

雲的選擇性濕除過程及相對移除效率

陳正平

國立台灣大學大氣科學系

(中華民國八十四年三月十五日收稿；中華民國八十四年六月十五日定稿)

摘 要

空氣中各種微量化學物質被雲篩除而做濕沉降的程度，可以一個「相對移除效率」的觀念來做比較。這個相對移除效率將各物質受宏觀尺度控制的因素相互抵銷，而以微觀尺度的各種參數直接表示，對大尺度濕除過程的參數化上有很大的幫助。在考慮各種不同型態的降水時，相對移除效率可以微物理及化學兩類不同參數來表示。微物理參數包括液態水含量、凝結冰含量以及凇冰含量，而其相對應的化學參數則為液態的溶解度、吸附因子以及陷入因子。

以一簡單的雲物理化學模式對液態濕除效率測試後發現降水對空氣中 SO_2 的移除效率約與其對水的移除效率相當，對 NH_3 的移除效率則高約一至二個量級，而對 CO_2 的移除效率則約低五個量級。另一冰晶成長模式的計算顯示在 SO_2 的移除效率上，冰態降水較液態降水的效率低約一至二個量級。而溫度及降水的型態，如凝結冰或凇冰，對 SO_2 的移除效率有顯著的影響。計算結果也顯示現有的冰態化學的知識還相當不足，需要更進一步的研究。

關鍵詞：濕除、相對移除效率、化學分餾、吸附、陷入、凇附

一、前 言

雲可被看為一個巨型濾清器，能對通過它的空氣做各種的物理及化學處理。一些在氣態中不可能發生的物理及化學變化能因相位變化的發生而得以在雲內進行(Hegg, 1985; Lamb et al., 1987)。因此雲不但能過濾空氣中的水氣及其他微量物質，也是許多化學變化發生的捷徑，成為大氣中非常特殊的物理化學工廠。

由於近地層的空气通常須先經過成雲過程方能進入背景大氣，雲內之物理機制對大氣中微量化學物質之長距離傳送以及濕沈降有很重要的影響。尤其是各種的降水機制，對不同的化學物質會呈現不同的篩檢作用。此種選擇性的濕除過程對通過雲的空氣有化學分餾(fractionation)的效果，進而控制了全球背景大氣中包括水氣的多種化學物質的收支平衡。

廣義的濕除包括以液態及固態降水形式的移除。由於缺乏對冰態微物理及化學機制的瞭解，過去對濕除過程的研究均著重於暖雲內的液態現象。許多模式假設所有的降水均為液態(如 Giorgi and Chameides, 1986 ; Walcek and Taylor, 1986 ; Trembly and Leighton, 1986 ; 及 Niewiadomski, 1989)，而慮及冰態雲物理者也常忽略了冰態化學(如 Chang et al., 1987 ; 及 Taylor, 1989)。Easter and Luecken (1988)曾在其模式中加入了硝酸(HNO_3)在冰晶表面之吸附作用，但忽略了許多其他重要的微量化學物質。Cho et al. (1989)曾對雲模式中的濕除過程做一簡單的測試。他們比較溶質在雲滴凍結時完全留在冰中或完全排除於冰外的兩個極端狀況，會對整個雲過程中硫酸根的總沉降量造成37%的差異。如此大的差異意味著欲對濕沉降做任何的定量分析均不能忽略冰態的物理及化學過程。

在基礎雲化學實驗方面，Lamb and Blumenstein (1987)及 Iribarne and Pysnov (1988) (此後分別簡稱為LB與IP)研究了雲滴在淞附過程(riming)凍結時，原先液滴內溶質持留在冰粒上的量。Clapsaddle and Lamb (1989)及 Valdez et al. (1989) (此後分別簡稱為CL與VDB)則研究了各種微量氣體在冰表面上的吸附量。這些持留(retention)及吸附(sorption)作用的實驗數據為冰相濕除過程的模擬及參數化提供了一較為實際的途徑。

然而因其甚小的時間及空間尺度，雲在大尺度及全球模式中常被視為一種次網格點的短暫現象。尤其是在雲尺度內受微觀物理及化學機制所控制的濕除過程更加複雜，難以在一般的多維模式上做詳細而直接地計算。因此在大尺度及全球模式中均需將這類過程予以參數化。Giorgi and Chameides (1985)曾在一光化學模式中以一次參數(first-order parameterization)來描述雨除(rainout)過程。他們利用氣體在水中的溶解度，將大氣中微量氣體的雨除頻率(rainout frequency)直接與降雨頻率建立關連。其中所運用的觀念與Lamb and Chen (1990)所提「相對移除效率」(relative removal efficiency)的精神相通。本文延伸這些觀念，並應用實驗數據將冰態化學予以參數化，以利完整濕除過程的計算。

二、相對移除效率的觀念

空氣在被雲「處理」的過程中，其中部份的水氣凝結出來形成液態或固態粒子，最終成長為雨、雪或冰雹而落入雲底。同樣地，空氣裡所含的微量化學物質有一部份與雲內凝結水作用，並隨降水一同排離大氣。未被降水帶至地面的部分則最終離開雲而進入背景大氣。因此整個雲的流程可如圖1所示被簡化為三個基本單元：入雲流(inflow)、出雲流(outflow)及沉降流(deposition)。入雲流將水氣及化學物質帶入雲系統。雲的各種微物理機制則像篩檢器，將入雲流分成出雲流及沉降流。不同的微物理機制則有如格式不一的篩檢器，造成各種化學物質不同的沉降量。所以如圖1右方所示意，宏觀尺度的濕除過程乃由微觀尺度的物理及化學過程所控制。

當水氣在雲內凝結時，各種化學物質會以特定比例進入凝結水。Engelmann (1971)即曾做過定性的描述，指出雲的降水會偏好於排除某些特定的化學物質。Junge (1963, p. 291)以基本的質量守恆的論證，說明某種化合物 i 在凝結水中的濃度 $[i]$ (單位：莫耳- i / 公升-水)應與其在入雲流內的氣態濃度 n_i (單位：莫耳- i / 莫耳-空氣)成正比：

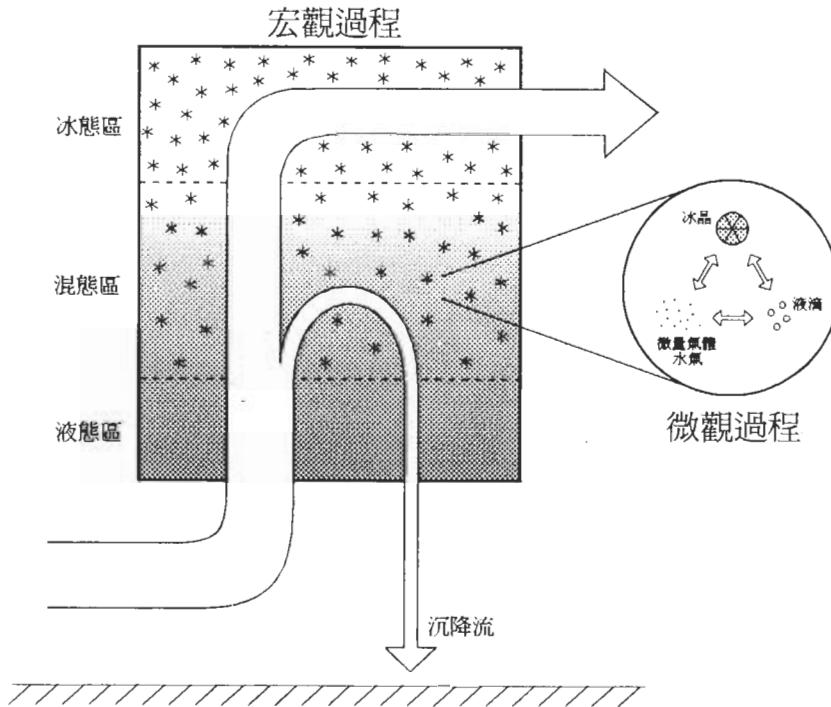


圖1 濕除過程的宏觀尺度(左)及微觀尺度(右)示意圖。

$$[i] = W_i \cdot n_i \propto n_i \quad (1)$$

上式中 $[i]$ 與 n_i 間關係的比例常數 W_i 早期被 Engelmann (1971) 稱做「洗除比」(washout ratio)，而後則常被稱為「清除比」(scavenging ratio)，係用以描述雲系統處理化學物質的整體能力(如 Engelmann, 1971, 1988；Gatz, 1977；Scott, 1981；Barrie, 1985；Davidson et al., 1987；及 Wolff et al., 1987)。

