

沙尘粒子在我国内陆传输过程中 对硫酸盐和硝酸盐生成的影响^{*}

臧家业¹, 张代洲², 石广玉³, 岩坂泰信⁴

(1. 国家海洋局 第一海洋研究所, 山东 青岛 266061; 2. 日本熊本县立大学 环境共生学部, 日本 熊本 862-8502;
3. 中国科学院 大气物理研究所, 北京 100029; 4. 日本名古屋大学 大学院环境学研究科, 日本 名古屋 464-8601)

摘 要:2001 年春季在青岛采集了 3 次沙尘暴过境时的大气气溶胶粒子, 并利用单个气溶胶粒子分析方法对沙尘粒子含有硫酸盐和硝酸盐的状况进行了分析研究。结果发现 3 %~13 % 的沙尘粒子含有硫酸盐, 6 %~10 % 的沙尘粒子含有硝酸盐。这些比例远小于无沙尘时北京、青岛等城市污染大气中矿物粒子所含这些成分的比例, 表明沙尘粒子在从内陆源区传输到沿海地区的过程中对大气中硫酸盐和硝酸盐生成的促进作用远不如城市污染大气中的矿物粒子明显。

关键词:沙尘粒子; 青岛; 硫酸盐; 硝酸盐

中图分类号: X16

文献标识码: A

文章编号: 1671-6647(2003)03-0266-06

受东亚高空西风带的影响, 春季起源于我国西北及蒙古等地的沙尘粒子在大气中不仅可以扩散到东部沿海、朝鲜半岛、日本及西北太平洋地区, 有时甚至可以到达北美大陆^[1~3]。随着沙尘粒子的在大气中的扩散, 通过粒子表面的非均相化学反应和同其他粒子的碰并等过程, 沙尘粒子本身在不断变化的同时, 也引起了所到达地区周围环境的变化^[4,5]。

在日本进行的观测表明, 沙尘过境时大气中的硫酸盐和硝酸盐浓度比无沙尘时的浓度分别高 3~10 倍^[6,7], 单个粒子的分析也发现大量的沙尘粒子表面含有硫酸盐和硝酸盐^[8,9], 但是在沙尘源区及其附近地区的观测并没有发现同样的结果^[10,11], 这表明沙尘粒子在从我国西北地区传输扩散到日本的过程中发生了显著的变化, 尽管在北京、青岛等城市的观测表明矿物粒子在污染大气中会明显地促进硫酸盐和硝酸盐的形成, 但对在日本发现的沙尘粒子表面的硫酸盐和硝酸盐是究竟在大陆上空生成的还是粒子离开大陆后在海洋大气中生成的这一重要问题, 目前还没有确切的观测事实予以说明。

为此, 我们于 2001 年春季在青岛市对起源于西北和蒙古地区的 3 次沙尘过程的沙尘粒子进行了采集与分析。之所以选择沿海的青岛市作为观测地点是因为春季沙尘经常从这里移出我国大陆, 是从大陆上空扩散到海洋上空的分界点。粒子的分析是利用电子显微镜和 X 射线能谱仪等设备对粒子逐个进行的。分析方法采用单个气溶胶粒子分析方法 (Single particle analysis), 该方法与常用的滤膜长时间采样分析方法 (Integrated sample analysis) 不同, 滤膜采样是采集时间内收集到的所有粒子共同分析的方法, 得到的是采样期间所有捕捉到的粒子的总平均特征, 并不是某种粒子的具体准确特征, 而单个粒子分析是对采集到的粒子逐一进行分析, 因此可以准确区分粒子的类别, 并能得到各类粒子的精确特征。

1 粒子采集和分析

粒子的采集是在 2001 年春季当沙尘天气出现在青岛地区时进行的, 共对 3 次沙尘过程进行了采集, 采

^{*} 收稿日期: 2003-06-16

^{*} 本工作为日本文部省科学技术厅“特定领域研究(2)”资助项目(14048219)

作者简介: 臧家业(1962-), 男, 山东青岛人, 研究员, 主要从事海洋环境科学研究和科研管理。

万方数据

(责任编辑 武建平)

