有待进一步研究。

2.2 典型日变化特征

不同外场观测的 Cl_2 日夜浓度分布特征汇总如图2(a)所示,总体上可以分为三类:日间双峰型、日间单峰型、夜间单峰型。日间双峰型日出后 Cl_2 浓度持续升高,在9~10时达到峰值后下降,直至中午12~14时浓度再次升高,并在傍晚再次达到峰值,日落后 Cl_2 开始下降。这类日变化廓线仅在极地出现,可能与 Cl_2 的雪层排放有关。第二种日变化为日间单峰型,在沿海、城市和郊区

站点均有发现——日出后 Cl_2 浓度持续累积,一般在下午14时前后达到峰值,随后不断降低直至次日清晨。第三种为夜间单峰型,出现在除极地外的其他站点。日出后 Cl_2 不断下降,在日落前达到最低值,随后开始上升并在午夜达到峰值,部分观测中 Cl_2 会在中午前后出现小幅上升。整体来看,日间单峰型 Cl_2 水平普遍高于其他两类。

由于 Cl_2 光解速率快,日间大气寿命约为5~10 min,基本满足稳态假设,即可以假设 Cl_2 浓度在短时间内没有变化(式(1)),生成和去除速率相同。所以通过 Cl_2 光解速率常数 j 和 Cl_2 浓度的乘积可以获取 Cl_2 的生成速率(式(2)),以此表征 Cl_2 日间来源的强度和变化规律; Cl_2 在夜间没有显著的去除途径,大气寿命较长,不满足稳态假设,故使用 Cl_2 夜间相邻小时均值之差计算浓度变化速率从而估算源强。 Cl_2 日间来源的计算公式如下:

$$d[\text{Cl}_2]/dt = 0, \quad (1)$$

$$P(\text{Cl}_2) = D(\text{Cl}_2) = [\text{Cl}_2] \times j\text{Cl}_2, \quad (2)$$

式中, $P(\text{Cl}_2)$ 代表 Cl_2 的生成速率, $D(\text{Cl}_2)$ 代表 Cl_2 的去除速率, $j\text{Cl}_2$ 代表 Cl_2 的光解速率常数。日间生成速率的计算选取 Cl_2 光解速率常数大于零的时段,夜间选取 Cl_2 光解速率常数为零的时段。

结合外场观测期间光解速率常数(图2(b)),通过上

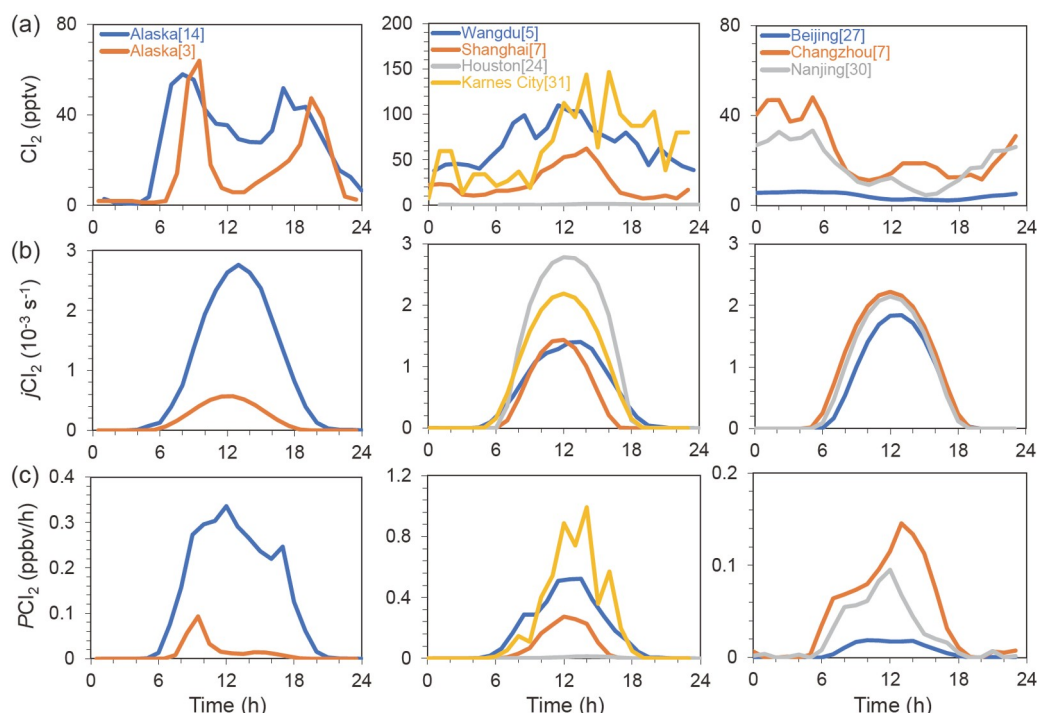


图 2 (网络版彩色)三种典型的 Cl_2 日变化廓线观测结果(a)、同步 Cl_2 光解速率常数模拟结果(b)以及基于稳态假设计算的 Cl_2 生成速率(c)。三种日变化从左到右分别为日间双峰型、日间单峰型、夜间单峰型。望都、巴罗和休斯顿观测中的 Cl_2 光解速率常数摘自文献[5,14,24]，其他观测[3,7,27,30,31]的光解速率常数使用美国国家大气研究中心的TUV模型进行计算，相关参数基于天气条件晴朗无云的假设设定