當入雲流的空氣成分能被測量且可被考慮為混合均勻時，這個清除比就具有實質意義。縱使入雲流的動力結構非常複雜，局部空氣內各種化學分量平流入雲時卻都經歷同樣的過程。真正使這些化學物質的遭遇開始相異的，是那些具有分餾效果的微物理過程，而非宏觀的平流傳送過程。因此在對不同氣體間的移除效率(removal efficiency)做比較時，便可藉助對雲物理過程的瞭解而運用一個相對的觀念。Meszaros and Szentimrei (1985) 曾以鉛作為參考物質，估計降雨中所含硫與氮化合物的相對量。經由此種方式，兩個不同物質的清除比的比值便可視為一「富化因數」(enrichment factor)，代表兩種移除效率的相對量。傳統上在估計濕沉降效率時需了解整個雲系統之質量收支及入雲流內的各種化學分量(Marwitz, 1974；Scott, 1982)。而運用這個富化因數的觀念可使各個移除效率中與雲的動力系統有關的複雜因素互相抵銷，將整個問題簡單化。

Engelmann (1988) 介紹了一個基本上與富化因數相同，但固定以水氣為參考物質的「常態化清除比」(normalized scavenging ratio)。這個作法有其特殊價值，因為水是雲及降水的主要成分，並為其它化學物質做濕沉降時的仲介。如此在同時對兩種化學物質氣態及液態濃度做比較時

便直接地提供了雲處理不同化學物質的效率上的一個計量。此舉並可將經由微物理過程而造成的化學分餾與大氣中濕除效率兩個觀念建立了直接的相關。

因為 $[i]$ 與 n_i 是不同相態下的濃度，(1)式中的清除比 W_i 的單位是莫耳-空氣/公升-水。Lamb and Chen (1990)則又重新定義一真正無單位的「移除效率」(removal efficiency) E_i ：

$$E_i \equiv \frac{[i] \cdot \nu}{n_i} \quad , \quad (2)$$

其中 ν 為空氣中凝結水的含量(公升-水/莫耳-空氣)。他們並應用了富化因數的觀念將(2)式同時用於物質 i 及水(H_2O)而得「相對移除效率」(relative removal efficiency)：

$$\frac{E_i}{E_{H_2O}} = \frac{[i] \cdot \nu / n_i}{[H_2O] \cdot \nu / n_{H_2O}} = \frac{[i] / [H_2O]}{n_i / n_{H_2O}} \equiv \varepsilon_i \quad . \quad (3)$$

此參數 ε_i 與Engelmann (1988)的「常態化清除比」具有同樣的意義，意即物質 i 被移除於大氣之效率相對於水氣被移除於大氣之效率。降水這個名詞廣義地包括了凝結水(液態及固態)及所含的其它化學物質。由於水是其中的主要成分，(3)中 $[H_2O] \approx 55.6 \text{ mol/L}$ ，可視為一常數。而 n_i 及 n_{H_2O} 是入雲流空氣中可測量的氣體濃度。所以只要知道某氣體 i 在降水中的濃度，便可得知相對移除效率 ε_i 。而氣體 i 在降水中的濃度則受雲中微物理及化學機制所控制。以下將介紹如何將相對移除效率應用於濕沉降的計算，及雲中微物理及化學機制如何控制氣體在降水中的濃度。

三、濕除效率的一次參數化

Giorgi and Chameides (1985)提出了濕除率(wet removal rate) R_i 的一次參數化：

$$R_i(z) = n_i(z) \cdot k_i(z) \quad , \quad (4)$$

其中 $n_i(z)$ 及 $k_i(z)$ 為微量氣體 i 在高度 z 之濃度及雨除頻率(rainout frequency; 單位為 s^{-1})。他們使用「雨除頻率」而不用「濕除頻率」係因只考慮了液態降水。式(4)的意義是：空氣中任何物質的濕除率應與其在空氣中的總濃度成正比，而其比例常數即為雨除頻率。以下將(4)中高度 z 之標示省略。為了計算這個濕除率 R_i ，除了需要知道微量氣體的濃度，也須經由觀測或理論計算得到雨除頻率。因其不確定性及技術上的困難，經由觀測去獲得每一種微量氣體的雨除頻率並不很實際。既然水是各種微量化學物質在凝態時的寄主，這個雨除頻率其實可經由微量化學物質在水中的溶解度及降雨率兩個參數的結合而求得。再加上降雨率在一般大氣模式中通常是個可知數，因此僅需再知道化學物質在水中的溶解度便可得到濕除率。

由前述的討論可知，任何兩種化學物質濕除率的比等於此二物質在降水中溶解度的比。以水為參考物質，此種關係可表示為

$$\frac{R_i}{R_{H_2O}} = \frac{[i]}{[H_2O]} \quad . \quad (5)$$

由(4)與(5)可得物質*i*的雨除頻率與水的雨除頻率的比：

$$\frac{k_i}{k_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{[i]/n_i}{[\text{H}_2\text{O}]/n_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (6)$$

這個比值與(3)式完全相同。故 Giorgi and Chameides (1985)的一次參數與 Engelmann (1988)的常態化清除比及 Lamb and Chen (1990)的相對移除效率的觀念一致。如此(4)式中某物質*i*的雨除頻率即可表為降雨率的一個簡單函數：

$$k_i = k_{\text{H}_2\text{O}} \cdot \varepsilon_i \quad (7)$$

由於濕除過程的時間尺度接近成雲的時間尺度，對許多大尺度模式來說僅係一瞬暫效應(transient effect)。因此在使用(4)及(7)式時必須注意：時間平均的濕除率 $\overline{R_i}$ 並不等於時間平均的氣體濃度 $\overline{n_i}$ 乘上時間平均的雨除頻率 $\overline{k_i}$ ，必須考慮 n_i 及 k_i 在一個成雲的時間循環內非線性的變化。在大尺度模式內將濕除率做時間尺度修正的方法，可參考 Giorgi and Chameides (1985)文中的說明，不於此贅述。

如前所述，(6)式中 n_i 及 $n_{\text{H}_2\text{O}}$ 是可測量的參數或是模式中的已知數。所以在相對移除效率的計算上，尚需知道化學物質在水中的濃度 $[i]$ 。根據亨利定律(Henry's Law)，

$$[i] = P_i \cdot H_i^* = n_i^{\text{eq}} \cdot P_{\text{air}} \cdot H_i^* \quad (8)$$

其中 n_i^{eq} 是氣/液平衡狀態下氣體濃度， H_i^* 是修正的亨利平衡常數(單位：莫耳-*i*/公升-水/百帕；參閱 Seinfeld, 1986, 第五章)，而 P_{air} 是大氣壓(單位：百帕)。考慮一封閉系統，則雲內物質*i*的總濃度(包括液態及氣態部份)可表為

$$n_i = n_i^{\text{eq}} + [i] \cdot \nu_L \quad (9)$$

其中 ν_L 為空氣中液態水的含量(公升-水/莫耳-空氣)。式(9)對氣/液之間可達平衡狀態之假設，在多數狀況下是可以成立的。各種主要微量氣體與雲滴間質量傳遞之時間常數多在1秒之內；粒徑在100 μm 以下之雲滴，其內部經擴散的質量傳遞時間常數也在1秒之內；而大至1mm之雨滴，其內部經擴散的質量傳遞時間常數雖在100秒之譜，但也因內部循環開始發展使得整體質量傳遞的時間常數限制在1秒之內(參見 Seinfeld, 1986, p. 262; Chen, 1992, p. 186)。故而對整個雲的時間尺度而言，亨利氏平衡之假設不至造成太大的誤差。由(8)及(9)，化學物質在水中的濃度可寫為

$$[i] = \frac{n_i \cdot P_{\text{air}} \cdot H_i^*}{1 + \nu_L \cdot P_{\text{air}} \cdot H_i^*} \quad (10)$$

而相對移除效率則成爲

$$\varepsilon_i = \frac{n_{\text{H}_2\text{O}}}{[\text{H}_2\text{O}]} \cdot \frac{P_{\text{air}} \cdot H_i^*}{(1 + \nu_L \cdot P_{\text{air}} \cdot H_i^*)} \quad (11)$$

