

沙尘暴对上海大气颗粒物中 S、Cl、Ca 化学种态的影响

龙时磊^{1,2,4} 刘可^{1,2,4} 曾建荣¹ 曹玲玲^{1,2,4} 包良满^{1,4} 林俊¹ 李燕^{1,4} 马陈燕³

1 (中国科学院上海应用物理研究所 嘉定园区 上海 201800)

2 (中国科学院大学 北京 100049)

3 (中国科学院高能物理研究所 北京 100049)

4 (中国科学院核辐射与核能技术重点实验室 上海 201800)

摘要 为研究沙尘暴对上海大气颗粒物化学组成的贡献,本文连续采集了沙尘暴前、中、后期的颗粒物样品,使用同步辐射 XRF 以及 XANES 技术解析样品颗粒物中元素浓度以及 S、Cl、Ca 化学组成在沙尘暴过程中的变化。元素浓度变化结果显示,大气颗粒物样品地壳元素(Si、Al、Ca、K、Mg、Fe、Ti)随沙尘暴的到来大幅度增加,但是本地污染元素(S、Zn、Pb、Cu、V、Cr、As)却由于沙尘暴的“清洁”作用而降低。沙尘暴前后颗粒物样品中 S 元素主要以 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 的形式存在,Cl 元素主要以有机氯的形式存在,而 Ca 元素主要以石膏形式存在。而沙尘暴期间的样品 S 元素主要存在形式是石膏($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$),Cl 元素存在形式是有机氯及无机氯(-1 价),Ca 元素主要存在形式是 CaCO_3 。结合后向轨迹,无机氯的来源可能是沙尘暴沿途(海面)携带的海盐成分,而石膏则是沙尘中富含的 CaCO_3 在传输途中与 SO_4^{2-} 发生反应形成的。沙尘暴不仅给上海大气颗粒物带来了丰富的地壳颗粒物,而且沿途携带颗粒物,使得原本滞留的颗粒物随着沙尘暴输送到上海大气环境中,沙尘颗粒在传输过程中还会与当地污染颗粒物发生化学反应。

关键词 沙尘暴, 后向轨迹, X 射线吸收近边结构(XANES)谱, 颗粒物

中图分类号 TL99

我国西部及西北部远距离输送而来的沙尘几乎每年春天都形成沙尘高峰,沙尘不仅横扫我国华北和部分华东地区,甚至可以输送数千公里,对东部沿海城市也造成影响。高峰时期的沙尘暴带来了比平日高出数十倍的沙尘颗粒,导致大气颗粒物浓度比平时高出数倍^[1-4]。在长距离传输过程中,沙尘暴与沿途城市污染气溶胶混合叠加,并且会携带部分颗粒物一起传输^[5],随着沙尘暴继续传输,其携带的二次扬尘会增加大量的细粒子^[2,3],而且会在颗粒物表面发生复杂的化学反应^[6]。

作为东部沿海城市的上海没有离开沙尘暴的影响范围,每年春天从我国北方到来的沙尘暴会对上海大气环境造成影响。但是沙尘暴从发源地到上海有很长的传输路径,在传输过程中,大量的沙尘会发生沉降,到达上海的沙尘颗粒物浓度较低,从而导致有关沙尘暴对上海颗粒物的影响方面的研究较

少。沙尘暴对上海大气颗粒物的影响方面的研究局限于通过颗粒物中元素及离子浓度分析颗粒物来源以及颗粒物上发生的化学变化^[5,7,8]。为了研究沙尘暴期间颗粒物中可能的化学种态,本文使用同步辐射 X 射线吸收近边结构(XANES)谱对一次沙尘暴过程的颗粒物样品中 S、Cl、Ca 元素进行无损原位测量^[9],分析得到 S、Cl、Ca 元素在颗粒物中的化学种态,结合后向轨迹分析这些化学种态的可能来源和形成原因,得到沙尘暴对上海大气颗粒物化学成分的可能影响途径。

1 样品及测量

1.1 样品采集

选取中国科学院上海应用物理研究所 102 大楼楼顶作为采样点(31.4°N , 121.3°E),距地面高度约

中国科学院知识创新工程重要方向项目(KJCX3.SYW.N3)、国家自然科学基金(11079049、11005141)、国家自然科学基金青年项目(11105171)资助
第一作者:龙时磊,男,1986年出生,2008年毕业于武汉大学物理学院,现为中国科学院上海应用物理研究所博士研究生,研究方向:同步辐射技术和核分析技术在环境科学中的应用
通讯作者:李燕, E-mail: liyan@sinap.ac.cn
收稿日期:2013-06-06, 修回日期:2013-09-05

15 m。中国科学院上海应用物理研究所位于上海市嘉定区, 周围无大的工业污染源。采样膜使用的是 Minipore 的 90 mm 的聚碳酸酯有机膜, 孔径为 0.2 μm 。采样时间: 2011 年 4 月到 5 月上海沙尘暴

期间, 采集了 2011 年 4 月 27 日到 5 月 9 日的 $\text{PM}_{2.5}$ 样品(见表 1), 采集时间为 24 h。采样前后滤膜均恒温恒湿($25^\circ\text{C}, 40\%$)平衡 24 h, 使用 Mettler Toledo 天平精确称量滤膜(精确到 0.01 μg)。

表 1 2011 年 4 月 27 日到 5 月 9 日的样品信息
Table 1 Meteorological condition during sampling periods from April 27 to May 9, 2011.