样地点在位于青岛市崂山区的国家海洋局第一海洋研究所主楼楼顶(36°06'N, 120°07'E), 采样高度约 30 m。表 1 列出了采样时间和采样时的天气状况。大气气溶胶粒子通过单级撞击式采样器收集到直径 3 mm 的电子显微镜分析用铜网片和铂片上, 在采样之前铜网片覆盖方滑膜, 并在膜上用真空蒸着器喷涂炭, 然后再在膜上喷涂 Nitron[分子式: $(-C_5H_8O_2-)_n$]和氯化钡($BaCl_2$)制成试剂薄膜, 用该膜采集粒子后再做适当处理, 可以测出单个粒子中是否含有硝酸盐和硫酸盐, 膜的具体制作以及采样后处理的过程细节见文献[12]和[13]。采样器孔径为 1 mm, 抽气速率为 5 L/min。如果假定粒子的比重为 2.3 g/cm³, 则采样器的 50 %截断直径是 0.25 μm, 直径在 0.6 μm 以上的粒子可以完全被捕集到。每个样品采集所用时间为 2 min, 采集了粒子的膜片被迅速放入体积约 0.7 cm³的塑料瓶内, 然后再将塑料瓶封存于放有纸装干燥剂的保存盒内, 置于常温冰箱(4℃)中保存。

利用 Hitachi S-3000N 扫描电子显微镜极其辅助的 Horiba 元素能谱分析仪(EMAX-500)对铂片上的粒子进行了分析。分析测试时电镜的加速电压为 20 keV, 灯丝电流约 80 μA, 在探针电流为 0.3 nA 的条件下每个粒子测试积分时间为 50 s。利用此系统可以获得了单个粒子的形态和元素组成的定性特征, 并且能得到元素顺序 Na 以上的元素在单个粒子中所占的重量比和原子数比。为避免过低估计 Na 的含量, 在计算粒子中各种元素的重量比和原子数比时, 对小原子数元素并没有进行低能量校正, 所以测得的粒子中 Na 的含量可能稍稍偏高。根据以往的观测结果, 本研究中沙尘粒子的定义是以 Si 和其他矿物元素如 Mg, Al, Fe 等为主要成分的粒子^[14], 海盐粒子的定义是以 Na 和 Cl 为主且不含明显的 Si 或其他矿物元素的粒子^[15,16]。试剂薄膜上的粒子的分析利用 Hitachi HS-9 型透射电子显微镜进行, 在分析之前, 将采集了粒子的膜片放入充满 Octanol($C_8H_{17}OH$)蒸汽的瓶内在室温下放置 18 h 以促进粒子中硫酸盐和硝酸盐与膜上试剂的反应, 然后在电镜下观察粒子及其周围的特征, 周围有针状结晶(硝酸盐与 Nitron 反应的生成物)出现的粒子是含有硝酸盐的粒子, 周围有同心圆结晶(硫酸盐与 $BaCl_2$ 反应的生成物)出现的粒子是含有硫酸盐的粒子, 周围同时有这 2 种结晶出现的粒子是同时含有硝酸盐和硫酸盐的粒子^[12,13]。

2 结果和讨论

2.1 沙尘粒子中的 Na, S 和 Cl

图 1 给出了沙尘粒子中分别含有 Na, S 和 Cl 的粒子所占的比例。从图中可以看出, 含有这 3 种元素的粒子在沙尘粒子中所占的比例分别是 11.2 %~25.8 %, 16.7 %~30.9 %和 5.6 %~20.3 %。2001 年 3 月 6 日的粒子中含有 Na, S 和 Cl 的比例稍偏高, 而 4 月 3 日和 5 月 15 日的结果基本相同, 这些结果与以往在北京对沙尘粒子观测结果基本一致^[11]。从总体上看沙尘粒子中含有海盐成分的粒子的比例并不高, 即使假设同时含有 Na 和 Cl 的沙尘粒子均是沙尘和海盐的混合粒子, 在 3 月 6 日、4 月 3 日和 5 月 15 日的沙尘粒子中分别也只有 17.4 %、5.6 %和 6.6 %的粒子可能混有海盐成分。