可由空氣中總水量 $n_{\text{H}_2\text{O}}$ 、液態水量 ν_L 及物質的溶解度 H_i^* 所決定。

以下即為對相對移除效率的一個簡單的定量示範。這個例子運用一理想化的雲模式，計算微量氣體之吸附於雲滴。首先讓一個含有定量微量氣體 NH_3 (0.5 ppbv)、 SO_2 (10 ppbv)、 CO_2 (350 ppmv) 以及水氣 (5 g/kg) 的氣塊自地面 (10°C 、1000 hPa) 作絕熱上升。註：ppbv 為十億分之一的體積 (parts per billion by volume)，ppmv 為百萬分之一的體積 (parts per million by volume)。在越過凝結高度後，假設氣塊恰好維持飽和狀態，而多餘的水氣則凝結為液態水。微量氣體也同時進入水中，並維持氣態與液態間的亨利平衡。溶質在凝結水內的濃度則根據為溫度函數的各種亨利常數及離子分解常數 (參見 Chen and Crutzen, 1994) 來計算。為簡化討論，此處暫不考慮常存於雲滴中的硫酸根離子。

圖 2 為模擬所得在不同液態水含量下的相對移除效率 (粗線，左座標) 及 pH 值 (細線，右座標)。橫座標之液態水含量亦隱含有高度的意義，即液態水含量隨高度增加。圖中的虛線則指示出相對移除效率等於 1 之位置，代表沒有化學分餾之偏倚。此圖顯示，在一般大氣狀況下，濕沉降過程中氨氣 (NH_3) 被移除的效率高於水被移除的效率。尤其在低液態水含量時可達數百倍的差距，反映出氨氣的高溶解度。在高液態水含量時，氨氣絕大部份早已溶在水中，所以相對於水並無明顯的增加，致使其相對移除效率則逐漸降低。由於其他酸性氣體仍繼續地溶入水中，使得 pH 值逐漸降低。在極端狀況下，所有的氨氣及水氣均存於液態，以致相對移除效率趨近於 1，表示兩者同有近 100% 的移除效率。 SO_2 氣體本身並沒有很高的溶解度，但因為氨的存在使得溶液的 pH 值偏高，增進了水中亞硫酸的分解，使得 SO_2 在水中多呈解離狀態 (參閱 Seinfeld, 1986, 第五章；及第四節的討論)，增加了整體的溶解度。故在低液態水含量時， SO_2 的移除效率可達水的 10 倍。但在液態水含量增加時，氨的這種相輔功效便逐漸降低，致使 SO_2 的相對移除效率也降低而漸趨近於 1，甚至低於 1。在極端狀況下， SO_2 的相對移除效率亦應趨

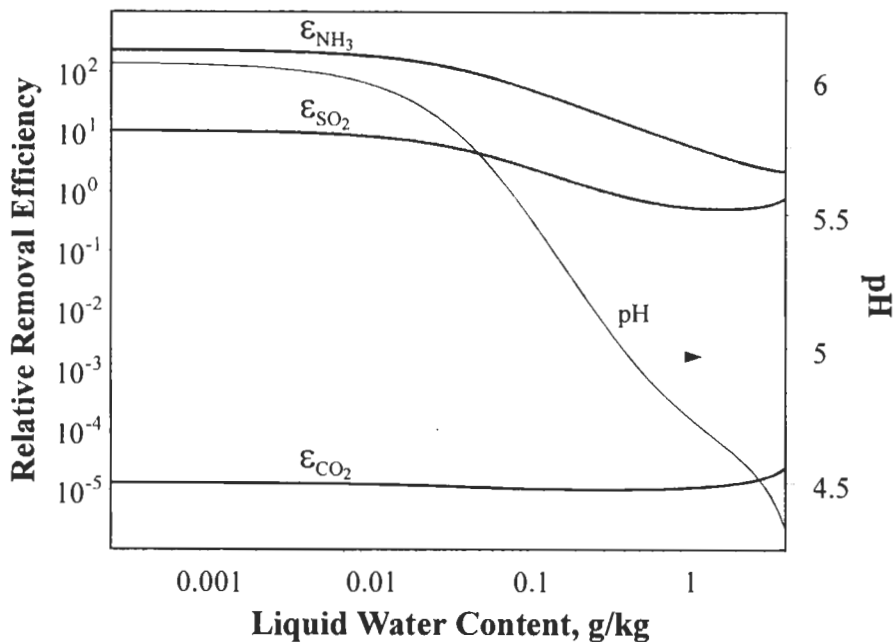


圖 2 相對濕除效率 (左縱座標) 及 pH 值 (右縱座標) 隨液態水含量 (橫座標) 之變化。其中粗線為相對濕除效率，細線為 pH 值。

近於1。 CO_2 則很明顯地有相當低的溶解度，其移除效率較水低約5個量級。需有極大量的水或很高的pH值（如海洋之相對於大氣）方能使 CO_2 的相對移除效率趨近於1。若考慮硫酸這種高溶度酸性物質的存在時， SO_2 及 CO_2 的移除效率將會顯著地降低。以上的討論說明了大氣中化學物質被濕除的效率除了受其在水中的溶解度控制外，也與其在空氣中“相對於水氣”的含量有關。當然，大氣中化學物質被濕除的絕對量還要看這些液態水是否能降至地表，因此受微物理機制的控制。但其“相對於水”的排除量則可由(11)式來描述。

圖3為上例之敏感度測試，探討在分別將各種氣體濃度加倍的狀況下，相對移除效率會有何變化。圖中各曲線代表相對於圖2中結果之比值。圖3a為2倍 CO_2 ($P_{\text{CO}_2} = 700$ ppmv)之狀況，顯示會增加 NH_3 的相對移除效率，減低 CO_2 本身及 SO_2 的相對移除效率。但所導致的變化都不大，多在1%之內。而pH值的變化則更小，約在0.1%左右。圖3b為2倍 SO_2 ($P_{\text{SO}_2} = 20$ ppbv)之狀況，所導致的趨勢與2倍 CO_2 類似，但絕對量則要大得多。其對 NH_3 及 SO_2 本身的相對移除效率可造成超過30%的影響，而對 CO_2 也可有近10%的影響。pH值的變化則約有2%~5%。增加 CO_2 及 SO_2 等酸性物質會使pH值降低，導致液滴中所有酸性物質的相對移除效率的減低，以及鹼性物質的相對移除效率的增加。反之如圖3c所示，增加如 NH_3 之鹼性物質會使pH值升高、增加液滴中酸性物質的相對移除效率，並減低鹼性物質的相對移除效率。比較圖3b與圖3c可發現，增加0.5 ppbv的 NH_3 約與增加10 ppbv的 SO_2 所造成的效果相當，而這兩者又遠超過倍增 CO_2 所造成的效果，顯示這三種氣體在水中極不同的化學性質及緩衝(buffering)效果。

以上的例子說明雲的化學分餾過程與特定的微物理機制有定量的關連。而各種物理機制與化學分餾間的關連可以類似上述的模式分別建立起來。其個別結果之結合則可提供作為其他模式對整體濕除效率之計算。此外也可以一簡易的方法與實地觀測結果做比較。以鋒面系統為例，在鋒前暖區的空氣代表進入鋒面雲系的入雲流，故(3)式中的 $n_{\text{H}_2\text{O}}$ 及 n_i 可由地面所測得的水氣及微量氣體的濃度來代表。而在鋒面過境時地面所測得的降水可視為源自同一氣塊，故(3)式中的 $[i]$ 即可以降水內化學物質的濃度代表。又因 $[\text{H}_2\text{O}]$ 為一常數，於是僅僅利用同一地點、不同時間的地面觀測資料便可決定相對移除效率 ϵ_i 。

但是在以Shimshock and de Pena (1986)在北美地區所做的地面觀測資料做此種分析時，可發現 NH_3 的相對移除效率比圖2所示以及其他一些合理的計算（如考慮硫酸根的存在）至少低十倍以上。這個差異顯示似乎有某種微物理過程在限制 NH_3 之進入雨水。由於中緯度地區降水的形成通常先經過冷雲過程，即先形成冰晶，再於下落至暖空氣之途中融化成雨滴，所以Shimshock and de Pena (1986)所測得的雨水很可能因經過冰態成長而含有較少的氨。故而Giorgi and Chameides (1985)所介紹的純液態濕除參數並不十分完善，缺乏對冰態過程的考慮。

四、冰態的物理化學過程及其參數化

過去由於缺乏對冰態微物理及化學機制的瞭解，大尺度模式所採用的濕除過程參數化多限於上節所述之液態過程。本節將介紹一些冰態化學的實驗數據及其參數化，以利將上述方法擴展至冰相的濕除過程。