Figure 2 (Color online) Three typical daily variations of Cl_2 observed in field campaigns (a), simulations of simultaneous Cl_2 photolysis rate constants (b), and Cl_2 production rates calculated on the basis of steady-state assumptions (c). Shown from left to right, the three daily variations are daytime double-peak, daytime single-peak, and nighttime single-peak, respectively. The Cl_2 photolysis rate constants during the Wangdu, Houston, and Barrow observations are obtained from Refs. [5,14,24], and those from the other observation [3,7,27,30,31] are calculated by the National Center for Atmospheric Research's TUV model, and the relevant parameters are set based on the assumption that the weather conditions were clear and cloud-free

述公式计算得到各观测中 Cl_2 源强的日变化廓线，汇总如图2(c)所示。虽然不同站点 Cl_2 浓度日变化规律差异较大，但是 Cl_2 生成速率均呈现明显的日间单峰，日出后 Cl_2 生成速率持续增加，普遍在正午12时前后出现峰值，最快能够达到1 ppbv/h左右。午后速率不断降低，日落后显著下降。即使在夜间单峰型的日变化中 Cl_2 的夜间源强最高仅能达到 10^{-3} ppbv/h水平，比日间源强小1~2个数量级。总体来看， Cl_2 的日间来源更为显著，不论 Cl_2 浓度在一天内呈现何种变化规律，其生成速率均呈现相同的变化特征。与其他两类日变化相比，日间单峰型的生成速率高出1个数量级，在这些观测中 Cl_2 的持续日间高值也说明存在重要的日间化学生成过程。

3 氯气的化学生成机制

Cl_2 可能来自一次排放，主要包括自来水厂、燃煤厂等人为源[5,17,28,34]和极地雪层排放等天然源[3,35,36]。目前大多研究认为对流层中二次来源更为重要，包括气

相反应和非均相反应。气相反应包括 ClONO_2 与 Cl 反应和 ClO 自反应[37]，相对较慢且占比较小[38]。相较而言， Cl_2 的非均相生成途径更加重要，研究较多的反应机制主要包括 O_3 光解氧化、卤素自催化和 ClONO_2 摄取，如图3所示。

3.1 O_3 光解氧化

O_3 光解生成 OH ， OH 进一步在气-水界面或者传质到液相氧化溶液或气溶胶中的 Cl^- 生成 Cl_2 。最早基于Oum等人[39]的实验研究提出，在254 nm光照条件下，初始浓度为14 ppmv($1 \text{ ppmv} = 1 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{m}^3$)的 O_3 与潮解的含氯颗粒物反应2 min可以生成约45 ppbv的 Cl_2 。外推到海洋大气，该途径能在10 h内生成310 pptv Cl_2 ，与海岸观测结果相近[21]。Knipping等人[40]使用动力学模型模拟发现上述过程更倾向于在界面实现，颗粒物表面聚集大量 Cl^- ，强烈吸引 OH ，从而生成相对稳定的 $(\text{OH} \cdots \text{Cl}^-)$ 中间体。若仅考虑界面途径的总反应，则 OH

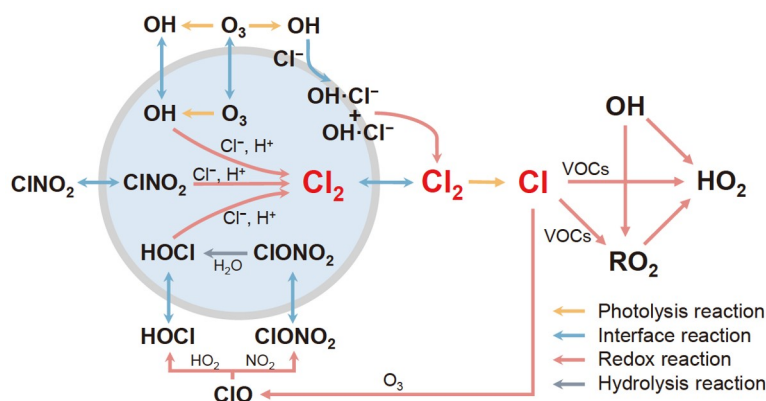
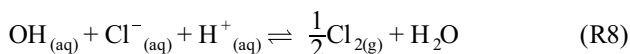
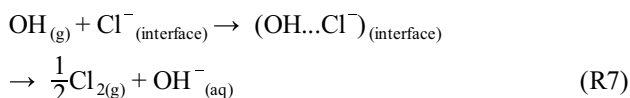
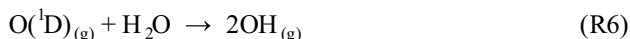
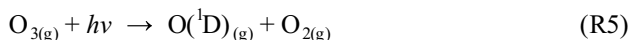