万方数据

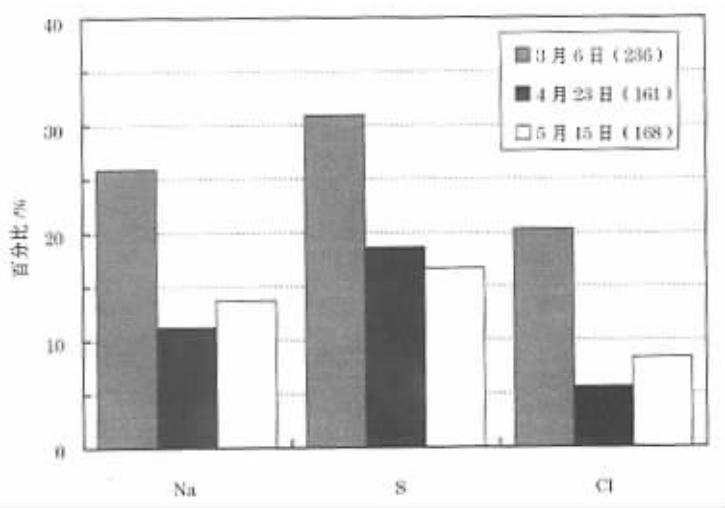


图 1 沙尘粒子中含有 Na、S 或 Cl 的粒子的个数百分比, 括号内的数字是对各次沙尘样品分析的粒子的总个数

Fig. 1 Percentages of Na, S or Cl-containing particles in dust particles

表 1 采样时间和采样时的天气状况
Table 1 Sampling time and weather conditions

采样时间 (BST)	相对湿度/%	能见度/km	风向	风速/ $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$
2001-03-06 11:15-12:30	20	≈ 3	NW	≈ 10
2001-04-23 15:00-16:00	22	≈ 5	N	≈ 10
2001-05-15 12:30-13:30	24	≈ 10	N	≈ 6

尽管所分析的沙尘粒子是在沿海大气中采集的,由于采样期间的风向是由陆地吹向海洋的(表 1),并且空气气团等位温后退轨迹分析表明气团在到达青岛之前主要是在陆地上空移动(图略),所以沙尘粒子与海盐粒子混合的可能性较小。另外部分沙尘粒子本身含有 Na,Cl 和 S,即有些粒子中的 Na,Cl 和 S 并不是来自与海盐的混合而是来自土壤矿物源,所以上述的比例过高地估计了含有海盐的沙尘粒子比例。为了更为准确地估算沙尘粒子与海盐的混合状况,我们比较了单个沙尘粒子中的含有 Na, S 和 Cl 状况(图 2)。从图 2 中可以看到,只有很少的几个粒子中这些元素的重量比接近于海盐粒子中的比例。虽然不能确认远离海盐比例的粒子中的 Na 和 Cl 一定不是直接来自海盐,但大部分粒子中的这些元素来自海盐的可能性很小。例如,我们发现在一些粒子中 Na : Cl 接近于海盐中的比例但 S 却远大于海盐中的比例,如果 Na 和 Cl 主要来自海盐,在大量的 S 沉降到粒子表面的过程中势必引起明显的 Cl 损耗,从而导致 Na : Cl 比例偏离 Na : Cl 在海盐中的比例,因此我们更趋于相信这些粒子中的 Na 和 Cl 不是直接来自海盐,而是沙尘粒子本身所含有的成分。虽然不能完全排除上述粒子是含有显著的 S 的沙尘粒子与海盐相结合的产物,但这种可能性也应该较小,因为含有 S 的沙尘粒子和海盐粒子在总粒子中所占的比例本身就较小。如果这些粒子中的 S 是通过化学反应(表面沉降)过程出现在粒子中的,唯一的解释是含有 S 的化合物优先选择这些粒子进行沉降,这种解释显然是不合理的。这也进一步说明从沙尘粒子中测出的 S 主要是沙尘粒子本身所含有的成分,而不是通过表面沉降或化学反应在大气中生成的。

从重量比的角度来看,通过在大气中粒子表面的沉降过程出现在沙尘粒子上的 S 的量应该较小,对于表面沉降所引起的 S 在粒子中 Na 以上的元素中的重量比上限目前还没有准确的依据,如果假设是 10 %,则在 3 次沙尘采样分析的粒子中通过表面的 S 沉降变成含有 S 的粒子在沙尘粒子中的所占比例分别是 9.1 %,5.7 %和 1.5 %;如果假设是 5 %,则比例分别是 4.9 %,0 和 1.5 %。由此可以推断,当沙尘粒子在大陆上空传输时,粒子通过表面的化学过程与在表面形成硫酸盐的可能性比较小。