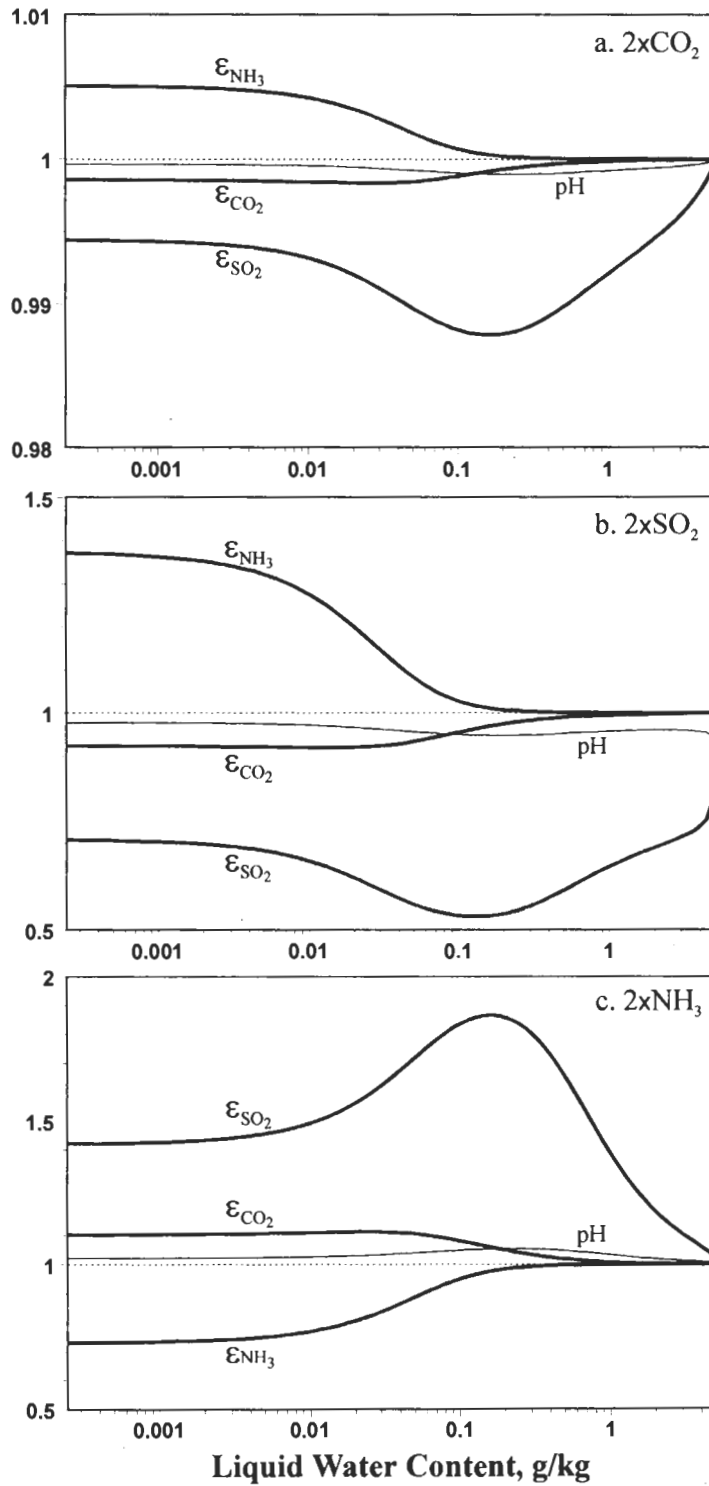


圖3 相對於圖2基本案例(base case)之敏感度測試。圖a為二倍CO₂，圖b為二倍SO₂，圖c為二倍NH₃之案例。粗線及細線各為相對濕除效率及pH值與圖2中值之比。

冰晶基本上有兩種增長過程：(一)經由水氣凝結的成長(depositional growth)，及(二)收集過冷水滴的淞附成長(riming)。在冰晶經水氣凝結成長的過程中，微量氣體可經由吸附作用(sorption)而進入冰內。VDB曾研究在 -15°C 下冰晶經水氣凝結成長的同時 SO_2 的吸附作用，他們發現S(IV)（即 SO_2 與其衍生離子）在凝結冰中的濃度可與S(IV)在 0°C 下液態水中的濃度相當。S(IV)在液態水中的濃度可表為

$$[\text{S(IV)}]_{\text{L}} = [\text{SO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}] + [\text{HSO}_3^-] + [\text{SO}_3^{2-}] \quad (12)$$

在一般狀況下的pH值3至6間，絕大多數S(IV)在液態水中係以一次分解 $[\text{HSO}_3^-]$ 的形式存在，所以S(IV)的總濃度可近似為(Barrie, 1978)

$$[\text{S(IV)}]_{\text{L}} \cong \sqrt{H_s \cdot K_{1s} \cdot P_{\text{SO}_2}} \quad (13)$$

其中 H_s 及 K_{1s} 是 SO_2 的亨利常數與一次分解常數，而 P_{SO_2} 是 SO_2 的部分氣壓。根據凡得霍夫(van't Hoff)公式，一般的平衡或解離常數 K 隨溫度 T 之變化可表為

$$K(T) = K(T_1) \cdot \exp\left[\frac{\Delta h}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T}\right)\right] \quad (14)$$

其中 Δh 為反應熱， R 為萬有氣體常數，而 T_1 是一參考溫度。此關係式可加以轉化成為阿芮尼亞氏形式(Arrhenius forms)：

$$K(T) = K(T_1) \cdot \exp\left[\frac{\Delta h}{R \cdot T_1}\right] \cdot \exp\left[\frac{-\Delta h}{R \cdot T}\right] \equiv K^{\circ} \cdot \exp\left[\frac{-\Delta h}{R \cdot T}\right] \quad (15)$$

其中 $K^{\circ} \equiv K(T_1) \exp[\Delta h/R \cdot T_1]$ 為一常數(一般以 $T_1 = 298 \text{ K}$ 為參考溫度而求得)。如此， H_s 及 K_{1s} 可表為

$$H_s = H_s^{\circ} \cdot \exp\left(\frac{-\Delta h_{H_s}}{R \cdot T}\right) \quad (16)$$

$$K_{1s} = K_{1s}^{\circ} \cdot \exp\left(\frac{-\Delta h_{K_{1s}}}{R \cdot T}\right) \quad (17)$$

其中 $H_s^{\circ} = 3.492 \times 10^{-5} \text{ M atm}^{-1}$ ， $K_{1s}^{\circ} = 1.712 \times 10^{-5} \text{ M}$ ；而 $\Delta h_{H_s} = -2.594 \times 10^4 \text{ J mol}^{-1}$ ，及 $\Delta h_{K_{1s}} = -1.630 \times 10^4 \text{ J mol}^{-1}$ (Maahs,1982)分別為溶解熱及分解熱。根據VDB的結果，S(IV)在凝結冰中的濃度可表為

$$\begin{aligned} [\text{S(IV)}]_{\text{D}} &= \sqrt{H_s^{\circ} \cdot K_{1s}^{\circ} \cdot P_{\text{SO}_2}} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta h_{H_s} + \Delta h_{K_{1s}}}{2 \cdot R \cdot T_0}\right) \quad (18) \\ &= 0.2820 \text{ M atm}^{-1/2} \cdot \sqrt{P_{\text{SO}_2}} \quad (18) \end{aligned}$$

其中 $T_0 = 273.15 \text{ K}$ 。將(18)與液態水中的濃度(13)相比，可定義一吸附因子(sorption factor)為

$$f_{S(IV),sor} \equiv \frac{[S(IV)]_D}{[S(IV)]_L} = \alpha \cdot \exp\left(\frac{\beta}{T}\right) \quad , \quad (19)$$

其中 $\alpha = 1.202 \times 10^4$, $\beta = -2.566 \times 10^3$ K 。

相對於 VDB 在單一溫度下冰晶成長時的吸附作用之研究，CL 在不同溫度下測量冰晶在與水氣平衡但非成長狀態下的吸附作用。他們發現 S(IV) 在凝結冰中的濃度不但與 P_{SO_2} 的平方根成正比，且是溫度的函數。將其實驗數據分析後可得以下的經驗式

$$[S(IV)]_D = \gamma \cdot \exp\left(\frac{\delta}{T}\right) \cdot \sqrt{P_{SO_2}} \quad , \quad (20)$$

其中 $\gamma = 8.0 \times 10^8$ M atm^{-1/2} , 而 $\delta = -6.06 \times 10^3$ K 。其吸附因子則可寫為

$$f_{S(IV),sor} = \frac{[S(IV)]_D}{[S(IV)]_L} = \alpha' \cdot \exp\left(\frac{\beta'}{T}\right) \quad , \quad (21)$$

其中 $\alpha' = 3.41 \times 10^{13}$, $\beta' = -8.627 \times 10^3$ K 。無論是(19)或(21)式，這個吸附因子與 pH 或 P_{SO_2} 無關，僅僅是溫度的函數。但 VDB (僅單一溫度資料) 與 CL 的實驗 (冰晶非成長狀態) 各有其缺點。此外，其他微量氣體中僅 HNO₃ 曾被詳細研究過其在冰晶上的吸附作用 (Huebert et al., 1982) 。