图3 (网络版彩色) Cl_2 非均相生成机制示意图

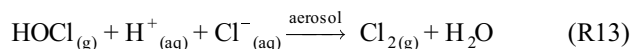
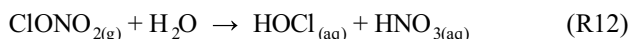
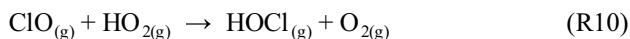
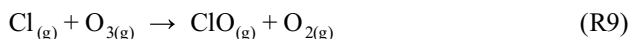
Figure 3 (Color online) Schematic diagram of heterogeneous formation mechanisms of Cl_2

的摄取系数(γ_{OH})与气溶胶表面 Cl^- 浓度呈正相关, 对实验结果拟合得到 $\gamma_{\text{OH}}=0.04[\text{Cl}^-]$ ^[41]. Laskin等人^[42]通过表面反应伪一级速率常数计算得到 γ_{OH} 下限值为0.1. 但 O_3 在 Cl_2 非均相生成中的具体机制还有待进一步探索^[43]. 基于现有 O_3 光解生成 Cl_2 的研究结果, 该机制并不能再实现实际大气中的日间浓度.



3.2 卤素自催化

卤素自催化活化是另一种 Cl_2 日间生成机制. Cl 原子与 O_3 反应生成 ClO , ClO 分别与 HO_2 、 NO_2 生成 HOCl 、 ClONO_2 , 并摄取进入气溶胶. ClONO_2 水解生成 HOCl , 在酸性条件下 HOCl 与 Cl^- 反应生成 Cl_2 并扩散到气相. 大气中高浓度 NO 会通过 ClO 反应生成 Cl 而抑制 HOCl 和 ClONO_2 的生成^[32], HOCl 和 ClONO_2 也会光解释放 Cl . 目前在城市大气环境中 HOCl 和 ClONO_2 浓度较低, 对 Cl_2 生成贡献可能并不显著^[6,32].

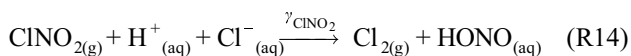


早期开展了一系列实验验证机理并测定摄取系数, Finlayson-Pitts等人^[44]通过实验验证在298 K下气态 ClONO_2 与 NaCl 颗粒可以反应生成 Cl_2 . Gebel和Finlayson-Pitts^[45]发现 ClONO_2 的摄取系数(γ_{ClONO_2})受颗粒物吸湿影响, 在反应初始阶段较大, 一段时间后显著降低. Deiber等人^[46]首次研究了纯水和 NaCl 溶液液滴上的 γ_{ClONO_2} . 在274~285 K下, 两种液滴的 γ_{ClONO_2} ($=2\times 10^{-2}$)没有显著区别且不随温度变化, 并观测到 Cl_2 生成. 而针对 HOCl , 实验测得在40%~90%湿度下天然海盐颗粒摄取 HOCl 的摄取系数(γ_{HOCl})为 $(0.39\sim 1.79)\times 10^{-3}$ ^[47]. 结合 HOCl 的海洋观测数据, 当 $\gamma_{\text{HOCl}}=0.0017$ 时 Cl_2 模拟值与观测值有较好的一致性^[15]. 此外, HOCl 和 ClONO_2 被认为与北极地区 Cl_2 生成联系紧密. 在北极大气条件下 ClONO_2 摄取是观测期间 Cl_2 的主要来源^[35], 影响北极地区 NO_x 与氯化学的耦合机制^[23]. 而 HOCl 可能与极地日出后的 Cl_2 排放相关. Wren等人^[48]发现在光照和臭氧的条件下, 雪层内一旦产生 Cl 自由基, 则会通过 HOCl 自催化机制循环生成 Cl_2 , 生成效率与积雪酸度有关^[49].

3.3 ClONO_2 摄取

另一种被广泛研究的夜间 Cl_2 生成机制是由Roberts等人^[12]提出的含氯酸性气溶胶摄取 ClONO_2 途径. 实验发现 ClONO_2 在经过 $\text{pH}<2$ 且 $[\text{Cl}^-]=0.05\text{ mol/L}$ 的 NaCl 、 $(\text{NH}_4)\text{HSO}_4$ 或草酸溶液时明显观察到 Cl_2 的生成, 且 ClONO_2 到 Cl_2 的转化率为60%~100%^[12]. 该实验在酸性条件测得 ClONO_2 的摄取系数(γ_{ClONO_2})为 $6(\pm 2)\times 10^{-3}$, 远高于中性条件下的 $(0.3\sim 4.8)\times 10^{-6}$ ^[50]. ClONO_2 主要在夜间积

累,因此该途径被认为是夜间高浓度Cl₂的主要来源之一。



该途径的反应效率受多种因素影响,如pH、Cl⁻浓度、颗粒物粒径等。使用WINTER观测数据计算得到的 γ_{ClNO_2} 为 $2.3(\pm 1.8) \times 10^{-5}$,比实验室结果小2个数量级,可能是因为ClNO₂摄取受颗粒物体积限制,颗粒物粒径与反应扩散长度共同影响反应效率^[32]。实际大气中颗粒物粒径小,被摄取的ClNO₂会在反应前再次扩散返回气相从而降低 γ_{ClNO_2} 。南京观测中ClNO₂摄取无法解释Cl₂浓度在夜间的升高,因此Xia等人^[30]提出了N₂O₅水解同时生成ClNO₂和Cl₂的新机制,并给出Cl₂产率的参数化方案。