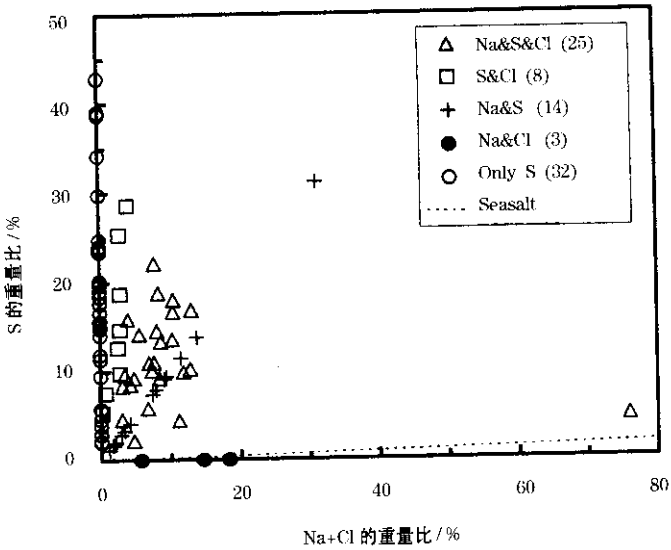


图 2 3 次沙尘过程分析的含有 Na,S 或 Cl 的沙尘粒子中的 S 的重量比和 Na+Cl 的重量比
括号中的数字是含有 Na,S 或 Cl 各种组合的粒子数,作为参照在同样条件下用相同仪器测得的海盐(Seasalt)粒子中的这些元素的重量比

Fig. 2 S percentage weights and Na+Cl percentage weights in the N,S or Cl-containing dust particles in 3 dust storm processes

2.2 沙尘粒子含硫酸盐和硝酸盐的状况

通过用透射电子显微镜观察试剂薄膜上的粒子,发现只有很少的一些粒子与薄膜发生了反应,而且反应生成物与用同样方法在青岛非沙尘期间所采集到的矿物粒子反应生成物相比较并不明显。图 3a 显示的是试剂薄膜上粒子的典型特征,作为对照,图 3b 显示的是在青岛市非沙尘期间采集到的沙尘粒子与试剂薄膜上粒子的典型特征。