液體凍結時，其內所含溶質通常傾向於被排除於冰晶結構之外之 (Gross, 1968) 。然而 Iribarne et al. (1983) , LB , 以及 IP 發現，在第二類冰晶成長 (淞附) 的過程中液滴在被冰晶碰撞收集而凍結時，並非所有原先溶在液滴內的微量氣體都會被排除於冰外。這些氣體或由於質量傳遞的限制被陷在冰晶結構內，或是雖逃離晶格但所形成的氣泡來不及逸出而被機械性地封鎖在冰內。這個過程稱作持留 (retention) 或陷入 (entrapment) 。IP 的實驗顯示 HCl , HNO₃ , NH₃ 及 H₂O₂ 在液滴凍結時絕大部份會留在冰內；而 SO₂ 則近半留在冰內，但沒有明顯的溫度趨勢。不過 LB 則指出 SO₂ 陷入的量與液滴的過冷度 (supercooling) $\Delta T (\equiv T - T_0)$ 成正比，而陷入的比例由近 0 °C 時的 1% 增為 -20 °C 時的 14% 。他們將結果以回歸分析表示為以下的陷入因子 (entrapment factor)

$$f_{S(IV),ent} = \frac{[S(IV)]_R}{[S(IV)]_L} = a \cdot \Delta T + b \quad , \quad (22)$$

其中 $[S(IV)]_R$ 為 S(IV) 在淞冰中的濃度，而 $a = (5.8 \pm 0.5) \times 10^{-3}$ K⁻¹ , $b = (1.2 \pm 0.6) \times 10^{-2}$ 。Lamb and Chen (1990) 曾比較 IP 及 LB 的結果，發現所算出的相對移除效率會有顯著的差別。理論上，無論是質量傳遞的限制或是機械性地封鎖都與冰在液滴內的成長速率有很大的關連，而冰在水中的成長速率則大致與液滴的過冷度成正比 (Chen, 1992, pp. 57-61) 。所以 LB 的結果較為合理論。

以上各種實驗結果顯示降水內化學物質的濃度受溫度以及降水的型態所控制。由於微量化學物質在雲滴形成後通常對雲的動力及物理機制不會有顯著的影響 (Cho et al., 1989) ，在對不同降水型態的濕除過程作參數化時，應可將物理與化學參數分離。本節所介紹的各種結果 (19) 、(21) 及 (22) 則提供了所需的化學參數。

五、冰相濕除的參數化

當將降水型態分為液滴(liquid drop)、凇冰(rime ice)、以及凝結冰(depositional ice)三類時，(9)式之質量保守關係可改寫為

$$n_i = n_i^{eq} + [i]_L \cdot \nu_L + [i]_R \cdot \nu_R + [i]_D \cdot \nu_D \quad , \quad (23)$$

其中下標L、R、D分別代表液滴、凇冰、以及凝結冰。將上節中的討論加以延伸，凇冰以及凝結冰內化學物質的濃度可表示為

$$[i]_R = [i]_L \cdot f_{i,ent} \quad , \quad (24)$$

$$[i]_D = [i]_L \cdot f_{i,sor} \quad , \quad (25)$$

其中 $f_{i,ent}$ 與 $f_{i,sor}$ 分別為物質 i 的陷入及吸附因子。以類似(10)式之推導，物質 i 在液態水中的濃度可寫為

$$[i]_L = \frac{n_i \cdot P_{air} \cdot H_i^*}{1 + f_i \cdot \nu_T \cdot P_{air} \cdot H_i^*} \quad , \quad (26)$$

其中

$$f_i = (q_L + f_{i,ent} \cdot q_R + f_{i,sor} \cdot q_D) \quad , \quad (27)$$

是對全液態參數(10)及(11)做混態(mixed-phase)修正的因子， $\nu_T = \nu_L + \nu_R + \nu_D$ 為總凝結水量，而 $q_L = \nu_L/\nu_T$ ， $q_R = \nu_R/\nu_T$ ， $q_D = \nu_D/\nu_T$ 為各種凝結水佔總量之比率。將(26)代入(24)及(25)中即可求得物質 i 在凇冰及凝結冰中的濃度。

現將第2節中所討論的加以擴展，可得包含三種降水型態的「總體相對移除效率」(overall relative removal efficiency)：

$$\varepsilon_i = \frac{\overline{[i]}/n_i}{[H_2O]/n_{H_2O}} \quad , \quad (28)$$

其中

$$\overline{[i]} = ([i]_L \cdot \nu_L + [i]_R \cdot \nu_R + [i]_D \cdot \nu_D) / \nu_T \quad , \quad (29)$$

為所有凝結水內物質 i 的平均濃度。代入吸附因子及陷入因子，(28)式成為

$$\varepsilon_i = \varepsilon_{i,L} \cdot (q_L + f_{i,ent} \cdot q_R + f_{i,sor} \cdot q_D) \quad , \quad (30)$$

$$= \varepsilon_{i,L} \cdot f_i \quad , \quad (31)$$

其中

$$\varepsilon_{i,L} = \frac{[i]_L/n_i}{[H_2O]/n_{H_2O}} \quad , \quad (32)$$

即(11)式之液態水的相對移除效率，而 $[i]_L$ 可由(26)式得知。(31)式顯示總體相對移除效率可簡單的以液態的相對移除效率 $\varepsilon_{i,L}$ 乘上一與(26)式中相同的修正因子 f_i 來代表。當所有的凝結水都是液態時， $f_i = 1$ ，則(31)恢復為Giorgi and Chameides (1985)的純液態參數形式。

(30)式有一個特色，即相對移除效率被分成(一)微物理參數 q_L 、 q_R 、 q_D ，及(二)化學參數 $\epsilon_{i,L}$ 、 $f_{i,ent}$ 、 $f_{i,sor}$ 。其中化學參數基本上是溫度及pH值的函數，並通常可在實驗室中測得。但微物理參數的控因則相當複雜，必須經由實地觀測或數值模擬獲得。下一節則是利用雲物理模式獲得微物理參數，及對總體的相對移除效率的一個探討。

六、冰晶成長模擬

Lamb and Chen (1990)以一簡易的模式模擬冰晶在一背景雲(background cloud)中成長並經淋附過程而收集化學物質。他們比較了氨、硫酸、C(IV)及S(IV)在陷入過程時留在冰晶內的濃度以及其相對移除效率。此處則以相同的模式，進一步計算在陷入及吸附作用同時進行下的相對移除效率。因陷入因子及吸附因子之數據以 SO_2 較為齊全，此處便不考慮其它化學物質，而專注於 SO_2 經不同微物理過程之移除，以(19)、(21)及(22)式為計算之依據。

這個背景雲係以一Lagrangian氣塊經絕熱上升而形成一穩定狀態(steady state)的垂直剖面。原始氣塊在地面的溫度、氣壓、水氣混合比，以及 SO_2 之混合比與第三節內的模擬相同。雲內凝結水中液態的比例假設由 $0^\circ C$ 的100%線性遞減至 $-40^\circ C$ 的0%，並維持質量與能量守恆。另也假設 SO_2 在雲內保持氣態與液態間的平衡。冰晶成長之模擬係在背景雲內 $-30^\circ C$ 之高度置入一個半徑 $100\mu m$ 的圓形冰晶胚粒，並任其在自由下落時經水氣凝結及收集過冷雲滴而成長。