3.4 其他机制

目前,上述三种常见反应机制研究尚不完善,结合现有参数无法再现外场观测日变化廓线中Cl₂的显著日间生成(图2)。为解释夏季在香港站点多次观测到的高浓度Cl₂,Peng等人提出了硝酸盐光解的日间生成途径——在pH<3.3时Cl₂可以通过含有硝酸盐和氯化物气溶胶的光解产生^[6]。NO₃⁻在<350 nm的光照条件下光解生成O⁻,随后与水反应生成OH,进一步氧化Cl⁻产生Cl₂。气溶胶酸度会促进OH的生成,而当pH>3时HONO会以NO₂⁻形式存在,抑制Cl₂产生。硝酸盐光解在香港观测中可以提供0.57 pptv/s的源强,解释68%的平均Cl₂生成速率。此外,目前通过实验发现Fe³⁺光解^[51]和TiO₂光诱导^[52]过程可以生成Cl₂,但相关研究较少,未来需要结合理论计算和外场观测进一步验证。

4 模型清单

Cl₂的非均相生成机制尚未完全明确,尤其明显缺失日间来源。现有研究通过基于观测的模型,采用Cl₂观测结果,表征Cl₂及相关活性氯物种对大气氧化性的影响;另一方面,一些研究基于现有Cl化学机理及含氯物种的排放清单,结合不同区域尺度的模型探究Cl₂、ClNO₂等活性氯物质对区域二次污染和全球气候变暖的影响机制。

4.1 盒子模型模拟结果

Cl₂通过光解显著贡献Cl自由基,氧化VOCs生成

RO₂和HO₂自由基,进一步循环再生OH,从而促进二次污染生成。由于RO_x自由基浓度低且反应活性高,难以测量,大多观测中没有RO_x自由基实测数据,主要通过盒子模型约束Cl₂观测值模拟得到Cl化学对大气氧化性的贡献^[53]。

在多次观测中使用盒子模型模拟均发现Cl₂化学明显提升RO_x浓度和O₃生成速率。美国得克萨斯州地区Cl₂排放情景会促进OH的二次生成使OH浓度明显升高^[31]。以望都为例,Cl₂光解对Cl日生成速率贡献高达77%,Cl₂和ClNO₂共同使RO₂和HO₂浓度增加18%和13%,O₃生成速率提高19%^[5]。在香港站点Cl₂贡献了85%的Cl自由基,Cl化学使O_x(O₃+NO₂)生成速率增加1.6 ppbv/h^[6]。基于北京的全年观测,Ma等人^[27]发现Cl自由基对O₃生成的促进作用非线性依赖于VOCs和NO_x浓度及比例,有助于解释高NO_x(>1 ppbv)条件下RO_x初级来源缺失的现象。

4.2 三维模式模拟结果

建立准确的活性氯排放清单对研究Cl化学的区域和全球效应至关重要。ACEIC排放清单最初使用2012年数据建立^[54],包括燃煤和垃圾焚烧排放的HCl和Cl₂,清单更新后2014年我国Cl₂燃煤排放量可达到8.9 Gg/年^[55]。Fu等人^[56]基于2014年地方数据建立了我国高分辨率的HCl和含Cl⁻颗粒物(pCl)排放清单。此外,一些研究聚焦于我国典型城市的排放情况。Qiu等人^[57]结合餐饮源估算了北京HCl、Cl₂和pCl的排放量。Li等人^[58]编制了上海2017年氯前体物排放清单,总排放量约为8650吨/年。随着近年来我国大气污染物显著减排,Yin等人^[59]使用2019年数据改进了全国尺度的REIC清单,并扩展到Cl₂、HOCl、HCl和pCl,Cl₂年排放量可达到7.8 Gg。全球尺度研究大多没有考虑人为排放,主要使用海盐、有机氯和明火HCl排放数据进行卤素化学模拟^[33,60]。

WRF-Chem区域模型显示氯的人为排放会增加我国的大气氧化性,在冬季尤为显著^[61]。加入人为氯排放后,我国北方的PM_{2.5}浓度平均增加10.3%^[62]。在基于CMAQ的研究中,燃煤和垃圾焚烧排放的含氯化合物使全国O₃日最大8小时平均浓度(maximum daily 8-hour average, MDA8)的月平均值增加4.1%^[54],在我国东部冬季的促进作用最为明显^[55]。此外,Cl₂的化学生成也会显著影响区域二次污染。以京津冀地区为例,加入Cl₂非均相生成等机制后自由基水平提高28%~48%,O₃浓度升高20%^[63]。活性氯的直接排放和化学生成会