采样时间 Sampling date	采样体积 / m^3 Sampling volume	$\text{PM}_{2.5}$ / $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ Visibility	能见度 / m Wind direction	风向 Dust storm	沙尘天气
2011-4-27	45.941	51.93	11 568.9	NNE 转 SE	NNE to SE
2011-4-29	43.575	43.71	15 946.05	S	—
2011-4-30	43.571	45.26	16 207.9	S 转 NE	S to NE
2011-5-1	55.607	95.99	9 970.81	NE 转 ESE	NE to ESE
2011-5-2	58.747	141.58	8 142.805	E 转 NNE	E to NNE
2011-5-3	44.407	143.79	9 384.38	NNE 转 SSW	NNE to SSW
2011-5-4	40.431	122.33	11 980.16	SE	沙尘 Dust
2011-5-5	56.202	94.62	15 959.94	S 转 SE	S to SE
2011-5-6	55.174	121.82	13 955.35	S	—
2011-5-7	41.03	107.58	13 920.85	SE	—
2011-5-8	40.658	81.77	16 825.04	SE 转 S	SE to S
2011-5-9	42.651	78.19	20 000	S	—

1.2 样品分析

1.2.1 元素浓度分析

颗粒物的元素浓度使用同步辐射 X 射线荧光光谱分析(XRF)方法分析。在北京同步辐射 4B7A 中能站上, 用同步辐射 X 射线对 2011 年 4 月 27 日到 5 月 9 日的 $\text{PM}_{2.5}$ 样品膜进行 XRF 分析, 得到 Mg、Al、Si、K、Ca、Ti 在颗粒物中的浓度。储存环电子能量为 2.5 GeV, 流强为 300–100 mA, 通过 Si(111) 双晶单色器选择光子能量, 调节范围为 S、Cl、Ca 近边前 50 eV 到边后 200 eV, 采用荧光法获取信号, 探测器为 Si(Li) 谱仪。

1.2.2 S、Cl 和 Ca 的 K 边 XANES

同步辐射光源提供能量范围宽、可调、高强度的 X 射线, 且 XANES 谱能识别元素的化学价态, 所以同步辐射 X 射线探针是研究颗粒物元素化学价态的一种强有力手段。在北京同步辐射 4B7A 中能站上, 在真空条件下, 用同步辐射 X 射线吸收谱方法对 2011 年 4 月 27 日到 5 月 9 日的 $\text{PM}_{2.5}$ 样品膜进行分析, 得到了样品膜的 S、Cl、Ca 的 K-XANES

谱。储存环电子能量为 2.5 GeV, 流强为 300–100 mA, 通过 Si(111) 双晶单色器选择光子能量, 调节范围为 S、Cl、Ca 近边前 50 eV 到边后 200 eV, 采用荧光法获取信号, 探测器为 Si(Li) 谱仪。

2 结果与讨论

2.1 沙尘暴前后颗粒物浓度与能见度变化

沙尘暴来临前夕颗粒物浓度比较低, 来临前夕上海大气日均能见度在 16 km 左右。5 月 1 日沙尘暴来袭, 颗粒物浓度迅速升高, 日均能见度迅速降至 10 km 以下。5 月 8 日沙尘暴离开上海, 颗粒物浓度缓慢下降, 日均能见度迅速回升到 16 km 左右(图 1)。随着沙尘暴的到来和离去, 颗粒物中的地壳元素(Mg、Al、S、K、Ca)在沙尘暴期间出现了明显的峰值。5 月 3 日样品颗粒物中的 Si 浓度是沙尘暴来临之前的 20 倍, Si 是地壳中的主要元素, Si 元素浓度的增加可以用于界定沙尘暴的到来和离开时间(沙尘暴持续时间为: 5 月 1 日到 5 月 4 日)。沙尘暴的确给上海大气带来了大量的颗粒物, 这些颗粒物会与上海原有的大气颗粒物相互混合。

肖正辉等^[10]在研究兰州沙尘暴对 PM_{10} 组成变化影响时发现, 可根据 PM_{10} 组成变化特征将该过程分为四个阶段: 本地污染物清除阶段、新污染物携入阶段、本地新污染物吹入及外来沙尘颗粒减少阶段、沙尘颗粒基本清除阶段。根据这种方法可以将本次采样期间沙尘暴对上海颗粒物的影响分为三

