

# 2002年北京特大沙尘暴的理化特性及其组分来源分析

孙业乐<sup>1</sup> 庄国顺<sup>1,2,\*</sup> 袁蕙<sup>1</sup> 张兴赢<sup>1</sup> 郭敬华<sup>1</sup>

(<sup>1</sup>)北京师范大学大气环境研究中心, 北京 100875; (<sup>2</sup>)中国科学院大气物理研究所, 大气边界层物理与大气化学国家重点实验室, 北京 100029. \*联系人, E-mail: gzhuang@bnu.edu.cn)

**摘要** 2002年3月北京发生了有历史记录以来最大的沙尘暴, 总颗粒物浓度高达  $10.9 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ , 高出国家颗粒物污染标准 54 倍. 主要地壳源元素 Ca, Al, Fe, Mg, Na, Ti 等高达平日的 30~58 倍. 污染元素 Zn, Cu, Pb, As, Cd, S 比平时高出几倍至近十倍. 其中 Pb, As, Cd, S 在 PM<sub>2.5</sub> 中富集系数分别高达 12.7, 29.6, 43.5, 28.4, 这些污染物部分来自于沙尘暴长距离传输过程中矿物气溶胶与沿途污染源排放的污染气溶胶的混合. 污染物增加的另一原因是沙尘暴入侵气团和北京当地污染气团之间的交汇叠加. 沙尘暴中 PM<sub>2.5</sub> 细粒子占 TSP 的 30% 左右, 污染物在 PM<sub>2.5</sub> 细粒子中的浓度占 TSP 总浓度的 45%~69%. 各种污染物在沙尘暴过后普遍增加, 证明了沙尘暴带来的大量矿物气溶胶尤其是其中的细粒子有利于污染物的转化和积聚. 在此次特大沙尘暴中再次检测出高浓度 Fe(II), 为大气和海洋体系中的铁硫耦合反馈机制提供了新证据. 污染物组分的成倍增加和 Fe(II) 的增加, 都说明了沙尘暴是影响全球生态环境变化的重要因素.

**关键词** 沙尘暴 气溶胶 理化特性 来源分析 全球环境变化

大气运动可把土壤甚至沙石拔地而起, 形成随处可见的大气颗粒物即气溶胶直至铺天盖地的沙尘暴, 迫使地球表层沙土大搬运, 以至形成诸如我国黄土高原等“沧海桑田”式的全球环境变化, 此乃地球古已有之的重要自然现象<sup>[1,2]</sup>. 20 世纪 80 年代 Duce 为首的大气科学家开始了太平洋上空的海气交换(the sea-air exchange, SEAREX)<sup>[3]</sup>和大西洋上空的大气海洋化学实验(the atmosphere-ocean chemistry experiment, AEROCE)<sup>[4]</sup>等全球范围有关气溶胶的大尺度研究, 发现了海洋中许多元素, 如 Pb, Al, V, Mn, Zn, 以及某些碳氢化合物和某些有机合成化合物的来源, 来自陆地的大气远距离传输是比河流入海更为重要的途径. 亚洲的沙尘经过 1 万公里以上的长途输送, 沉降于北太平洋的广大地区<sup>[5]</sup>. 亚洲大陆干旱半干旱地区如我国西北地区的沙漠和黄土高原产生的矿物气溶胶是北太平洋深海沉积物的重要来源<sup>[6]</sup>. 亚洲的沙尘暴甚至输送到美洲大陆, 并为遥感卫星的照片所证实<sup>[7]</sup>. 亚洲沙尘年总量估计为  $800 \text{ Tg}$ <sup>[8]</sup>约为全球沙尘总量(约  $1500 \text{ Tg}$ )<sup>[9,10]</sup>的一半, 其中  $400\sim 500 \text{ Tg}$  输入北太平洋, 约  $240 \text{ Tg}$  沉降在中国沙漠, 约  $73 \text{ Tg}$  在黄土高原<sup>[7]</sup>. 20 世纪 80 年代末, Martin 首先提出了某些大洋海区的初级生产力的铁限制假说<sup>[11]</sup>. Zhuang 等<sup>[12]</sup>继而提出了包括气溶胶中的铁的远距离输送是大洋中某些海区生产力的限制因素, 并论证

了大气和海洋体系中的铁硫耦合反馈机制<sup>[13,14]</sup>. 以非洲撒哈拉<sup>[15]</sup>和亚洲沙漠及荒漠化的沙地为代表的主要源头, 沙尘暴长距离传输气溶胶进入海洋. 海洋表层和低层大气间的交换过程(SOLAS)已被认为是全球生物地球化学循环的重要途径之一, 成为研究全球环境变化及生态危机的重要领域.