冰晶在成長時所獲得化學物質的濃度可用分層值(圖4)及累積值(圖5、圖6)兩種方法來表示。圖4顯示各種不同凝結水內S(IV)在雲內各高度(即溫度，下橫座標)或冰晶各粒徑層(上橫座標)之濃度(左縱座標)以及相對移除效率(右縱座標)。上、下橫座標之對應意味著冰晶每一粒徑層的特性均反應其在背景雲內成長時所經歷的溫度及其他環境狀況。Vittori et al. (1969)及MacGregor et al. (1990)即曾應用此觀念，對在野外所收集的冰雹做分層剖面的化學分析，以探知在雲中不同區域之雲滴的化學性質。由(32)式可知，化學物質的濃度與其相對移除效率成比例，故左、右縱座標有一對一的關係。在圖4中B線表示在背景雲不同高度下雲滴內S(IV)之濃度，而A線則表示在加入與第三節內的模擬同量的 CO_2 及 NH_3 時，雲滴內S(IV)之濃度。兩者相比，顯示在所設定的狀況下，氨氣增高pH以及S(IV)之濃度的能力強過 CO_2 之反效應，故A線之值要高於B線。B線之溫度趨勢顯示 SO_2 在水中的溶解度隨溫度的降低而增加。C線為根據(19)式所計算凝結冰內S(IV)之濃度，其值由 $0^\circ C$ 時與在液態內相同的濃度略隨溫度的降低而減少。由於(19)式之吸附因子並非溫度的函數，這個濃度降低的趨勢實際上係反應 P_{SO_2} 隨高度的降低。D線為根據經驗式(21)所計算凝結冰內S(IV)之濃度，其值隨溫度而呈指數遞增。比較C與D線顯示CL與VDB的結果在 $0^\circ C$ 時還相當接近，但在溫度低於 $-20^\circ C$ 時相差可超過1個量級。E線則是淋冰內S(IV)之濃度，其值與D線的量級相當，但呈相反的溫度趨勢。一般而言，液滴內S(IV)之相對移除效率約等於或稍低於1，而冰內S(IV)之濃度以及相對移除效率要比在液滴內的低約0.5至2個量級。S(IV)之吸附作用在高溫時較顯著，而S(IV)之陷入作用則在低溫時較有效。不過以下的分析將會顯示控制這兩種冰態化學的微物理過程有相反的趨勢。

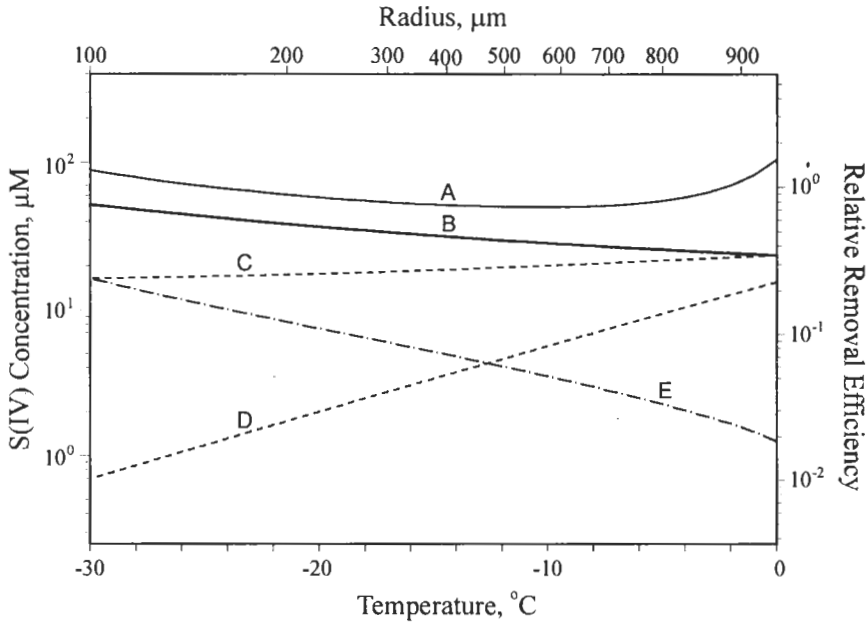


圖4 雲內不同高度下各種凝結水內S(IV)的濃度(左縱座標), 及相對移除效率(右縱座標)。下橫座標為雲內各高度下的溫度, 上橫座標為冰晶在各高度下的粒徑。S(IV)濃度的單位為 10^{-6} 莫耳/公升。

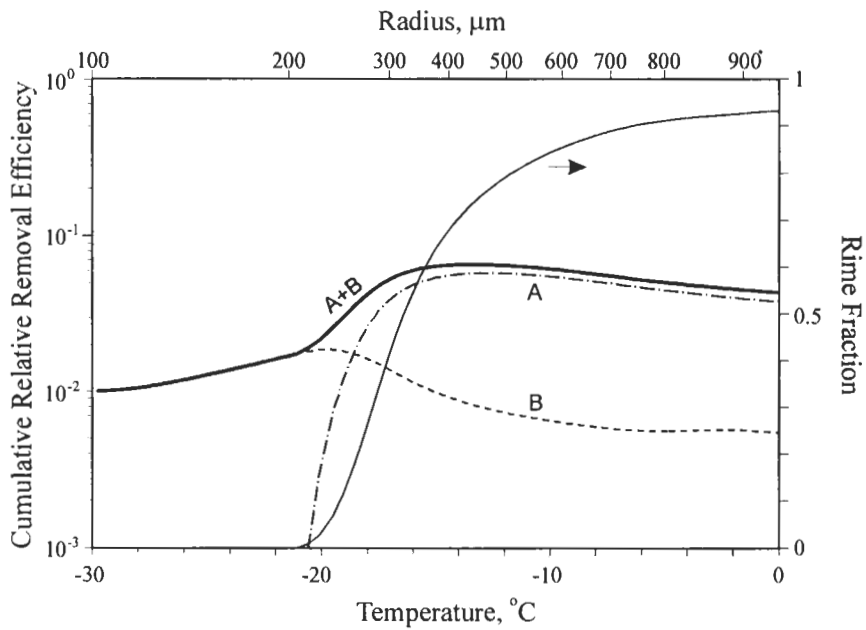


圖5 冰晶在下落至各高度時之累積相對移除效率(粗線A+B)及凇冰質量的分率(細線, 右縱座標)。上下橫座標與上圖相同。點段線A及段線B分別代表相對移除效率之陷入及吸附分量。

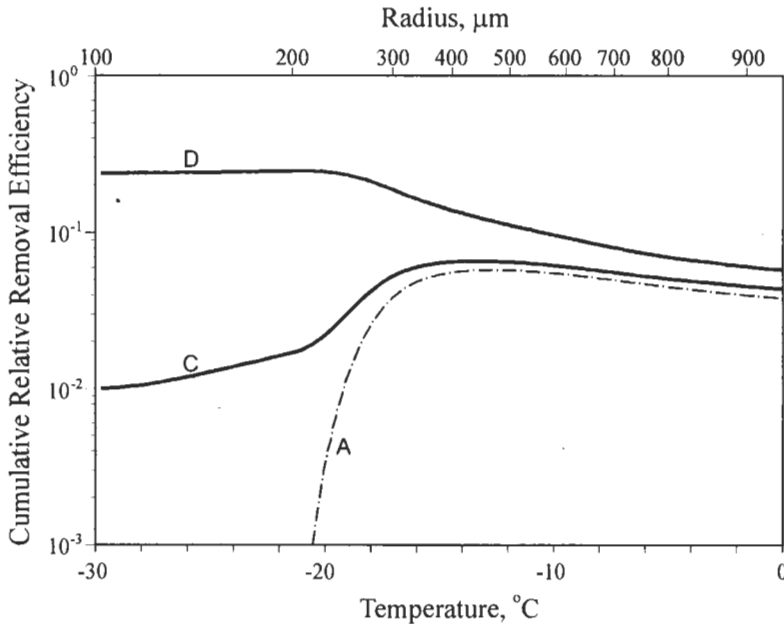


圖6 利用不同實驗結果所計算之累積相對移除效率。線C與上圖線A+B相同，為CL之結果；線D為VBD之結果。點段線A，上、下橫座標及左縱座標均與上圖相同。

以上所述的分層值代表雲內不同高度下的瞬間狀況，而累積值則可代表整個雲的移除效率。在計算分層值時僅需用到化學參數（如 $\epsilon_{i,L}$ 、 $f_{i,ent}$ 、 $f_{i,sor}$ ），但在計算累積值時尚需知道微物理參數，即冰晶內淞冰與凝結冰的分量。圖5中的細實線（參見右縱座標）為淞冰佔整個冰晶質量的比率（rime fraction），顯示此冰晶在半徑長至 $200\mu\text{m}$ （參見上橫座標）前均靠水氣凝結成長。在抵達約 -20°C 的高度，半徑超過 $200\mu\text{m}$ 後，此冰晶粒子收集雲滴的效率方才顯著。而淞附成長的速率隨冰晶的大小、終端速度，以及雲內液態水量的增加而急劇加快，以致此冰晶的質量最終有超過90%來自淞附過程。所以在較高、較冷、半徑較小處，冰晶主要以凝結成長；而在獲致顯著的終端速度並落至較低、較暖、較多液態水處之後，冰晶主要以淞化成長。回想上節所述，可知各種冰態微物理機制所佔的比重與其相關的化學機制有相反的溫度趨勢。即在低溫區冰晶多以水氣凝結成長，但其伴隨的吸附作用則較無效率；反之在高溫區冰晶多以淞化成長，但其伴隨的陷入作用則較無效率。這種現象導致圖5中線A+B在近 -15°C 處之極大值。圖5中的粗實線A+B代表累積的相對移除效率（左縱座標），而段線A為其中陷入的分量（LB的結果），點段線B則為吸附的分量（CL的結果）。很明顯地，由於微物理機制的影響，S(IV)的移除效率在低溫時被吸附過程所控制，而在溫度高時則以陷入過程為主。由線A+B與線B的差別可知在此冰晶下落的末期，約有87%的S(IV)係經陷入過程而被移除。