个阶段: 沙尘暴未到之前的本地污染物主导阶段(4月27日到4月30日)、沙尘暴到来时外来沙尘颗粒物增加阶段(5月1日到5月4日)、沙尘暴离开时外来沙尘颗粒缓慢减少阶段(5月4日以后)。5月1日沙尘暴乘着东北风从黄海、东海海面而来席卷整个上海市, 使上海市空气能见度迅速下降。5月4日上海市空气能见度迅速升高, 气象数据显示这天开始主要风向变为东南, 从海面来的干净的空气开始清理整个上海市的沙尘颗粒。表2给出了沙尘暴期间和非沙尘暴期间元素浓度, 与普通天相比, 沙尘暴期间颗粒物中 Si、Al、Ca、K、Mg、Fe、Ti

元素的浓度明显增加, 其中 Mg、Al、Si 元素的浓度在沙尘暴期间达到了非沙尘暴期间的 8 倍以上, 这些元素主要来自地壳源, 会随着沙尘暴的到来大幅度增加。而相应的污染元素(S、Zn、Pb、Cu、V、Cr、As)均有所降低, 这些元素主要受到本地工厂、交通等排放源的影响。结果表明沙尘暴除了为上海大气带来大量的地壳颗粒物成分外, 同时随之而来的强风抑制了本地污染物的积聚, 而且沙尘暴颗粒物中富含的碱性颗粒物容易与本地酸性污染物反应导致颗粒物沉降消失, 一定程度上缓解了上海市区的本地污染。

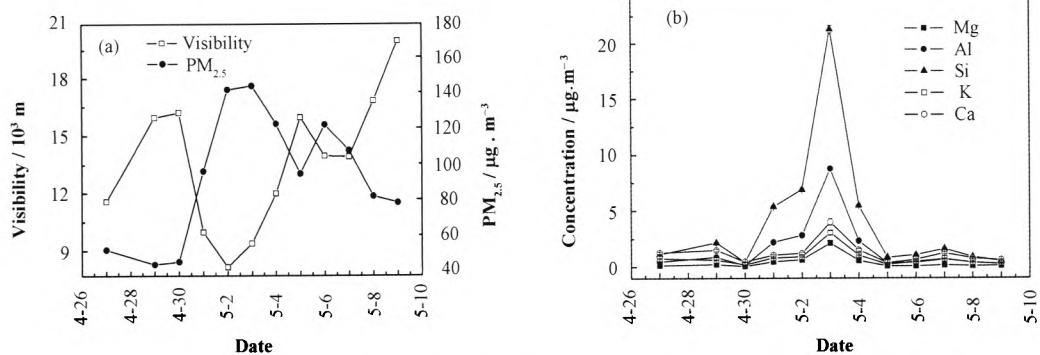


图1 2011年4月27日到5月9日PM_{2.5}浓度与日平均能见度数据变化(a)和地壳元素(Mg、Al、Si、K、Ca)浓度的变化(b)

Fig.1 Variations of particulate matter concentrations and daily-average visibilities(a) and crust elements (Mg, Al, Si, K, Ca) concentrations(b).

表2 沙尘暴期间和非沙尘暴期间元素浓度比较(µg/m³, *: ng/m³)

Table 2 Average mass concentrations of elements during dust and non-dust episodes (µg/m³, *: ng/m³).

元素 Element	沙尘暴期间 Dust episodes				非沙尘暴期间 Non-dust episodes				增长因子 Growth factor
	平均值 Average	最大值 Max	最小值 Min	增长因子 Growth factor	平均值 Average	最大值 Max	最小值 Min	增长因子 Growth factor	
Si	9.74	21.30	5.35	9.07	1.07	2.17	0.42	9.07	
Al	4.02	8.76	2.20	9.10	0.44	0.88	0.15	9.10	
Ca	1.94	3.99	1.06	2.29	0.85	1.50	0.35	2.29	
K	1.45	3.04	0.80	3.20	0.45	0.76	0.21	3.20	
Mg	0.95	2.12	0.47	8.52	0.11	0.24	0.06	8.52	
Fe	0.70	1.19	0.35	1.74	0.40	0.68	0.22	1.74	
S	0.38	0.59	0.16	0.59	0.65	1.04	0.27	0.59	
Ti	0.27	0.53	0.15	2.74	0.10	0.14	0.07	2.74	
Zn	0.15	0.27	0.09	0.60	0.25	0.60	0.09	0.60	
Pb*	57.52	117.16	27.04	0.65	87.98	190.34	10.28	0.65	
Mn*	38.53	64.69	21.16	1.06	36.42	59.90	14.19	1.06	
Cu*	34.33	43.92	25.65	0.97	35.27	44.99	24.82	0.97	
V*	23.00	40.27	0.45	0.86	26.76	43.19	2.93	0.86	
Sb*	11.85	24.32	1.70	1.13	10.51	25.24	1.24	1.13	
Cr*	9.88	16.10	4.35	0.47	20.95	37.68	10.32	0.47	
Ni*	5.77	7.15	4.42	0.97	5.94	8.54	3.59	0.97	
As*	0.36	0.59	0.22	0.56	0.64	1.00	0.29	0.56	
Sc*	0.21	0.27	0.15	1.19	0.18	0.34	0.08	1.19	