尽管 20 世纪 70~90 年代我国北方多数地区沙尘出现日数少于 50~60 年代<sup>[16]</sup>, 1999 年以来这一趋势发生逆转, 沙尘暴频频进攻包括首都北京的我国北方广大地区, 对环境生态和人体健康带来严重危害而受到广泛关注和研究<sup>[17~22]</sup>. 2000 年北京发生了直至当时有历史记录以来最大的沙尘暴, 总颗粒物浓度达  $6000 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ <sup>[23]</sup>, 周秀骥等<sup>[24]</sup>对 2000 年春季沙尘暴的动力学特征作了深入研究, 庄国顺<sup>[23]</sup>、张仁健<sup>[25]</sup>、王玮<sup>[26]</sup>等报道了此次沙尘暴的理化特性, 发现沙尘暴气溶胶的污染水平极高, 而且粗粒子占绝大部分. Zhang 等<sup>[17]</sup>的研究表明 2001 年亚洲沙尘暴有 5 条主要通道, 而每条通道都途经北京. 上述研究大都以总悬浮颗粒物(TSP)为主, 且尚未涉及沙尘暴前和沙尘暴后的气溶胶特征的变化. 2002 年 3 月北京发生了破历史记录的特大沙尘暴. 本文报道了这次特大沙尘暴总悬浮颗粒物和细颗粒物中大量元素和离子分析数据, 论证了沙尘暴各组分的来源, 阐述了沙尘暴细粒子的重大作用, 并通过分析沙尘暴期间及其前后气溶

胶中元素以及离子特征明确证实了沙尘暴矿物气溶胶和城市污染气溶胶之间的相互作用. 亚洲沙尘暴同时携带大量的污染物和营养物(Fe(II))到大洋海域必将对全球生物地球化学循环产生深远的影响.

## 1 实验

(i.) 采样及重量分析. 用北京地质仪器厂和北京迪克机电技术有限公司生产的(TSP/PM10/PM2.5)-2 型颗粒物采样器采集 TSP 和 PM2.5 样品. 用美国 Anderson 公司生产的九级分级采样器采集粒径分布样品. 采样点设在北京师范大学科技楼 12 层(高约 40 m). 采用英国 Whatman 公司生产的 Whatman41 滤膜. 采集完后的样品立即放入聚四氟乙烯塑料袋密封. 用 Sartorius 2004MP 型十万分之一电子天平在恒温恒湿条件下称量后把样品放入冰箱保存. 所有工作流程均严格进行质量控制, 保证样品不受任何污染. 同时在沙尘暴源区之一……内蒙古多伦以及沙尘暴途经之地河北丰宁采集土样一并分析以作比较.

(ii.) 化学分析. ICP 元素分析采用法国 JOBIN-YVON 公司的 ULTIMA 型电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-AES)分析 23 种元素. 详见文献<sup>[24]</sup>. 离子分析采用美国 Dionex 600 型离子色谱仪分析 16 个阴、阳离子和有机酸离子<sup>[27]</sup>. Fe(II)分析: 利用我们发展的 HPLC 方法测量气溶胶和雨水中的 Fe(II)<sup>[28]</sup>.