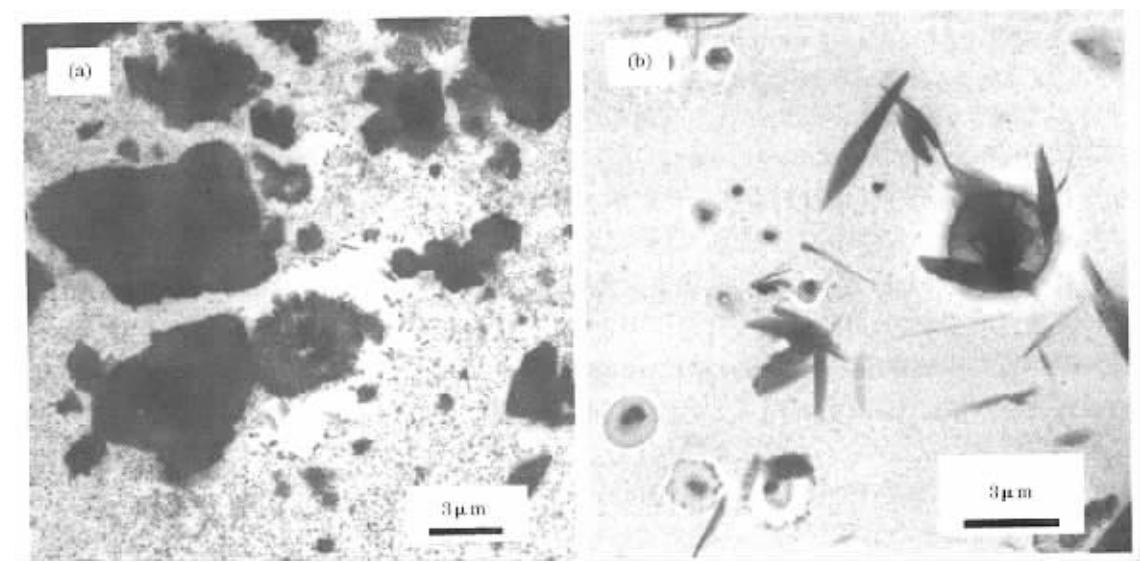


图 3 实测沙尘期间粒子与非沙尘期间粒子的对比
(a)2001 年 3 月 6 日沙尘粒子;(b)1996 年 10 月 10 日非沙尘期间的粒子

Fig. 3 Comparison between the observed particles during dust storm and non-dust storm.
(a) Particles during dust storm on March 6,2001; (b) particles during non-dust storm on October 10,1996

为进一步明确含有硫酸盐和硝酸盐的状况,我们统计了与试剂薄膜发生反应(含有硫酸盐或硝酸盐)并有明显核的粒子在总的有明显的核的粒子中的比例,结果列于表 2 中。在透射电子显微镜下有明显核的粒子是含有对电子具有强烈的凝聚能力元素的粒子,这种粒子通常是含有大量的元素顺序在 Na 以上的元素或炭元素。从表中可以看出,约 3.9 %~8.4 %的这样的粒子含有硫酸盐,5.5 %~6.9 %含有硝酸盐,1.0 %~4.5 %同时含有硫酸盐和硝酸盐。

元素组成分析表明有明显核的粒子除沙尘粒子外还有少数海盐粒子,因此上述比例并不是准确的沙尘粒子中的特征,为此我们利用元素分析的结果估算了所分析的粒子中沙尘粒子和海盐粒子分别占的比例(结果也列于表 2 中),然后利用这些比例并假设所有的海盐粒子都含有硫酸盐和所有的海盐粒子都不含有硝酸盐推算沙尘粒子中含有硫酸盐的粒子和含有硝酸盐的粒子(包括即含有硫酸盐又含有硝酸盐的粒子)的比例,结果表明含有硫酸盐和硝酸盐的粒子在沙尘粒子中各占比例约 3 %~13 %和 6 %~10 %(见表 2),这些比例,特别是含有硝酸盐的粒子的比例,均远远小于非沙尘期间北京市区和青岛市区大气中含有这些成分的矿物粒子的比例^[17~19]。含有硫酸盐和含有硝酸盐的粒子的比例差异主要是由于硫酸盐和硝酸盐本身特征引起的,硝酸盐的挥发性显著大于硫酸盐的挥发性^[20],因此硝酸盐主要依存于粗大粒子(初级粒子)的表面,而硫酸盐在没有粗大粒子的大气中也可以以细粒子(二次粒子)的形态存在于粒子中。在青岛地区非沙尘期间大气中的硝酸盐主要存在于直径在 1 μm 以上的矿物粒子中,1 μm 以下的小粒子中硝酸盐很少;而硫酸盐除主要存在于直径在 1 μm 以下的小粒子中外,粗大粒子中也含有相当量的硫酸盐。本文中测到的沙尘粒子和以往在青岛测到的矿物粒子粒径几乎都大于 1 μm。

表 2 各次沙尘过程中用试剂薄膜测出的含有 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 的有核粒子
在总测量的有核粒子中所占的百分比 (%)

Table 2 Percentages of total measured cored particles made up by sulfate and nitrate-containing cored particles

日期	试剂薄膜检测结果(总粒子中的比例)				元素分析结果			沙尘粒子	
	SO_4^{2-}	NO_3^-	SO_4^{2-} & NO_3^-	Np	海盐粒子	沙尘粒子	Np	SO_4^{2-}	NO_3^-
2001-03-06	8.4	5.5	4.5	310	0.7	87.7	269	12.2	10.0
2001-04-23	3.9	6.9	1.0	102	0.6	92.0	175	3.3	6.9
2001-05-15	8.2	6.0	0.5	184	0.5	90.3	179	8.2	6.5
平均								7.9	7.8