2.2 后向轨迹分析

为了解 2011 年 4 月 27 日到 5 月 9 日期间上海市污染物的潜在来源以及对应的输送特征, 应用美国国家海洋和大气管理局(NOAA)与空气资源实验室(ARL)共同开发的 HYSPLIT-4(Hybrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory)分析上海市嘉定区沙尘暴前、中、后 $PM_{2.5}$ 典型污染日(沙尘暴前 4 月 29 日, 沙尘暴中 5 月 2 日和 5 月 4 日, 沙尘暴后 5 月 9 日)的 96 h 后向轨迹图(图 2)。通过后向轨迹图, 沙尘暴前的样品(4 月 29 日)

主要受到来自上海南方沿海城市污染源的影响, 而沙尘暴中的颗粒物样品(5 月 3 日)与沙尘暴前的来源迥然不同, 颗粒物主要从中国北部以及蒙古国, 经过黄海、东海海面长距离传输到上海大气中, 而沙尘暴后的样品(5 月 9 日)主要受到上海南方沿海等地污染源的影响。由于此次沙尘暴经由海面而来, 导致沙尘暴颗粒物中未携带上海周边城市的污染颗粒, 并且沙尘暴期间的强风抑制上海市区本地污染颗粒的积聚效应, 最终造成本地污染颗粒物数目下降, 沙尘颗粒物数目上升, 这证实了气团移动轨迹和速度与上海大气颗粒物成分密切相关。

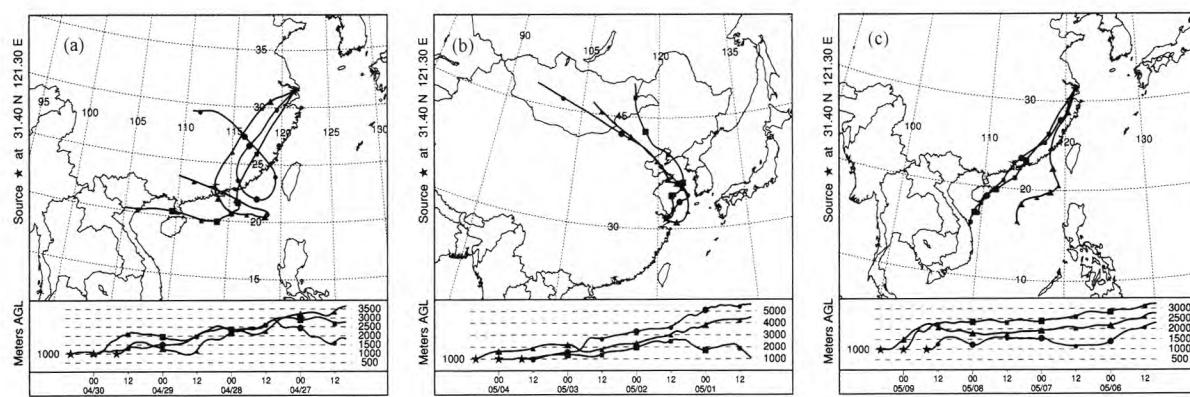


图 2 2011 年 4 月上海市嘉定区沙尘暴前(a: 4 月 29 日)、中(b: 5 月 3 日)、后(c: 5 月 8 日)的 96 h 后向轨迹图
 Fig.2 96 h backward trajectories on April 29 (a: before dust), May 3 (b: during dust) and May 8 (c: after dust) at Jiading, Shanghai (31.4°N, 121.3°E).