## 2 结果与讨论

### 2.1 矿物气溶胶主要元素含量

表 1 列出了 2002 年 3 月 20 日沙尘暴高峰期间收集的 TSP 和 PM2.5 样品的质量浓度及有关元素含量. 为作比较一并列出元素的地壳平均丰度以及非沙尘暴样品(2001 年 12 月 30 日)的相应数据. 图 1 显示了沙尘暴及其前后期间 TSP 和 PM2.5 以及主要矿物元素组分的日均浓度变化. 沙尘暴最高峰时(10:20 AM~12:20 PM) TSP 浓度高达  $10.9 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ , 高出国家法定最低标准( $200 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ )54 倍. 当日连续收集 12 h 细颗粒物 PM2.5, 平均浓度高达  $1.393 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ , 比美国国家环保局制订的日均标准  $65 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$  高出 21 倍. TSP 中主要矿物气溶胶元素 Al, Ca, Fe, Mg, Na, Ti, Mn 等的浓度分别高达 739, 771, 369, 177, 170, 41,  $6 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ , 为平日(2001 年 12 月 30 日)的 30~58 倍, 是有历史记录以来最大的沙尘暴. Al, Ca, Fe, Mg, Na, Ti, Mn 在沙尘中的质量百分比分别为 6.78, 7.08, 3.38,

1.62, 1.56, 0.38, 0.054, 很是接近(Ca 大大超过)这些元素在地壳的平均丰度(8.04, 3.00, 3.50, 1.33, 2.89, 0.30, 0.06). Zhang 等<sup>[17]</sup>报道了 2001 年春天在我国西北沙漠一沙尘暴监测点连续 3 个月的监测结果, 其中 Al, Ca, Fe, Ti, Mn 的质量百分比分别是 7, 6, 4, 1, 0.1. 可见北京沙尘暴与其源头西北沙漠的沙尘二者主要成分的含量较为接近. PM2.5 中主要矿物气溶胶元素 Al, Ca, Fe, Mg, Na, Ti, Mn 等的浓度也比平日高出 13~20 倍.

### 2.2 污染物气溶胶主要元素含量

表 1 还列出了沙尘暴高峰期间 TSP 和 PM2.5 样品中的污染物主要元素含量及与非沙尘暴样品的相应数据. 沙尘暴高峰时 TSP 中主要污染物元素 Ni, Cu, Zn, Pb, Cd, As, S 等的浓度分别高达 0.40, 0.33, 1.09, 0.46, 0.015, 0.25,  $50.04 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ , 为平日的 3.42, 2.93, 2.15, 2.03, 3.51, 6.92, 8.58 倍. 细粒子 PM2.5 中污染物元素 Pb, Cd, As, S 等的浓度也比平日分别高出 1.24, 1.04, 2.76, 2.55 倍. 在比平日高出数十倍的沙尘席卷而来的同时又带来了比平日高出数倍的污染物气溶胶, 沙尘暴是名副其实的污染暴.

### 2.3 沙尘暴气溶胶粒子的粒径分布

表 1 还列出了沙尘暴当日各元素在 PM2.5 中占 TSP 的百分比. PM2.5 细粒子占总颗粒物 30% 左右. PM2.5 中污染元素 Ni, Cu, Zn, Pb, Cd, As, S 分别占 TSP 的 47.2%, 48.8%, 65.7%, 68.9%, 45.2%, 50.7%, 65.3%, 全部大于 45%. 矿物气溶胶元素 Al, Ca, Fe, Mg, Na, Ti, Mn, Sr, Sc, Co 则分别为 27.4%, 37.1%, 31.7%, 27.7%, 27.6%, 27.1%, 33.0%, 35.9%, 27.4%, 31.1%, 大都约 30%. 表 2 和图 2 显示了沙尘暴气溶胶和元素 Al 与 S 的粒径分布. 粒径小于  $2.1 \text{ } \mu\text{m}$  的气溶胶占总量的 40.8%, 沙尘暴气溶胶以粗颗粒物为主, 同时还含有相当数量的细颗粒物. 元素 Al 粒径小于  $2.1 \text{ } \mu\text{m}$  占总量的 43%, 矿物元素较多的分布在粗颗粒物中, 从图 2 中还可以看出元素 Al 和气溶胶粒径分布非常类似, 都在  $\approx 9.0 \text{ } \mu\text{m}$  出现最高峰值, 在  $0\text{--}0.4 \text{ } \mu\text{m}$  处还有一单峰. 污染元素 S 与 Al 和气溶胶的粒径分布明显不同, 它的最高峰值出现在  $0\text{--}0.4 \text{ } \mu\text{m}$ , 粒径小于  $2.1 \text{ } \mu\text{m}$  占总量的 58%, 元素 S 更多地分布在细颗粒物中. 细颗粒物为各种固气异相反应提供了更多的反应界面, 污染元素因此较多分布在细粒子中, 加上细颗粒物在空气中滞留时间比较长, 因而污染元素可随细粒子一起传输到更远的