注：用扫描电镜和元素能谱分析仪测出的有核粒子中海盐粒子和沙尘粒子的百分比以及假设所有的海盐粒子都含有 SO_4^{2-} 和都不含 NO_3^- 后推算出的沙尘粒子中含有 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 粒子的百分比。Np 是各项测量中所测的粒子数

沙尘粒子和城市污染大气中矿物粒子含有硝酸盐和硫酸盐的显著差异表明,沙尘粒子在从源区扩散到沿海地区期间,并不象城市污染大气中的矿物粒子那样能有效地促进大气中硫酸盐和硝酸盐的形成,也就是说沙尘粒子在我国大陆上空扩散过程中通过化学反应表面吸附硫酸盐和硝酸盐的可能性远远小于城市污染大气中矿物粒子吸附这些污染物的可能性。这种现象可能有 2 个原因,一个是含有沙尘的气团中人为污染物的浓度可能较低,另一个是含有沙尘的气团通常湿度很小. 沙尘的发生通常是由于伴随着强冷锋面的冷空气团经过沙尘源区时引起的,并跟随在冷锋后面向东移动,在东部沿海地区伴随着沙尘的冷锋到来时,锋面将局地的暖湿污染气团和锋后干冷气团间隔开,使两者不能有效地混合. 冷锋后面的干冷气团主要起源于高纬度极地地区附近,往往不含有明显的人为污染物,再加上湿度较低(见表 1),抑制了沙尘粒子表面的非均相化学反应的进行,因此沙尘粒子不会象城市污染大气中的矿物粒子那样通过表面的化学反应促进硫酸盐和硝酸盐的生成,这与以往在张掖、敦煌、北京等地沙尘的观测结果是一致的^[10,11,21],所以沙尘粒子在我国境内传输扩散过程中可能不会有效地促进硫酸盐和硝酸盐的生成,本文结果显示这种促进作用很小。

3 结 论

通过对青岛地区 3 次沙尘过程收集的粒子的分析,发现沙尘粒子在我国内陆从源区扩散到沿海地区的过程中,并不会象城市污染大气中的矿物粒子那样有效地促进硫酸盐和硝酸盐的形成,只有很少的一部分粒子表面有这些成份的生成。尽管一部分沙尘粒子中含有 Na,S 或 Cl,但这些成份并不象来自海盐或人为污染,而更可能是源于沙尘粒子本身。因此,在研究我国陆地地区沙尘颗粒物中的硫酸盐时,需要评价矿物源的贡献。

参考文献(References):

[1] Duce R A, Unni C K, Ray B J, *et al.* Long-range atmospheric transport of soil dust from Asia to the tropical North Pacific; temporal variability[J]. *Science*, 1980, **209**:1522-1524.

[2] Iwasaka Y, Yamato M, Imasu R, *et al.* Transport of Asian dust (KOSA) particles; importance of weak KOSA events on the geochemical cycle of soil particles[J]. *Tellus*, 1988, **40B**:494-503.

[3] Husar R B, *et al.* Asian dust events of April 1998[J]. *Journal of Geophysical Research*, 2001, **106**:18317-18330.

[4] Dentener F J, Carmichael G R, Zhang Y, *et al.* Role of mineral aerosol as a reactive surface in the global troposphere[J]. *Journal of Geophysical Research*, 1996, **101**:22869-22889.

[5] Zhang D and Iwasaka Y. Chlorine deposition on dust particles in marine atmosphere[J]. *Geophysical Research Letters*, 2001, **28**:3613-3616.

[6] Nishikawa M, Kanamori S, Kanamori N, *et al.* Kosa aerosol as eolian carrier of anthropogenic material[J]. *Science of Total Environment*, 1991, **107**:13-27.

[7] Kanamori S, Kanamori N, Nishikawa M, *et al.* The chemistry of KOSA [A]. *KOSA by WRI of Nagoya University*(Eds.), Nagoya: Kokin Syoin Press, 1991. 124-156.