2.3 S、Cl、Ca 的 XANES 谱分析

对于硫的 K-XANES 谱, 由于不同价态的硫的吸收边不同, 通过比较 S 的 K 边近边谱上峰值出现的位置可以判断颗粒物中含有哪些不同价态的硫^[9,11-15]。根据 $PM_{2.5}$ 样品中硫的 K-XANES 谱可以看出, 除了 2483.1 eV 处的峰外, 边前没有其他小峰出现, 这说明低价态的硫含量很少, 硫主要以硫酸盐的形式存在(图 3a)。硫酸盐中 S 的扩展边形态与中心原子附近的官能团有关^[16,17], 而且大量的离子色谱分析结果显示, 硫酸铵与石膏(Gypsum: $CaSO_4 \cdot 2H_2O$)是大气颗粒物中硫酸盐的主要组成成分^[18-21]。将颗粒物样品谱与标样谱(硫酸铵和石膏)的 S 近边谱进行比较后发现: 沙尘暴期间(5 月 1 日到 5 月 4 日)边后振荡与石膏的 S 近边谱类似, 说明在此期间颗粒物中的硫酸盐主要以石膏的形式存在, 非沙尘暴天的颗粒物样品边后振荡与 $(NH_4)_2SO_4$ 类似。作为一个沿海城市, 上海的大气颗粒物难免会受到海洋的影响, 可能会导致颗粒物中一部分硫酸盐会以 K_2SO_4 和 Na_2SO_4 的形式存在。将近边谱中

硫酸根对应的峰值能量校准为 2 483.1 eV, 使用 $(NH_4)_2SO_4$ 、gypsum($CaSO_4 \cdot 2H_2O$)、 Na_2SO_4 和 K_2SO_4 的 S 的 K 边 XANES 对颗粒物近边谱边后振荡区域进行线性叠加拟合^[22], 拟合范围 2 485.1–2 503.1 eV, 拟合结果见图 4。与前面结果一致, 5 月 1 日到 5 月 4 日沙尘暴期间颗粒物中的石膏成分明显高于其他天的颗粒物样品, 5 月 3 日这天石膏所占硫酸盐的比例达到了峰值 66%, 相应的这几天的 $(NH_4)_2SO_4$ 所占比例大幅度降低。而非沙尘暴期间颗粒物中 $(NH_4)_2SO_4$ 所占硫酸盐比例非常高, 均大于 50%, 同时颗粒物中也出现了一定比例的 K_2SO_4 和 Na_2SO_4 的硫酸盐成分。石膏主要是在长距离传输过程中颗粒物中的 $CaCO_3$ 和硫酸根离子反应生成的^[22], $CaCO_3$ 主要来自地壳源, 沙尘暴颗粒中又含有丰富的地壳颗粒物, 这些因素导致沙尘暴期间上海大气颗粒物中的石膏成分增加。沙尘到来前硫酸铵主要来自上海周边城市污染颗粒物上发生的异相化学反应, 沙尘暴离开后沙尘颗粒物中的 $CaSO_4$ 会在本地污染颗粒物的作用下通过异相化学反应生成硫酸铵。

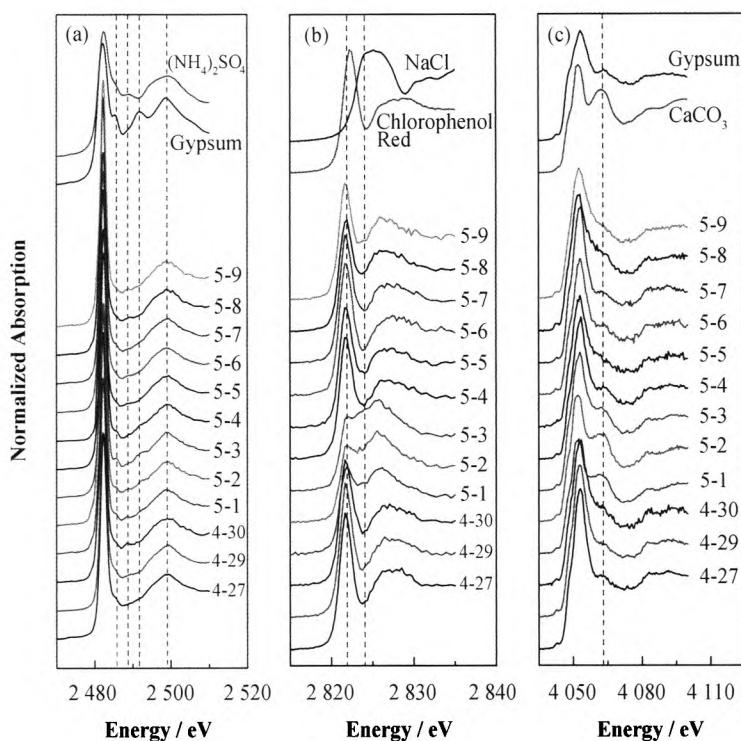


图 3 采样期间大气颗粒物样品中 S(a)、Cl(b)和 Ca(c)元素的 K-XANES 谱
Fig.3 K-edge XANES of S(a), Cl(b)and Ca(c) in particulate matter samples during sampling periods.