表1 2002年3月20日沙尘暴最高峰期间 TSP 和 PM2.5 的质量浓度以及有关元素的浓度及其含量  
(单位: 浓度为 $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ ; 含量为%)

	地壳丰度 <sup>[31]</sup> /%	TSP(非沙尘暴)		TSP(沙尘暴)		增加倍数	PM2.5(非沙尘暴)		PM2.5(沙尘暴)		增加倍数	PM2.5/TSP (%) <sup>(a)</sup>
		浓度	元素含量	浓度	元素含量		浓度	元素含量	浓度	元素含量		
质量		$4.42 \times 10^2$	100	$1.09 \times 10^4$	100	24.7	$2.60 \times 10^2$	100	$1.39 \times 10^5$	100	5.32	30.4
Ca	3.00	$2.56 \times 10^1$	5.8	$7.71 \times 10^2$	7.1	30.2	9.50	3.6	$1.29 \times 10^2$	9.3	13.5	37.1
Al	8.04	$1.30 \times 10^1$	2.9	$7.40 \times 10^2$	6.8	56.8	4.44	1.7	$8.08 \times 10^1$	5.8	18.2	27.4
Fe	3.50	6.84	1.5	$3.69 \times 10^2$	3.4	53.9	2.69	1.0	$5.38 \times 10^1$	3.9	20.0	31.7
Mg	1.33	3.18	0.72	$1.77 \times 10^2$	1.6	55.7	1.14	0.44	$1.85 \times 10^1$	1.3	16.3	27.7
Na	2.89	2.95	0.67	$1.70 \times 10^2$	1.6	57.7	2.07	0.79	$1.93 \times 10^1$	1.4	9.34	27.6
Ti	0.30	$7.77 \times 10^{-1}$	0.18	$4.10 \times 10^1$	0.38	52.8	$2.71 \times 10^{-1}$	0.10	5.08	0.37	18.7	27.1
Mn	0.060	$1.26 \times 10^{-1}$	0.028	5.92	0.054	47.1	$6.84 \times 10^{-2}$	0.026	$8.69 \times 10^{-1}$	0.063	12.7	33.0
Sr	0.035	$1.99 \times 10^{-1}$	0.045	2.63	0.024	13.2	$7.65 \times 10^{-2}$	0.029	$4.16 \times 10^{-1}$	0.030	5.44	35.9
Cr	0.0035	$3.56 \times 10^{-2}$	0.0080	$8.98 \times 10^{-1}$	0.0082	25.2	$5.53 \times 10^{-2}$	0.021	$1.90 \times 10^{-1}$	0.014	3.43	41.2
Co	0.0010	$1.17 \times 10^{-2}$	0.0027	$2.32 \times 10^{-1}$	0.0021	19.8	$6.60 \times 10^{-3}$	0.0025	$3.38 \times 10^{-2}$	0.0024	5.12	31.1
Sc	0.0011	$2.59 \times 10^{-3}$	0.00059	$1.11 \times 10^{-1}$	0.0010	42.6	$1.06 \times 10^{-3}$	0.00041	$1.27 \times 10^{-2}$	0.00092	12.0	27.5
Ni	0.0020	$1.18 \times 10^{-1}$	0.027	$4.03 \times 10^{-1}$	0.0037	3.42	$1.59 \times 10^{-1}$	0.061	$1.01 \times 10^{-1}$	0.0073	0.637	47.2
Zn	0.0071	$5.07 \times 10^{-1}$	0.11	1.09	0.010	2.15	$5.28 \times 10^{-1}$	0.20	$3.65 \times 10^{-1}$	0.026	0.692	65.7
Cu	0.0025	$1.11 \times 10^{-1}$	0.025	$3.26 \times 10^{-1}$	0.0030	2.03	$1.60 \times 10^{-1}$	0.061	$8.51 \times 10^{-2}$	0.0061	1.24	48.8
Pb	0.0020	$2.27 \times 10^{-1}$	0.051	$4.62 \times 10^{-1}$	0.0042	2.93	$2.20 \times 10^{-1}$	0.084	$2.72 \times 10^{-1}$	0.020	0.534	68.9
As	0.00015	$3.56 \times 10^{-2}$	0.0081	$2.47 \times 10^{-1}$	0.0023	3.51	$3.00 \times 10^{-2}$	0.012	$8.27 \times 10^{-2}$	0.0060	1.04	50.7
Cd	0.000010	$4.20 \times 10^{-3}$	0.0010	$1.48 \times 10^{-2}$	0.00014	6.92	$4.07 \times 10^{-3}$	0.0016	$4.24 \times 10^{-3}$	0.00031	2.76	45.6
S	0.034	5.83	1.3	$5.00 \times 10^1$	0.46	8.58	4.99	1.9	$1.27 \times 10^1$	0.92	2.55	65.3