通过提升大气氧化能力共同影响长三角地区的二次污染,两者增强作用在不同地区和日夜条件下存在差异^[64]。

在全球尺度上, Wang等人^[33]在GEOS-Chem中整合相关机制综合模拟对流层氯化学,发现不能很好地再现WINTER活动中Cl₂的观测结果, ClNO₂摄取系数不确定性大使夜间浓度高估,同时无法复现大于1 pptv的日间浓度^[33]。与ATom航测结果相比,对流层底部的Cl₂日间模拟值也被明显低估^[60],与区域^[57]和城市^[38]尺度的模拟结果一致,说明当前依然显著缺失Cl₂日间光化学来源。现有机制下, Cl自由基的对流层平均浓度为620 cm⁻³,对乙烷、丙烷和甲醇的氧化贡献较大,分别为20%、14%和4%^[33]。除了对二次污染的影响, Saiz-Lopez等人^[65]发现大量天然排放的短寿命卤代烃对全球气候存在显著的间接冷却效应,氯化学的气候效应亟须得到进一步评估并在全球气候模型中纳入相应模块。

5 结论与展望

近年来,活性氯化学的大气影响受到广泛关注,目前通过国内外多次实验室实验、外场观测与模型模拟,对环境大气中Cl₂时空分布、来源机制和环境影响的研究得到了显著成果。(1) CIMS是目前Cl₂外场观测的主流技术,质量控制方法相对完备,可以支持不同大气环境中Cl₂的长期准确测量。(2) 极地、海洋、沿海、城郊

及乡村大气中广泛存在高浓度Cl₂,不同下垫面条件的Cl₂水平存在显著差异。三种浓度日变化廓线均存在显著的日间来源。(3) 非均相生成是Cl₂主要的来源途径,包括OH、HOCl、ClONO₂、ClNO₂在酸性含氯气溶胶上的摄取,但现有机制无法解释部分外场观测中较高的Cl₂生成速率。(4) Cl₂光解是对流层中Cl自由基的重要来源,显著增加大气中OH、HO₂、RO₂等氧化剂浓度,促进O₃和PM_{2.5}等二次污染物的生成。

Cl₂作为Cl自由基的关键前体物之一,厘清其源汇机制对解决大气自由基化学理论缺口和推动我国大气复合污染调控策略具有重要意义,其未来研究重点主要包括以下方面:(1) 在现有基础上丰富Cl₂测量技术,提高仪器在外场观测中的便携性和准确性。增加Cl₂的垂直廓线测量,持续累积支持相关研究的第一手观测资料。(2) 厘清Cl₂的来源机制以实现源汇闭合。开展流动管、烟雾箱模拟实验厘清Cl₂生成机制和主控因子,并进一步结合外场观测结果验证和优化新提出的Cl₂生成机制。(3) 定量解析Cl₂的大气氧化性贡献。开展结合RO_x自由基的Cl₂同步外场观测,准确定量Cl₂对RO_x自由基化学的贡献。(4) 细化我国含氯化合物排放清单,扩展清单的覆盖范围。升级现有三维模式的氯化学机制,提升模型模拟效果,准确描述活性氯化学乃至卤素化学在区域和全球尺度对区域空气质量和全球气候效应的影响。

参考文献

- Masoud C G, Ruiz L H. Chlorine-initiated oxidation of α -pinene: Formation of secondary organic aerosol and highly oxygenated organic molecules. *ACS Earth Space Chem*, 2021, 5: 2307–2319
- Faxon C B, Allen D T. Chlorine chemistry in urban atmospheres: A review. *Environ Chem*, 2013, 10: 221–233
- Custard K D, Pratt K A, Wang S, et al. Constraints on arctic atmospheric chlorine production through measurements and simulations of Cl₂ and ClO. *Environ Sci Technol*, 2016, 50: 12394–12400
- Finley B D, Saltzman E S. Observations of Cl₂, Br₂, and I₂ in coastal marine air. *J Geophys Res*, 2008, 113: D21301
- Liu X, Qu H, Huey L G, et al. High levels of daytime molecular chlorine and nitryl chloride at a rural site on the North China Plain. *Environ Sci Technol*, 2017, 51: 9588–9595
- Peng X, Wang T, Wang W, et al. Photodissociation of particulate nitrate as a source of daytime tropospheric Cl₂. *Nat Commun*, 2022, 13: 939
- Li F, Huang D D, Nie W, et al. Observation of nitrogen oxide-influenced chlorine chemistry and source analysis of Cl₂ in the Yangtze River Delta, China. *Atmos Environ*, 2023, 306: 119829
- Solomon S. Stratospheric ozone depletion: A review of concepts and history. *Rev Geophys*, 1999, 37: 275–316
- Saiz-Lopez A, von Glasow R. Reactive halogen chemistry in the troposphere. *Chem Soc Rev*, 2012, 41: 6448–6472
- Simpson W R, Brown S S, Saiz-Lopez A, et al. Tropospheric halogen chemistry: Sources, cycling, and impacts. *Chem Rev*, 2015, 115: 4035–4062
- Wang H C, Tang M J, Tan Z F, et al. Atmospheric chemistry of nitryl chloride (in Chinese). *Prog Chem*, 2020, 32: 1535–1546 [王海潮, 唐明金, 谭照峰, 等. 硝酰氯的大气化学. 化学进展, 2020, 32: 1535–1546]
- Roberts J M, Osthoff H D, Brown S S, et al. N₂O₅ oxidizes chloride to Cl₂ in acidic atmospheric aerosol. *Science*, 2008, 321: 1059
- Mielke L H, Furgeson A, Osthoff H D. Observation of ClNO₂ in a mid-continental urban environment. *Environ Sci Technol*, 2011, 45: 8889–8896