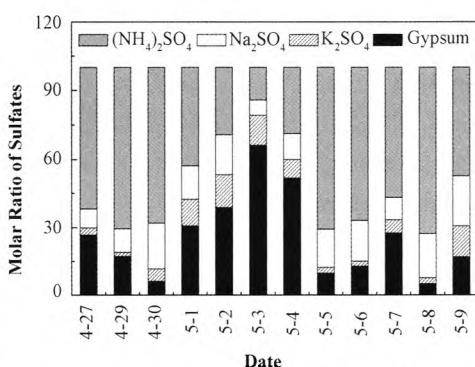


图 4 2011 年 4 月 27 日到 5 月 9 日颗粒物中硫酸盐 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 、gypsum($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)、 Na_2SO_4 、 K_2SO_4 存在形式
Fig.4 Ratios of sulfate species $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, gypsum ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), Na_2SO_4 and K_2SO_4 in particulate matter.

氯的氧化态会影响吸收边的能量位置, 如脂肪族和无机氯(-1 价)中氯的 K 吸收边能量分别为 2 820.4 eV 和 2 823.0 eV^[23,24]。与标样谱进行比较发现, 非沙尘暴期间颗粒物样品中 Cl 的 K 边 XANES 谱显示样品中的 Cl 主要以有机氯形式存在, 而沙尘暴期间颗粒物样品中 Cl 的 K 边 XANES 谱形状与其他颗粒物样品的明显不同(图 3b): 白线峰后的凹槽消失了。根据有机氯与无机氯(-1 价)白线峰位置, 无机氯的白线峰正好填补了之前样品白线峰的凹槽位置, 可以得出在沙尘暴到来时颗粒物样品中的无机氯成分增加了。而 5 月 3 日的 96 h 后向轨迹图显示沙尘暴是经过大量海域到达上海, 沙尘颗粒会受

到来自海洋源的影响, 而海洋源的主要成分就是海盐(NaCl、KCl 等), 这证明了沙尘暴通过海面会将较多的海盐成分带入到上海大气中。

Ca 的 K-XANES 谱显示颗粒物样品中 Ca 主要以 CaCO_3 和石膏形式存在(图 3c), 沙尘暴期间颗粒物样品中 Ca 的 K 边 XANES 谱也与非沙尘暴期间不同, 与标样相比发现沙尘暴期间颗粒物样品中的 CaCO_3 成分可能要高于非沙尘暴期间, 可能是因为沙尘暴期间样品中的颗粒物有大量 CaCO_3 成分来自沙尘暴的长程传输。

沙尘暴期间颗粒物的 S、Cl、Ca 的 K 边 XANES 谱均出现异常, 这与沙尘暴的到来密切相关。Cl 近边谱的变化还与沙尘暴从海面而来的传播路径有关, Cl 元素化学组成的变化与海洋源有关, 这也是沙尘暴会沿途携带海盐颗粒物的证据。5 月 4 日后颗粒物样品 S、Cl、Ca 的 K 边 XANES 谱迅速恢复, 沙尘暴带来的特色化学成分迅速消失, 大气颗粒物污染回归上海本地排放源及上周边城市污染源的影响。

3 结语

上海大气颗粒物样品地壳元素(Si、Al、Ca、K、Mg、Fe、Ti)浓度随着沙尘暴的到来大幅度增加, 但是本地污染元素(S、Zn、Pb、Cu、V、Cr、As)的浓度反而降低了。使用同步辐射 XANES 技术对

上海沙尘暴期间和非沙尘暴期间的颗粒物中的 S、Cl、Ca 的化学组成进行了分析, 结合后向轨迹发现这三种元素的化学组成与气团移动情况关系密切。沙尘暴前(4月 27—4月 30 日)和沙尘暴后(5月 5 日—5月 9 日)样品中 S 元素主要以 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 的形式存在, Cl 元素主要以有机氯的形式存在, 而 Ca 元素主要以石膏形式存在。而沙尘暴期间(5月 1 日—5月 4 日)的样品 S 元素主要存在形式是石膏, Cl 元素存在形式是有机氯及无机氯(-1 价), Ca 元素主要存在形式是 CaCO_3 。沙尘暴传输过程中经过海面为上海大气带来了与海盐有关的无机氯(-1 价), 沙尘暴进入上海大气后, 在当地污染颗粒的作用下迅速发生变化, 大量 CaCO_3 、石膏、无机氯(-1 价)等化学成分迅速消失。

综上所述, 沙尘暴除了为上海大气带来大量的地壳颗粒物成分外, 随之而来的强风却抑制了本地污染物的积聚, 而且沙尘暴颗粒物中富含的碱性颗粒物容易与本地酸性污染物发生化学反应导致颗粒物沉降消失, 这在一定程度上缓解了上海市区的本地污染。沙尘暴不仅为上海大气颗粒物带来了丰富的地壳颗粒物(CaCO_3 等), 而且沿途携带颗粒物(富含无机氯的海盐), 使得原本滞留的颗粒物随着沙尘颗粒输送到上海大气环境中。沙尘颗粒在传输过程中还会与当地污染颗粒物发生化学反应, 原来的 CaCO_3 成分会与污染颗粒中的 SO_4^{2-} 反应生成石膏。