a) 此列中 TSP 为 3 月 20 日当天连续采集 12 h 的样品...而其他各列的 TSP 为沙尘暴最高峰期间 10:20 AM~12:20 PM 的样品

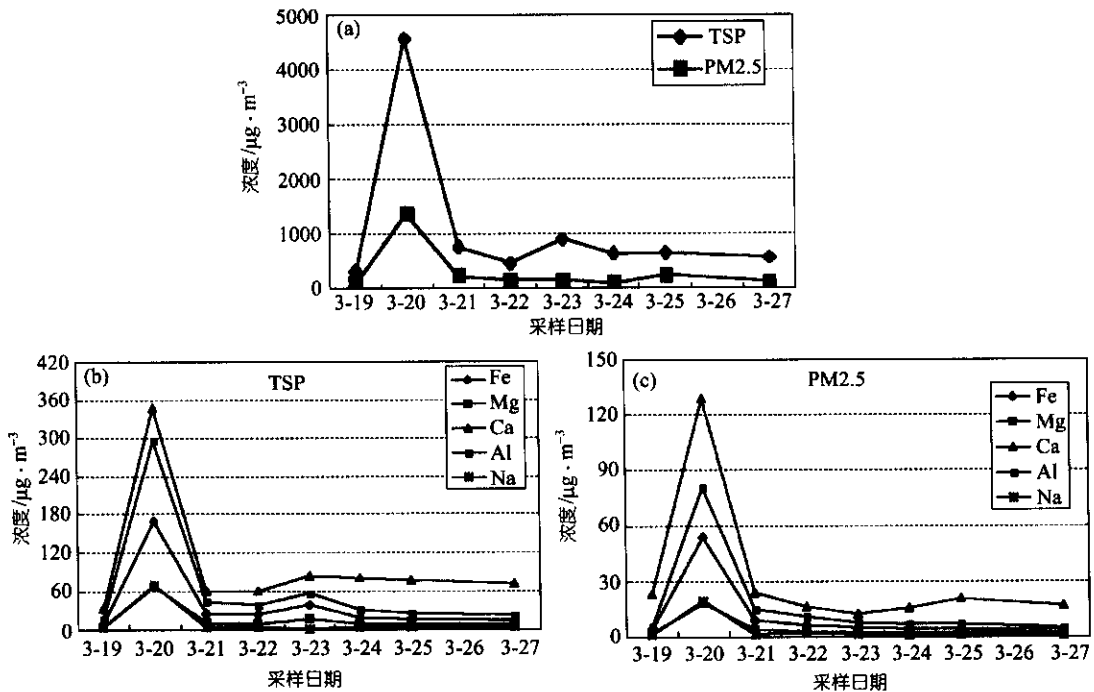


图1 沙尘暴及其前后期间 TSP 和 PM2.5 以及主要矿物元素组分的浓度变化

距离. Arimoto 等<sup>[29]</sup>研究发现气象条件不仅有利于亚洲沙尘输送到北太平洋地区,而且还导致了人为污

染物的大量远距离传输. Gao 等<sup>[30]</sup>报道了我国陆地气溶胶中痕量元素和矿物质对黄海的大量输送. 沙尘

表 2 沙尘暴气溶胶的粒径分布

粒径范围/ $\mu\text{m}$	0~0.4	0.4~0.7	0.7~1.1	1.1~2.1	2.1~3.3	3.3~4.7	4.7~5.8	5.8~9.0	$\geq 9.0$	总量
浓度/ $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$	384.03	131.09	153.78	209.24	78.99	78.15	129.41	379.83	606.72	2151.26
浓度/%	17.85	6.09	7.15	9.73	3.67	3.63	6.02	17.66	28.20	100
粒径范围/ $\mu\text{m}$	<0.4	<0.7	<1.1	<2.1	<3.3	<4.7	<5.8	<9.0		
浓度/ $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$	384.03	515.13	668.91	878.15	957.14	1035.29	1164.71	1544.54		
浓度/%	17.85	23.95	31.09	40.82	44.49	48.13	54.14	71.80		

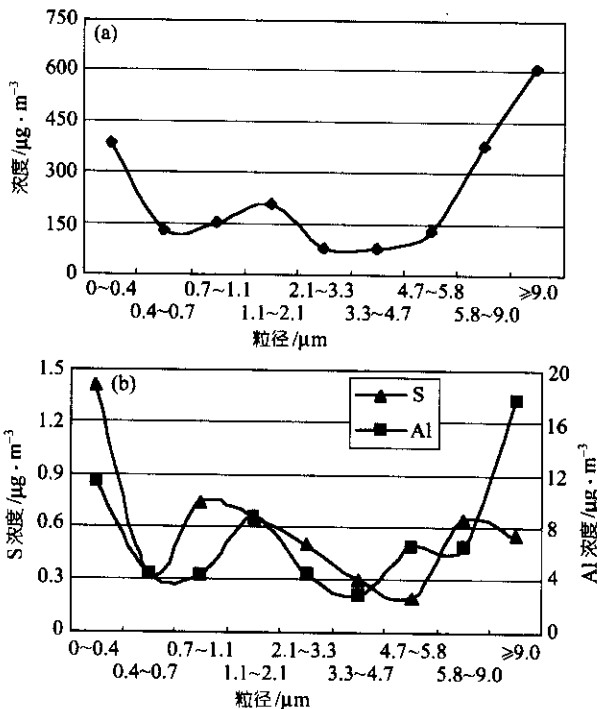


图 2 沙尘暴气溶胶的粒径分布和(a)Al和S的粒径分布(b) 采集于 2002 年 3 月 20 日 20:33 PM 至 3 月 21 日 7:55 AM