圖6則是比較(19)式與(21)式兩種不同的參數方法，探討其對累積的相對移除效率的影響。實線C為根據CL的結果（即圖5之A+B線）；實線D為根據VBD的結果；而點段線則與圖5之B線相同，代表其中陷入的分量。此圖顯示不同的參數方式會造成計算上相當大的差異。CL的結果顯示吸附過程有明顯的溫度趨勢，而VBD的結果則無。根據VBD的結果所算出的相對移除效率比根據CL的結果所得要高1個量級，直到淞附過程開始主控。很明顯地，欲正確地瞭解濕

除過程，必須對冰態化學機制在不同環境條件下從事更多的實驗工作。同時，以上的模擬係針對僅有SO₂一種微量氣體的狀況。如圖4中線A所示，其他微量氣體的存在會影響液滴內S(IV)的濃度，進而影響陷入的量。此外，吸附作用可能牽涉到冰晶表面所謂的假液態層(quasi-liquid layer) (參考Valdez et al., 1989；Chen and Crutzen, 1994)。其他微量氣體的存在亦可能會影響SO₂之吸附於此假液態層及其進入冰晶內的量(Chen and Crutzen, 1994)。所以實驗工作也需考慮在多種微量氣體共存的狀態下的吸附過程。

在有限的資料下，此處以一簡單的模式示範了冰態化學的重要性。對S(IV)的移除而言，冰態降水與液態降水有顯著的差異。這些差異不僅僅是因冰態化學過程不同所導致，微物理過程也扮演著很重要的角色。此處所介紹分層的相對移除效率，可運用於垂直方向有高解析度的模式中，以計算背景大氣中不同高度下的微量氣體濃度(出雲流的概念)。而累積值的概念則可用於只考慮地面降水量的模式中，計算在垂直方向整體的濕除效率(沉降流的概念)。

七、結論

空氣中各種微量氣體被雲篩除的量與其在空氣中的濃度以及降水中的溶解度成正性相關。因水是降水中的主要物質，也是各種物質做濕沉降的仲介，於是任何兩種化學物質被移除於大氣的效率可以水為參考物質而對其在空氣及水中的濃度做一相對的比較。如此的比較即為相對移除效率的觀念，可被用來辨認雲內重要的物理及化學分餾過程，以及作為大尺度模式中濕除過程參數化的基準。

本文介紹了這個相對移除效率，並運用一簡單的液態雲模式，顯示液態降水中化學物質的濃度大致受其溶解度的控制，也定量地示範氣體的溶解度與其移除效率的關係。在所測定的狀況下，SO₂的移除效率可與水的移除效率相當。而高溶解度氣體NH₃比SO₂的相對移除效率約高一個量級，低溶解度氣體CO₂的相對移除效率則比SO₂的要低約五個量級。不過這些比例會隨各化學物質在空氣中的濃度以及液態水的含量而變化。所得結果顯示相對移除效率受化學參數(化學物質的溶解度)及微物理參數(液態水的含量)的控制。而這種化學參數及微物理參數的區分在冰態降水中則更為明顯。

經水氣凝結而成長的冰主要因吸附作用而獲得化學物質，經淞附成長的冰則以陷入作用而獲得化學物質。將一些實驗室的研究結果分析後得知，冰晶內S(IV)的濃度可以相對於液滴內濃度的吸附因子(凝結成長)及陷入因子(淞附成長)來描述。吸附因子隨溫度的升高而增加，而陷入因子則有相反的溫度趨勢。不過此二因子尚不足以描述整體的濕除量。S(IV)被移除的總量還與冰晶內凝結冰及淞冰的分量有關。結合液態濕除的一些參數，便可將相對移除效率分為(一)化學參數：液態溶解度、吸附因子、陷入因子，以及(二)微物理參數：液態水分量、凝結冰分量、淞冰分量。利用這些參數，便可建立一廣義的相對移除效率以適用於各種形態的降水。

本文以另一個冰晶成長模式來示範此廣義的相對移除效率，並測試不同冰化學實驗的結果。計算結果顯示S(IV)的移除效率受降水型態(即微物理過程)的影響甚鉅。同時，S(IV)在不同

溫度下被冰晶移除的效率比被液滴移除的效率約低一至二個量級，顯示冰態降水對S(IV)的移除效率雖不如液態降水有效，但也不能將之忽略。而將液態濕除參數用於冰態降水則會造成更大的誤差。模擬結果也顯示，使用不同的實驗結果而得的參數式會造成計算上相當大的差異，表示冰態化學的知識尚有相當大的不確定性，需要更多有關的實驗工作來彌補缺陷。

此處所敘述的相對移除效率與各種物理、化學參數直接相關，並在對濕除過程的參數化上有極大的用途。這個觀念的運用，可幫助吾人瞭解微量化學物質的濕沉降過程而無須對雲的動力過程以及其宏觀結構作很詳細的瞭解。同時，相對移除效率的參數方法也可被運用來測試新的冰化學實驗結果。

附 錄

符號表

符號	說明	單位
E_i	化合物 i 之「移除效率」(removal efficiency)	無
f_i	化合物 i 之混態修正因子	無
$f_{i,ent}$	化合物 i 之陷入因子(entrapment factor)	無
$f_{i,sor}$	化合物 i 之吸附因子(sorption factor)	無
$\Delta h_{K_{1s}}$	SO ₂ 的一次分解熱	焦耳/莫耳
Δh_{H_s}	SO ₂ 的溶解熱	焦耳/莫耳
H_s	SO ₂ 的亨利常數	莫耳- i /公升-水/百帕
H_i^*	化合物 i 之修正亨利平衡常	莫耳- i /公升-水/百帕
$[i]$	化合物 i 在凝結水中的濃度	莫耳- i /公升-水
K_{1s}	SO ₂ 的一次解離常數	莫耳/公升-水
k_i	化合物 i 之雨除頻率(rainout frequency)	每秒
n_i	化合物 i 之氣態濃度	莫耳- i / 莫耳-空氣
n_i^{eq}	氣/液平衡狀態下氣體 i 之濃度	莫耳- i / 莫耳-空氣
P_i	化合物 i 在大氣中的分壓	百帕, ppmv, ppbv
P_{air}	大氣壓	百帕, atm
q	各種凝結水佔總量之比率	無
R	萬有氣體常數	焦耳/莫耳/ K
R_i	化合物 i 之濕除率(wet removal rate)	莫耳- i / 莫耳-空氣/秒
T	溫度	K
T_0	= 273.15 K	K
v	空氣中凝結水的含量	公升-水/莫耳-空氣
W_i	化合物 i 之「洗除比」(washout ratio) 或「清除比」(scavenging ratio)	莫耳-空氣/公升-水
ϵ_i	物質 i 之「相對移除效率」(relative removal efficiency)	無
$\epsilon_{i,L}$	物質 i 之「液態」 「相對移除效率」	無