- 14 Liao J, Huey L G, Liu Z, et al. High levels of molecular chlorine in the Arctic atmosphere. *Nat Geosci*, 2014, 7: 91–94
- 15 Lawler M J, Sander R, Carpenter L J, et al. HOCl and Cl₂ observations in marine air. *Atmos Chem Phys*, 2011, 11: 7617–7628
- 16 Peng X, Wang W, Xia M, et al. An unexpected large continental source of reactive bromine and chlorine with significant impact on wintertime air quality. *Natl Sci Rev*, 2021, 8: nwaa304
- 17 Riedel T P, Bertram T H, Crisp T A, et al. Nitryl chloride and molecular chlorine in the coastal marine boundary layer. *Environ Sci Technol*, 2012, 46: 10463–10470
- 18 Liao J, Sihler H, Huey L G, et al. A comparison of Arctic BrO measurements by chemical ionization mass spectrometry and long path-differential optical absorption spectroscopy. *J Geophys Res*, 2011, 116: D00R02
- 19 Keene W C, Maben J R, Pszenny A A P, et al. Measurement technique for inorganic chlorine gases in the marine boundary layer. *Environ Sci Technol*, 1993, 27: 866–874
- 20 Pszenny A A P, Keene W C, Jacob D J, et al. Evidence of inorganic chlorine gases other than hydrogen chloride in marine surface air. *Geophys Res Lett*, 1993, 20: 699–702
- 21 Spicer C W, Chapman E G, Finlayson-Pitts B J, et al. Unexpectedly high concentrations of molecular chlorine in coastal air. *Nature*, 1998, 394: 353–356
- 22 Finley B D, Saltzman E S. Measurement of Cl₂ in coastal urban air. *Geophys Res Lett*, 2006, 33: L11809
- 23 McNamara S M, Raso A R W, Wang S, et al. Springtime nitrogen oxide-influenced chlorine chemistry in the coastal Arctic. *Environ Sci Technol*, 2019, 53: 8057–8067
- 24 Faxon C, Bean J, Ruiz L. Inland concentrations of Cl₂ and ClNO₂ in southeast Texas suggest chlorine chemistry significantly contributes to atmospheric reactivity. *Atmosphere*, 2015, 6: 1487–1506
- 25 Priestley M, le Breton M, Bannan T J, et al. Observations of organic and inorganic chlorinated compounds and their contribution to chlorine radical concentrations in an urban environment in northern Europe during the wintertime. *Atmos Chem Phys*, 2018, 18: 13481–13493
- 26 Jeong D, Seco R, Gu D, et al. Integration of airborne and ground observations of nitryl chloride in the Seoul metropolitan area and the implications on regional oxidation capacity during KORUS-AQ 2016. *Atmos Chem Phys*, 2019, 19: 12779–12795
- 27 Ma W, Chen X, Xia M, et al. Reactive chlorine species advancing the atmospheric oxidation capacities of inland urban environments. *Environ Sci Technol*, 2023, 57: 14638–14647
- 28 Riedel T P, Wagner N L, Dubé W P, et al. Chlorine activation within urban or power plant plumes: Vertically resolved ClNO₂ and Cl₂ measurements from a tall tower in a polluted continental setting. *J Geophys Res Atmos*, 2013, 118: 8702–8715
- 29 Le Breton M, Hallquist Å M, Pathak R K, et al. Chlorine oxidation of VOCs at a semi-rural site in Beijing: Significant chlorine liberation from ClNO₂ and subsequent gas- and particle-phase Cl–VOC production. *Atmos Chem Phys*, 2018, 18: 13013–13030
- 30 Xia M, Peng X, Wang W, et al. Significant production of ClNO₂ and possible source of Cl₂ from N₂O₅ uptake at a suburban site in eastern China. *Atmos Chem Phys*, 2020, 20: 6147–6158
- 31 Masoud C G, Modi M, Bhattacharyya N, et al. High chlorine concentrations in an unconventional oil and gas development region and impacts on atmospheric chemistry. *Environ Sci Technol*, 2023, 57: 15454–15464
- 32 Haskins J D, Lee B H, Lopez-Hilfiker F D, et al. Observational constraints on the formation of Cl₂ from the reactive uptake of ClNO₂ on aerosols in the polluted marine boundary layer. *J Geophys Res Atmos*, 2019, 124: 8851–8869
- 33 Wang X, Jacob D J, Eastham S D, et al. The role of chlorine in global tropospheric chemistry. *Atmos Chem Phys*, 2019, 19: 3981–4003
- 34 Lee B H, Lopez-Hilfiker F D, Schroder J C, et al. Airborne observations of reactive inorganic chlorine and bromine species in the exhaust of coal-fired power plants. *J Geophys Res Atmos*, 2018, 123: 11225–11225
- 35 Wang S, Pratt K A. Molecular halogens above the Arctic snowpack: Emissions, diurnal variations, and recycling mechanisms. *J Geophys Res Atmos*, 2017, 122: 11991–12007
- 36 Custard K D, Raso A R W, Shepson P B, et al. Production and release of molecular bromine and chlorine from the arctic coastal snowpack. *ACS Earth Space Chem*, 2017, 1: 142–151
- 37 Hossaini R, Chipperfield M P, Saiz-Lopez A, et al. A global model of tropospheric chlorine chemistry: Organic versus inorganic sources and impact on methane oxidation. *J Geophys Res Atmos*, 2016, 121: 14–271
- 38 Chen Q, Xia M, Peng X, et al. Large daytime molecular chlorine missing source at a suburban site in East China. *J Geophys Res Atmos*, 2022, 127: e2021JD035796
- 39 Oum K W, Lakin M J, DeHaan D O, et al. Formation of molecular chlorine from the photolysis of ozone and aqueous sea-salt particles. *Science*, 1998, 279: 74–76
- 40 Knipping E M, Lakin M J, Foster K L, et al. Experiments and simulations of ion-enhanced interfacial chemistry on aqueous NaCl aerosols. *Science*, 2000, 288: 301–306
- 41 Knipping E M, Dabdub D. Modeling Cl₂ formation from aqueous NaCl particles: Evidence for interfacial reactions and importance of Cl₂