暴中的细颗粒物在长距离的传输过程中不仅输送大量的矿物元素,还携带了大量的污染物以及营养物质到远洋大气再进入海洋,这必将对全球生物地球化学循环以及气候变化产生深远的影响。

2.4 气溶胶中有关元素的富集系数及其来源分析

由表 1 可见元素 Sc 在沙尘暴 TSP 和 PM2.5 中的含量都是 0.001%,非常接近其在地壳中的丰度 0.0011%<sup>[31]</sup>,是理想的地壳源参比元素.富集系数定义为如下方程:

$$\text{富集系数} = \frac{[X/Sc]_{\text{样品}}}{[X/Sc]_{\text{地壳}}}$$

有关元素在沙尘暴及常日的 TSP 和 PM2.5 中的富集系数分别计算并列于表 3.根据所得数据,可把所分析的 18 种元素分成 4 类.

(1) Al, Fe, Mg, Na, Ti, Mn, Sr 等元素的富集系数

表 3 沙尘暴及常日 TSP 和 PM2.5 中元素的富集系数

元素	非沙尘暴期间		沙尘暴期间	
	TSP	PM2.5	TSP	PM2.5
Al	0.86	0.77	0.88	0.87
Fe	1.25	1.13	1.22	1.23
Mg	1.49	1.28	1.22	1.24
Na	0.32	0.38	0.43	0.32
Ti	1.42	1.17	1.52	1.30
Mn	1.11	1.37	1.03	1.13
Sr	1.11	1.42	0.89	0.83
Ca	5.30	4.90	3.04	2.99
Co	3.96	4.27	2.96	2.80
Cr	9.94	11.02	3.08	3.21
Ni	21.04	37.83	3.86	3.77
Zn	16.77	58.79	2.54	3.80
Cu	14.36	27.65	2.37	2.42
Pb	45.33	116.39	10.69	12.67
As	123.88	262.11	40.19	29.56
Cd	292.57	647.11	43.68	43.45
S	54.87	152.04	19.82	28.44