註： q 與 v 之下標 D、L、R、T 分別代表凝結冰、液態水、凇冰及總凝結水。

誌 謝

本研究在國科會計畫 NSC84-2111-M-002-041 之資助下完成。

參考文獻

- Barrie, L. A., 1978 : An improved model of reversible SO₂-washout by rain. *Atmos. Environ.*, **12**, 407-412.
- Barrie, L. A., 1985 : Scavenging ratios, wet deposition, and in-cloud oxidation : an application to the oxides of sulfur and nitrogen. *J. Geophys. Res.*, **90**, 5789-5799.
- Chang, J. S., R. A. Brost, I. S. A. Isaksen, S. Madronich, P. Middleton, W. R. Stockwell, and C. L. Walcek, 1987 : Three-dimensional Eulerian acid deposition model: Physical concepts and formulation. *J. Geophys. Res.*, **92**, 14681-14700.
- Chen, J. P., 1992 : *Numerical simulation of the redistribution of atmospheric trace chemicals through cloud processes*. Ph.D. dissertation, The Pennsylvania State University, University Park, PA, 342 pp.
- Chen, J.-P., and P. J. Crutzen, 1994 : Solute effects on the evaporation of ice particles. *J. Geophys. Res.*, **99**, 18,847-18859.
- Cho, H. R., M. Niewiadomski, and J. V. Iribarne, 1989 : A model of the effect of cumulus clouds on the redistribution and transformation of pollutants. *J. Geophys. Res.*, **94**, 12895-12910.
- Clapsaddle, C. A., and D. Lamb, 1989 : Laboratory experimentation on the sorption of SO₂-ice system at trace levels. *Preprints*, Symposium on the Role of Clouds in Atmospheric Chemistry and Global Climates, Anaheim, 30 Jan.-3 Feb., 1989, 249-252.
- Davidson, C. I., R. E. Honrath, J. B. Kadane, R. S. Tsay, P. A. Mayewski, W. B. Lyons, and N. Z. Heidam, 1987 : The scavenging of atmospheric sulfate by Arctic snow. *Atmos. Environ.*, **21**, 871-882.
- Easter, R. C., and D. J. Luecken, 1988 : A simulation of sulfur wet deposition and its dependence of the inflow of sulfur species to storms. *Atmos. Environ.*, **22**, 2715-2739.
- Engelmann, R. J., 1971 : Scavenging prediction using ratios of concentrations in air and precipitation. *J. Appl. Meteorol.*, **10**, 493-497.
- Engelmann, R. J., 1988 : The scavenging ratio normalized to remove the effect of humidity. *Atmos. Environ.*, **22**, 137-146.
- Gatz, D. F., 1977 : Scavenging ratio measurements in METROMEX. In: R. W. Beadle and R. G. Semonin (Coord.), *Precipitation Scavenging* (1974). ERDA Symp. Ser., NTIS Conf-741003, pp. 71-87.
- Giorgi, F., and W. L. Chameides, 1985 : The rainout parameterization in a photochemical model. *J. Geophys. Res.*, **90**, 7872-7880.
- Giorgi, F., and W. L. Chameides, 1986 : Rainout lifetimes of highly soluble aerosols and gases as inferred from simulations with a general circulation model. *J. Geophys. Res.*, **91**, 14367-14376.
- Gross, G. W., 1968 : Some effects of trace inorganics on the ice/water system. Trace Inorganics in Water, *Adv. Chem. Ser.*, Amer. Chem. Soc., 27-97.
- Hegg, D. A., 1985 : The importance of liquid-phase oxidation of SO₂ in the troposphere. *J. Geophys. Res.*, **90**, 3773-3779.
- Huebert, B. J., F. C. Fehsenfeld, R. B. Norton, and D. Albritton, 1983 : The scavenging of nitric acid vapor by snow. In H. R. Pruppacher, R. G. Semonin, and W. G. N. Slinn (eds): *Precipitation Scavenging, Dry Deposition and Resuspension*, Vol. 1, pp. 293-302, Elsevier, New York.

- Iribarne, J. V., L. A. Barrie, and A. Iribarne, 1983 : Effect of freezing on sulfur dioxide dissolved in supercooled droplets. *Atmos. Environ.*, **17**, 1047-1050.
- Iribarne, J. V., and T. Pyshnov, 1988 : The effect of freezing on the composition of cloud droplets. *Preprints*, 10th Int. Cloud Physics Conf., Bad Homburg, Germany, 15-20 Aug., 1988, 258-260.
- Junge, C. E., 1963 : *Air chemistry and radioactivity*. Academic Press, New York, 382 pp.
- Lamb, D., and R. Blumenstein, 1987 : Measurement of the entrainment of Sulfur dioxide by rime ice. *Atmos. Environ.*, **21**, 1765-1772.
- Lamb, D., D. F. Miller, N. F. Robinson, and A. W. Gertler, 1987 : The importance of liquid water concentration in the atmospheric oxidation of SO₂. *Atmos. Environ.*, **21**, 2333-2344.
- Lamb, D., and J. P. Chen, 1990 : A modeling study of the effects of ice-phase microphysical processes on trace chemical removal efficiencies. *Atmos. Res.*, **25**, 31-51.
- Maahs, H. G., 1982 : Sulfur-dioxide/water equilibria between 0°C and 50°C . An examination of data at low concentrations. In *Heterogeneous Atmospheric Chemistry*, D. R. Schwyer (ed), Geophysical Monograph 26, AGU, Washington, 187-175.
- MacGregor, L., H. G. Marshall, N. C. Knight, C. A. Knight, J. C. Farmer, and H. Westberg, 1990 : Hailstones as cloud water composition probes: An initial assessment. *Atmos. Environ.*, **24A**, 2247-2251.
- Marwitz, J. D., 1974 : An airflow case study over the San Juan mountains of Colorado. *J. Appl. Meteorol.*, **13**, 450-458.
- Meszaros, E., and T. Szentimrei, 1985 : On the wet removal of gaseous and particulate sulfur and nitrogen species from the atmosphere. *J. Atmos. Chem.*, **2**, 405-413.
- Niewiadomski, M., 1989 : Sulphur dioxide and sulphate in a three-dimensional field of convective clouds: numerical simulations. *Atmos. Environ.*, **23**, 477-487.
- Scott, B. C., 1981 : Sulfate washout ratios in winter storms. *J. Appl. Meteorol.*, **20**, 619-625.
- Scott, B. C., 1982 : Prediction of in-cloud conversion rates of SO₂ to SO₄ based upon a simple chemical and kinematic storm model. *Atmos. Environ.*, **16**, 1735-1752.
- Seinfeld, J. H., 1986 : *Atmospheric Chemistry and Physics of air Pollution*. John Wiley & Sons, New York, 738 pp.
- Shimshock, J. P., and R. G. de Pena, 1986 : Assessment of the role of tropospheric ammonia as a neutralizing agent in rain. In *Meteorology of Acidic Deposition*, J. Laznow and G. J. Stensland (eds.), Trans. Air Pollut. Contr. Assoc., 402-410.
- Taylor, G. R., 1989 : Sulfate production and deposition in midlatitude continental cumulus clouds. Part I: cloud model formulation and base run analysis. *J. Atmos. Sci.*, **46**, 1971-1990.
- Tremblay, A., and H. Leighton, 1986 : A three-dimensional cloud chemistry model. *J. Climate Appl. Meteorol.*, **25**, 652-671.
- Valdez, M. P., G. A. Dawson, and R. C. Bales, 1989 : Sulfur dioxide incorporation into ice depositing from the vapor. *J. Geophys. Res.*, **94**, 1095-1103.
- Vittori, O., F. Prodi, G. Morgan, and G. Cesari, 1969 : Natural tracer distribution in hailstones. *J. Atmos. Sci.*, **26**, 148-152.
- Walcek, C. J., and G. R. Taylor, 1986 : A theoretical method for computing vertical distributions of acidity and sulfate production within cumulus clouds. *J. Atmos. Sci.*, **43**, 339-355.
- Wolff, G. T., T. M. Church, J. N. Galloway, and A. H. Knap, 1987 : An examination of SO_x, NO_x and trace metal washout ratios over the western Atlantic Ocean. *Atmos. Environ.*, **21**, 2623-2628.

The Selective Filtration of Trace Chemicals by Clouds and the Relative Removal Efficiency

Jen-Ping Chen

Department of Atmospheric Sciences
National Taiwan University

ABSTRACT

The filtration of atmospheric trace chemicals by clouds can be described with the concept of "relative removal efficiency." By taking water as a reference species, this parameter makes a relative comparison of the wet removal rates of various trace species. Due to the cancellation of the macroscopic controlling factors during such a comparison, the relative removal efficiency can be represented directly by the microscale parameters and is thus quite useful for the parameterization of wet deposition processes in large-scale models. With the consideration of different precipitation forms, the relative removal efficiency can be represented by two types of parameters. The chemical parameters are the aqueous-phase solubility, sorption factor, and entrapment factor, whereas their corresponding microphysical parameters are the liquid water, depositional ice, and rime ice fractions.

A simple cloud-chemistry model has been employed to study the aqueous phase removal efficiencies. It is shown that the removal of SO_2 by aqueous phase precipitation can be as effectively as that of water. For NH_3 the removal efficiency is about one to two orders of magnitude higher; whereas for CO_2 the removal efficiency is about five orders of magnitude lower. Another model is used to simulate the removal of SO_2 by an ice particle, which is allowed to acquire water mass and trace chemicals during its growth by vapor deposition and riming. The model calculations show that the removal efficiency of SO_2 by ice-phase precipitation is about one to two orders of magnitude less than that by aqueous-phase precipitation. Also, the ice-phase removal efficiency depends significantly on temperature and on the type of condensate (depositional ice or rime ice). However, our present knowledge on ice-phase chemistry is still inadequate and requires further study.

Key words : Wet removal, Relative removal efficiency, Chemical fractionation, Sorption, Entrapment, Riming.