参考文献

- 1 庄国顺, 郭敬华, 袁蕙, 等. 2000 年我国沙尘暴的组成、来源、粒径分布及其对全球环境的影响及其对全球环境的影响[J]. 科学通报, 2001, 46(3): 191—197
ZHUANG Guoshun, GUO Jinghua, YUAN Hui, et al. The compositions, sources, size distribution of dust particles and the influence of global environment during dust storm in 2000 in China[J]. China Science Bulletin, 2001, 46(3): 191—197
- 2 孙业乐, 庄国顺, 袁蕙, 等. 2002 年北京特大沙尘暴的理化特性及其组分来源分析[J]. 科学通报, 2004, 49(4): 340—346
SUN Yele, ZHUANG Guoshun, YUAN Hui, et al. The characteristics and compositional sources of super dust storm from Beijing in 2002[J]. China Science Bulletin, 2004, 49(4): 340—346
- 3 Guo J H, Kenneth A R, Zhuang G S. A mechanism for the increase of pollution elements in dust storms in Beijing[J]. Atmospheric Environment, 2004, 38(6): 855—862
- 4 Fu Q Y, Zhuang G S, Li J, et al. Source, long-range transport, and characteristics of a heavy dust pollution event in Shanghai[J]. Journal of Geophysical Research: Atmospheres, 2010, 115(D7): D00k29
- 5 Huang K, Zhuang G S, Li J, et al. Mixing of Asian dust with pollution aerosol and the transformation of aerosol components during the dust storm over China in spring 2007[J]. Journal of Geophysical Research: Atmospheres, 2010, 115(D7): D00K13
- 6 HeeJin Hwang, Chul-Un Ro. Single-particle characterization of four aerosol samples collected in ChunCheon, Korea, during Asian dust storm events in 2002[J]. Journal of Geophysical Research: Atmospheres (1984—2012), 2005, 110(D23): D23201
- 7 Wang Y, Zhuang G S, Tang A H, et al. The evolution of chemical components of aerosols at five monitoring sites of China during dust storms[J]. Atmospheric Environment, 2007, 41(5): 1091—1106
- 8 Wang Y, Zhuang G S, Sun Y L, et al. Water-soluble part of the aerosol in the dust storm season—evidence of the mixing between mineral and pollution aerosols[J]. Atmospheric Environment, 2005, 39(37): 7020—7029
- 9 Farideh Jalilehvand. Sulfur: not a "silent" element any more[J]. Chemical Society Reviews, 2006, 35(12): 1256—1268
- 10 肖正辉, 邵龙义, 张宁, 等. 兰州沙尘暴过程对 PM_{10} 组成变化的影响[J]. 辽宁工程技术大学学报(自然科学版), 2010, 29(3): 506—508
XIAO Zhenghui, SHAO Longyi, ZHANG Ning, et al. Composition variation of PM_{10} during a dust storm episode in Lanzhou, Northwestern China[J]. Journal of Liaoning Technical University(Natural Science), 2010, 29(3): 506—508
- 11 Huffman G P, Mitra S, Huggins F E, et al. Quantitative analysis of all major forms of sulfur in coal by X-ray absorption fine structure spectroscopy[J]. Energy & Fuels, 1991, 5: 574—581
- 12 Vairavamurthy A. Using X-ray absorption to probe sulfur oxidation states in complex molecules[J]. Spectrochimica Acta Part A, 1998, 54: 2009—2017
- 13 Bao L M, Lin J, Liu W, et al. Investigation of sulfur speciation in particles from small coal-burning boiler by XANES spectroscopy[J]. Chinese Physics C, 2009, 33(11): 1001—1005
- 14 曾建荣, 包良满, 龙时磊, 等. 结合 XANES 和 IC 技术测量大气颗粒物中硫的形态分布及其含量[J]. 核技术, 2011, 34(1): 65—69

ZENG Jianrong, BAO Liangman, LONG Shilei, *et al.* Sulphur speciation and concentration in atmospheric particles measured by XANES combining with IC[J]. Nuclear Techniques, 2011, **34**(1): 65–69

15 刘利娟, 崔明启, 赵佳, 等. 同步辐射中能 X 射线近边吸收谱方法研究不同施肥制度对土壤中硫形态的影响[J]. 核技术, 2010, **33**(1): 5–9

LIU Lijuan, CUI Mingqi, ZHAO Jia, *et al.* Sulfur speciation in soil under long-term fertilization by XANES[J]. Nuclear Techniques, 2010, **33**(1): 5–9

16 Pingitore N E, Meitzner G, Love K M. Identification of sulfate in natural carbonates by X-ray absorption spectroscopy[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1995, **59**(12): 2477–2483