在沙尘暴及常日的 TSP 和 PM2.5 中都在 1~2 左右,表明以上元素在沙尘暴及常日时皆来自地壳源.沙尘暴最高峰期元素 Al, Fe, Na, Ti, Mn, Sr 在 TSP(6.8%, 3.4%, 1.6%, 0.38%, 0.054%, 0.024%)和 PM2.5 (5.83%, 3.88%, 1.39%, 0.37%, 0.063%, 0.030%) 中的百分含量非常接近多伦(6.6%, 1.6%, 1.8%, 0.29%, 0.028%, 0.017%)和丰宁(7.1%, 2.6%, 1.8%, 0.59%, 0.049%, 0.017%)土壤样品中的百分含量.沙尘暴期间无疑绝大部分源自外地入侵的沙尘.在常日非沙尘暴时,应来自外地入侵沙尘与本地扬尘(本地地壳源沙尘或原先沉降的外地入侵沙尘)的混合.

(2) Ca, Co, Cr 三元素在沙尘暴 TSP 和 PM2.5 中富集系数都在 3 左右,在常日 TSP 和 PM2.5 中 Ca 皆为 5 左右,Co 皆为 4 左右,而 Cr 则分别为 10 和 11,表明以上三元素在沙尘暴时大部分源自外地入侵的沙尘,可能有少量来自沿途污染物沙尘的混合. Ca 在沙尘暴 TSP 和 PM2.5 中高达 7.07%和 9.28%,远大于地壳的平均丰度 3.00%. Zhang 等<sup>[17]</sup>报道了 2001 年我国西北地区沙尘暴监测结果,其中 Ca 占 6%. Hseung

等<sup>[32]</sup>曾报道中国沙漠和黄土富含钙,因此沙尘暴中的高浓度钙可能说明Ca元素不仅来自沙漠源头,同时来自干旱或半干旱地区的表层土或二者在沙尘暴传输途中的混合.在常日非沙尘暴时,此三元素应来自外地入侵沙尘与本地扬尘的混合.Cr在常日气溶胶中的较高富集系数说明有较多部分来自于本地污染源.

(3) Ni, Zn, Cu三元素在非沙尘暴TSP和PM<sub>2.5</sub>的富集系数分别高达21.0, 16.8, 14.4和37.8, 58.8, 27.7,而在沙尘暴时皆为2~3左右,沙尘暴期间这三元素的含量在TSP和PM<sub>2.5</sub>中均接近土壤中的含量(多伦:0.0095%, 0.0038%, 0.00063%;丰宁:0.0055%, 0.0041%, 0.00042%),而在非沙尘暴期间它们的含量要比土壤中的含量高近10倍,所有的这些数据表明此三元素在常日非沙尘暴时主要来自于本地污染源,而在沙尘暴时则主要来自外地入侵沙尘.Ni, Cu, Zn在沙尘暴中的浓度比平日高出3.42, 2.93, 2.15倍,应归于沙尘暴入侵气团和本地原有携带污染物的气团交替前后的叠加<sup>[33]</sup>,或有少量来自沿途与污染物沙尘的混合.