- decomposition in alkaline solution. *J Geophys Res*, 2002, 107: 8
- 42 Laskin A, Wang H, Robertson W H, et al. A new approach to determining gas-particle reaction probabilities and application to the heterogeneous reaction of deliquesced sodium chloride particles with gas-phase hydroxyl radicals. *J Phys Chem A*, 2006, 110: 10619–10627
- 43 Faxon C B, Dhulipala S V, Allen D T, et al. Heterogeneous production of Cl_2 from particulate chloride: Effects of composition and relative humidity. *AIChE J*, 2018, 64: 3151–3158
- 44 Finlayson-Pitts B J, Ezell M J, Pitts Jr J N. Formation of chemically active chlorine compounds by reactions of atmospheric NaCl particles with gaseous N_2O_5 and ClONO_2 . *Nature*, 1989, 337: 241–244
- 45 Gebel M E, Finlayson-Pitts B J. Uptake and reaction of ClONO_2 on NaCl and synthetic sea salt. *J Phys Chem A*, 2001, 105: 5178–5187
- 46 Deiber G, George C, Le Calvé S, et al. Uptake study of ClONO_2 and BrONO_2 by Halide containing droplets. *Atmos Chem Phys*, 2004, 4: 1291–1299
- 47 Pratte P, Rossi M J. The heterogeneous kinetics of HOBr and HOCl on acidified sea salt and model aerosol at 40–90% relative humidity and ambient temperature. *Phys Chem Chem Phys*, 2006, 8: 3988–4001
- 48 Wren S N, Donaldson D J, Abbatt J P D. Photochemical chlorine and bromine activation from artificial saline snow. *Atmos Chem Phys*, 2013, 13: 9789–9800
- 49 Halfacre J W, Shepson P B, Pratt K A. pH-dependent production of molecular chlorine, bromine, and iodine from frozen saline surfaces. *Atmos Chem Phys*, 2019, 19: 4917–4931
- 50 Behnke W, George C, Scheer V, et al. Production and decay of ClONO_2 from the reaction of gaseous N_2O_5 with NaCl solution: Bulk and aerosol experiments. *J Geophys Res*, 1997, 102: 3795–3804
- 51 Wittmer J, Bleicher S, Zetzsch C. Iron(III)-induced activation of chloride and bromide from modeled salt pans. *J Phys Chem A*, 2015, 119: 4373–4385
- 52 Li Y, Nie W, Liu Y, et al. Photoinduced production of chlorine molecules from titanium dioxide surfaces containing chloride. *Environ Sci Technol Lett*, 2020, 7: 70–75
- 53 Xue L K, Saunders S M, Wang T, et al. Development of a chlorine chemistry module for the Master Chemical Mechanism. *Geosci Model Dev*, 2015, 8: 3151–3162
- 54 Liu Y, Fan Q, Chen X, et al. Modeling the impact of chlorine emissions from coal combustion and prescribed waste incineration on tropospheric ozone formation in China. *Atmos Chem Phys*, 2018, 18: 2709–2724
- 55 Hong Y, Liu Y, Chen X, et al. The role of anthropogenic chlorine emission in surface ozone formation during different seasons over eastern China. *Sci Total Environ*, 2020, 723: 137697
- 56 Fu X, Wang T, Wang S, et al. Anthropogenic emissions of hydrogen chloride and fine particulate chloride in China. *Environ Sci Technol*, 2018, 52: 1644–1654
- 57 Qiu X, Ying Q, Wang S, et al. Modeling the impact of heterogeneous reactions of chlorine on summertime nitrate formation in Beijing, China. *Atmos Chem Phys*, 2019, 19: 6737–6747
- 58 Li L, Yin S, Huang L, et al. An emission inventory for Cl_2 and HOCl in Shanghai, 2017. *Atmos Environ*, 2020, 223: 117220
- 59 Yin S, Yi X, Li L, et al. An updated anthropogenic emission inventory of reactive chlorine precursors in China. *ACS Earth Space Chem*, 2022, 6: 1846–1857
- 60 Wang X, Jacob D J, Downs W, et al. Global tropospheric halogen (Cl, Br, I) chemistry and its impact on oxidants. *Atmos Chem Phys*, 2021, 21: 13973–13996
- 61 Li Q, Badia A, Wang T, et al. Potential effect of halogens on atmospheric oxidation and air quality in China. *J Geophys Res Atmos*, 2020, 125: e2019JD032058
- 62 Li Q, Fu X, Peng X, et al. Halogens enhance haze pollution in China. *Environ Sci Technol*, 2021, 55: 13625–13637
- 63 Qiu X, Ying Q, Wang S, et al. Significant impact of heterogeneous reactions of reactive chlorine species on summertime atmospheric ozone and free-radical formation in north China. *Sci Total Environ*, 2019, 693: 133580
- 64 Li J, Zhang N, Wang P, et al. Impacts of chlorine chemistry and anthropogenic emissions on secondary pollutants in the Yangtze river delta region. *Environ Pollution*, 2021, 287: 117624
- 65 Saiz-Lopez A, Fernandez R P, Li Q, et al. Natural short-lived halogens exert an indirect cooling effect on climate. *Nature*, 2023, 618: 967–973