- [8] Okada K, *et al.* X-ray spectrometry of individual Asian dust-storm particles over the Japanese Islands and the North Pacific Ocean[J]. *Atmospheric Environment*, 1990, **24A**:1369-1378.
- [9] Yamato Y and Tanaka H. Aircraft observations of aerosols in the free marine troposphere over the North Pacific Ocean: Particle chemistry in relation to air mass origin[J]. *Journal of Geophysical Research*, 1994, **99**:5353-5377.
- [10] Okada K and Kai K. Features of elemental composition of mineral particles collected in Zhangye, China[J]. *Journal of Meteorological Society of Japan*, 1995, **73**:947-957.
- [11] Zhang D and Iwasaka Y. Nitrate and sulfate in individual Asian dust-storm particles in Beijing, China in spring of 1995 and 1996[J]. *Atmospheric Environment*, 1999, **33**:3213-3223.
- [12] Qian G W, Tanaka H, Yamato M, *et al.* Multiple thin film method for simultaneous detection of sulfate and nitrate ions in individual particles and its application to atmospheric aerosols[J]. *Journal of Meteorological Society of Japan*, 1991, **69**:629-640.
- [13] Zhang D, Qian G W and Qin Y. Thin film method for detecting individual aerosol particles[J]. *Research of Environmental Sciences*, 1995, **8**(6):20-23. 张代洲,钱公望,秦 瑜. 检测单个气溶胶粒子的薄膜法[J]. *环境科学研究*, 1995, **8**(6):20-23.
- [14] Nishikawa M, Hao Q and Morita M. Preparation and evaluation of certified reference materials for Asian mineral dust[J]. *Global Environmental Research*, 2000, **4**:103-113.
- [15] Eriksson E. The yearly circulation of chloride and sulfur in nature; meteorological, geochemical, and pedological implications. Part I [J]. *Tellus*, 1959, **11**:375-403.
- [16] Posfai M, Anderson J R, Shattuck T W, *et al.* Constituents of a remote Pacific marine aerosol: A TEM study[J]. *Atmospheric Environment*, 1996, **28**:1747-1756.
- [17] Zhang D, Tang X, Qin Y, *et al.* Tests for individual sulfate-containing particles in urban atmosphere in Beijing[J]. *Advances in Atmospheric Sciences*, 1995, **12**:343-350.
- [18] Zhang D. Features of individual nitrate-containing particles in the urban atmosphere in Beijing[J]. *Scientia Atmospherica Sinica*, 1996, **20**:408-415. 张代洲. 北京市区大气中单个硝酸盐粒子的特征[J]. *大气科学*, 1996, **20**:408-413.
- [19] Zhang D, Shi G, Iwasaka Y, *et al.* Mixture of sulfate and nitrate in coastal atmospheric aerosols: Individual particle studies in Qingdao (36°04'N, 120°21'E), China[J]. *Atmospheric Environment*, 2000, **34**:2669-2679.
- [20] Warneck P. *Chemistry of the Nature Atmosphere*[M]. New York: Academic Press, 1988. 422-542.
- [21] Trochkin D, *et al.* Composition of the mineral particles collected in Dunhuang, China and those collected in the free troposphere over Japan: possible chemical modification during long-range transport[J]. *Water, Air and Soil Pollution*, 2003, **3**:161-172.

Effects of Dust Particles on Particulate Sulfate and Nitrate Formation During Their Transport in the Atmosphere Over China Mainland

ZANG Jia-ye¹, ZHANG Dai-zhou², SHI Guang-yu³, IWASAKA Yasunobu⁴

(1. *First Institute of Oceanography, SOA, Qingdao 266071, China;*

2. *Prefectural University of Kumamoto, Kumamoto 862-8502, Japan;*

3. *Institute of Atmospheric Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100029, China;*

4. *Graduate School of Environmental Studies, Nagoya University, Nagoya 464-8601, Japan)*

Abstract: Atmospheric aerosol particles were collected in Qingdao during three dust storm periods in the spring of 2001, and the sulfate and nitrate contained in dust particles were detected by using individual aerosol particle analysis method. It is shown from the analysis results that 3% to 13% of dust particles contained sulfate and 6% to 10% of dust particles contained nitrate. The above ratios are much smaller than those observed in the polluted urban atmosphere in Beijing and Qingdao, which indicates that the promotion of particulate sulfate and nitrate formation by dust particles during their transport from inland source area to coastal area might be much weaker than that by mineral particles in the polluted urban atmosphere.

Key words: dust particle; Qingdao; sulfate; nitrate

Received: 2003-05-15