17 Solomon E I, Hedman B, Hodgson K O, *et al.* Ligand K-edge X-ray absorption spectroscopy: covalency of ligand–metal bonds[J]. Coordination Chemistry Reviews, 2005, **249**(1): 97–129

18 Hien P D, Bac V T, Thinh N T H. Investigation of sulfate and nitrate formation on mineral dust particles by receptor modeling[J]. Atmospheric Environment, 2005, **39**(38): 7231–7239

19 Wang Y, Zhuang G S, Tang A H, *et al.* The ion chemistry and the source of PM_{2.5} aerosol in Beijing[J]. Atmospheric Environment, 2005, **39**(21): 3771–3784

20 Lin J, Bao L M, Liu W, *et al.* Size distribution of sulfur species in fine and ultrafine aerosol particles using sulfur K-edge XANES[J]. Chinese Physics C, 2009, **33**(11): 965–968

21 Takahashi Y, Kanai Y, Kamioka H, *et al.* Speciation of sulfate in size-fractionated aerosol particles using sulfur K-edge X-ray absorption near-edge structure[J]. Environmental Science & Technology, 2006, **40**(16): 5052–5057

22 Mori Ikuko, Masataka Nishikawa, Yasunobu Iwasaka. Chemical reaction during the coagulation of ammonium sulphate and mineral particles in the atmosphere[J]. The Science of the Total Environment, 1998, **224**(1): 87–91

23 Myneni S C B. Formation of stable chlorinated hydrocarbons in weathering plant material[J]. Science, 2002, **295**(5557): 1039–1041

24 Myneni S C B. Soft X-ray spectroscopy and spectromicroscopy studies of organic molecules in the environment[J]. Reviews in Mineralogy and Geochemistry, 2002, **49**(1): 485–579

Impact of dust storm on chemical species of S, Cl and Ca in Shanghai atmosphere particles

LONG Shilei^{1,2,4} LIU Ke^{1,2,4} ZENG Jianrong¹ CAO Lingling^{1,2,4}
BAO Liangman^{1,4} LIN Jun¹ LI Yan^{1,4} MA Chenyan³

1(*Shanghai Institute of Applied Physics, Chinese Academy of Sciences, Jiading Campus, Shanghai 201800, China*)

2(*University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China*)

3(*Institute of High Energy Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China*)

4(*Key Laboratory of Nuclear Radiation and Nuclear Energy Technology, Chinese Academy of Science, Shanghai 201800, China*)

Abstract **Background:** Dust storm originated from the northwest region of China brought dust particles for Shanghai every spring, which resulted in serious particulate pollution. However, the studies of the impact of dust storm on the Shanghai atmospheric aerosols were limited to the concentrations of ions and elements. It is considered that the chemical species of atmospheric aerosols were much more necessary for the evaluation of the impact of dust storm on the particulate pollution in Shanghai. **Purpose:** Based on the elements concentration variations, backward trajectories of air masses and chlorine, calcium, sulfur species in aerosols during the dust event, the impact of dust storm on the chemical species of aerosols in Shanghai was studied. **Methods:** Elements concentrations of the samples were analyzed by X-ray fluorescence (XRF) based on synchrotron radiation. To identify the potential importance of different source regions on aerosol composition during dust events, the air mass trajectories were calculated by using the model HYSPLIT version 4 developed by NOAA/ARL. Chemical species of S, Cl, Ca were analyzed by synchrotron radiation X-ray absorption near edge structure (XANES). Sulfur K-edge XANES is capable of distinguishing various sulfate species in a non-destructive way and we used linear combination fitting procedure to quantify the concentrations of sulfate species in PM. **Results:** Elements concentration variations during the dust storm

period showed that crust elements (Si, Al, Ca, K, Mg, Fe, Ti) in particles increased substantially during dust storm. However, pollution elements (S, Zn, Pb, Cu, V, Cr, As) from local region decreased by the clean effect of dust storm. Combined XANES of S, Cl, Ca in particulate samples with backward trajectories, the possible sources and reasons of their chemical species were studied. During dust storm, sulfur mainly existed as $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, Cl existed as organic chloride and Cl^- , Ca existed as CaCO_3 . In the samples of other days, sulfur was mainly existed as $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, Cl existed as organic chloride and Ca existed as Gypsum. The source of Cl^- was sea salts which brought by dust storm along the way. Gypsum ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) was formed in the reactions of CaCO_3 and SO_4^{2-} during the transportation.

Conclusion: It is shown that synchrotron radiation XANES is a powerful tool to identify chlorine, calcium and especially sulfur species in aerosol samples. Dust storm not only transported amount of crust particles but also brought particles along the way to atmosphere environment in Shanghai. During the transportation, dust particles could chemically react with the pollution particles of the local region.

Key words Dust storm, Backward trajectories, X-ray absorption near edge structure (XANES), Particulate matter

CLC TL99