Summary for “氯气的大气化学”

Atmospheric chemistry of molecular chlorine

Qi Zang, Zhaofeng Tan^{*}, Keding Lu^{*} & Yuanhang Zhang*State Key Joint Laboratory of Environmental Simulation and Pollution Control, College of Environmental Sciences and Engineering, Peking University, Beijing 100871, China*^{*} Corresponding authors, E-mail: z.tan@pku.edu.cn; k.lu@pku.edu.cn

Molecular chlorine (Cl_2) is one of the important reactive chlorine compounds in the atmosphere, which, in addition to directly harming human health, has a nonlinear effect on air pollution complex and global warming by affecting atmospheric oxidation capacity. By photolysis reaction, Cl_2 produces Cl radical which can not only oxidize atmospheric trace gas, such as volatile organic compounds (VOCs) and dimethyl sulfate (DMS), triggering a series of radical chain reactions, but also trigger ozone depletion events occurring in the polar regions, in addition to directly oxidizing Hg and perturbing the budget of other Hg oxidants. Photolysis of Cl_2 contributes significantly to the Cl radical, with some observational studies in different atmospheric conditions suggesting a contribution of up to 85%, revealing that Cl_2 may have a potentially important effect on reactive chlorine chemistry in the troposphere.

This paper summarizes the spatial and temporal distribution of Cl_2 on a global scale by combining the results of laboratory experiments, field observations and model simulations. Currently, Cl_2 measurements are mainly performed employing chemical ionization mass spectrometry (CIMS), which has a low detection limit and high temporal resolution, allowing on-line measurements. The results show that high concentrations of Cl_2 are generally observed in typical atmospheric environments, such as polar regions, coastal areas, and urban areas, with atmospheric Cl_2 levels ranging from a few to several hundred pptv. The highest value reported so far is 1.1 ppbv measured in Shanghai. Intense anthropogenic emissions can provide a significant source of Cl_2 production in inland areas. Although there are different patterns in the daily variation of Cl_2 concentration, the rates of Cl_2 production all show a clear single peak during the day, with the fastest rate around noon. We further reviewed the available mechanisms for Cl_2 formation, including OH, HOCl, ClONO₂, ClNO₂ uptake on acidic chloride-containing aerosols. The established mechanisms require different reaction conditions such as ion concentration, pH and light, but all of them need to occur in a heterogeneous system, pointing out that the source of Cl_2 in urban polluted atmosphere is related to heterogeneous chemistry. The process of Cl_2 generation in the Chinese urban atmosphere may be particularly important under the coexistence of high concentrations of particulate matter and high concentrations of precursors. However, after considering all the existing mechanisms, it is still unable to explain the high diurnal Cl_2 concentration obtained from the outfield observations, suggesting that there is still a missing source of chemical production of Cl_2 in the daytime, while parameters such as uptake coefficients need to be further refined for the existing mechanisms. Subsequently, we explored the effects of Cl_2 on the atmospheric oxidation capacity and secondary pollution formation in China. Based on the box modeling and the global simulation, we found Cl_2 can significantly enhance the concentration of Cl radicals and promote the recycling of RO_x radicals, which can have an impact on the production of secondary pollution, such as ozone and secondary organic aerosols. Finally, the future direction of Cl_2 atmospheric chemistry is briefly discussed. Based on the enrichment of Cl_2 field observations, clarification of the Cl_2 production mechanism and accurate quantification of the Cl_2 contribution to RO_x radical chemistry, the chlorine chemistry mechanism of the existing 3D model should be upgraded in order to accurately describe the impacts of reactive chlorine chemistry, and even halogen chemistry, on air quality and climate change on both regional and global scales.

molecular chlorine, chlorine chemistry, atmospheric radical, heterogeneous reaction, ozonedoi: [10.1360/TB-2024-0465](https://doi.org/10.1360/TB-2024-0465)