(4) Pb, As, Cd, S四元素在非沙尘暴TSP和PM<sub>2.5</sub>中的富集系数分别高达45.3, 123.9, 292.6, 54.9和116.4, 262.1, 647.1, 152.0,沙尘暴期间虽然有所降低但仍分别高达10.7, 40.2, 43.7, 19.8和12.7, 29.6, 43.5, 28.4.沙尘暴TSP和PM<sub>2.5</sub>中这些元素的含量分别略高于和显著高于土壤中的含量;非沙尘暴期间,它们均远远高于土壤中的含量.这说明了Pb, As, Cd, S四元素是北京气溶胶中的主要污染元素,常日时主要来自于本地污染源.沙尘暴中Pb, As, Cd, S的浓度比平日分别高出2.03, 6.92, 3.51, 8.58倍,仅仅由于沙尘暴入侵气团和本地原有携带污染物气团交替前后的叠加,不可能仍有如此高的富集系数.这些污染物,尤其是S,其在沙尘暴TSP和PM<sub>2.5</sub>中的含量分别为0.46%和0.96%,高出土壤S含量(多伦:0.017%;丰宁:0.0093%)27~50和54~99倍,因此最大的可能是这些污染物相当部分来自于沙尘暴长距离传输途中矿物气溶胶与沿途污染源排放的污染气溶胶的混合.沙尘暴颗粒物中这些污染元素的富集系数在PM<sub>2.5</sub>中远大于TSP,佐证了沙尘暴中的大量细颗粒物在传输途中易于富集污染物.

## 2.5 矿物气溶胶与污染物气溶胶的相互作用

图3显示了TSP和PM<sub>2.5</sub>中主要污染元素(Zn,

Pb, Cu, Cd)和主要污染物离子( $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ )在沙尘暴期间及其前后的日均浓度变化.沙尘暴带来的矿物气溶胶中的主要地壳源元素在沙尘暴过后的多天内并无明显变化(见图1),而上述污染源元素和污染物离子则在沙尘暴过后逐渐升高,并在3月25日达最大值.表4列出了沙尘暴期间及其前后各天的日均浓度及各天PM<sub>2.5</sub>占TSP的百分比.数据明确显示了污染物最大值的3月25日正是沙尘暴过后PM<sub>2.5</sub>占TSP的百分比的最大值,高达34.2%,是其前两天(23, 24日)的1~2倍多,而25日各污染物的浓度也高于前两天两倍以上.细颗粒物量是污染物积聚多少的重要因素之一.沙尘暴带来大量的矿物气溶胶细颗粒物,部分沉降后再扬尘,部分或仍游移弥漫于城市大气中,提供了积聚(经由吸附、表面络合、自由基光化学反应等复相反应)污染物的极好场所.沙尘暴过后污染物浓度普遍增加提供了矿物气溶胶对积聚污染物气溶胶的作用的现场监测证据.

## 2.6 气溶胶中的二价铁(Fe(II))

在这次特大沙尘暴期间收集的气溶胶中再次检测到较高浓度的Fe(II).在特大沙尘暴当日的两个气溶胶样品中,Fe(II)的绝对量分别高达 $2.45 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ 和 $0.65 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ ,占总铁量的5.3%和1.3%.在2000年沙尘暴的气溶胶中,我们曾检测到 $1.8\sim 4.3 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ ,占1.4~2.6%<sup>[23]</sup>.值得注意的是此次沙尘暴期间及前后北京气溶胶中的Fe(II)和 $\text{SO}_4^{2-}$ 离子浓度呈现了较好的正相关(图4).Fe(II)很可能是沙尘中的Fe(III)被大气中包括低价硫在内的各种还原剂所还原的产物,而低价硫被氧化为硫酸盐<sup>[34]</sup>.气溶胶从亚洲大陆,途经北京最后到达北太平洋,其中的Fe(II)在不断增加.气溶胶中的Fe(II)还原生成可为海洋表层生物吸收的Fe(II).亚洲沙尘暴提供对中国沿海以至北太平洋浮游生物所必须的Fe(II).海洋表层的浮游生物随二价铁的增加而增加,导致其排放物二甲基硫(DMS)的增加.DMS的增加又导致海洋大气中S(LV)及硫酸盐气溶胶的增加,从而又导致生物必需的二价铁的增加.如此反复循环不已.硫酸盐气溶胶的大量增加因其对太阳辐射的负强迫将对全球产生降温效应.特大沙尘暴气溶胶中Fe(II)的发现及其与 $\text{SO}_4^{2-}$ 离子浓度的正相关,再次提供了大气海洋物质交换中的铁硫耦合反馈机制的现场证据.大气和海洋中的这一铁硫循环耦合反馈机制可能直接影响了全球气候变化.

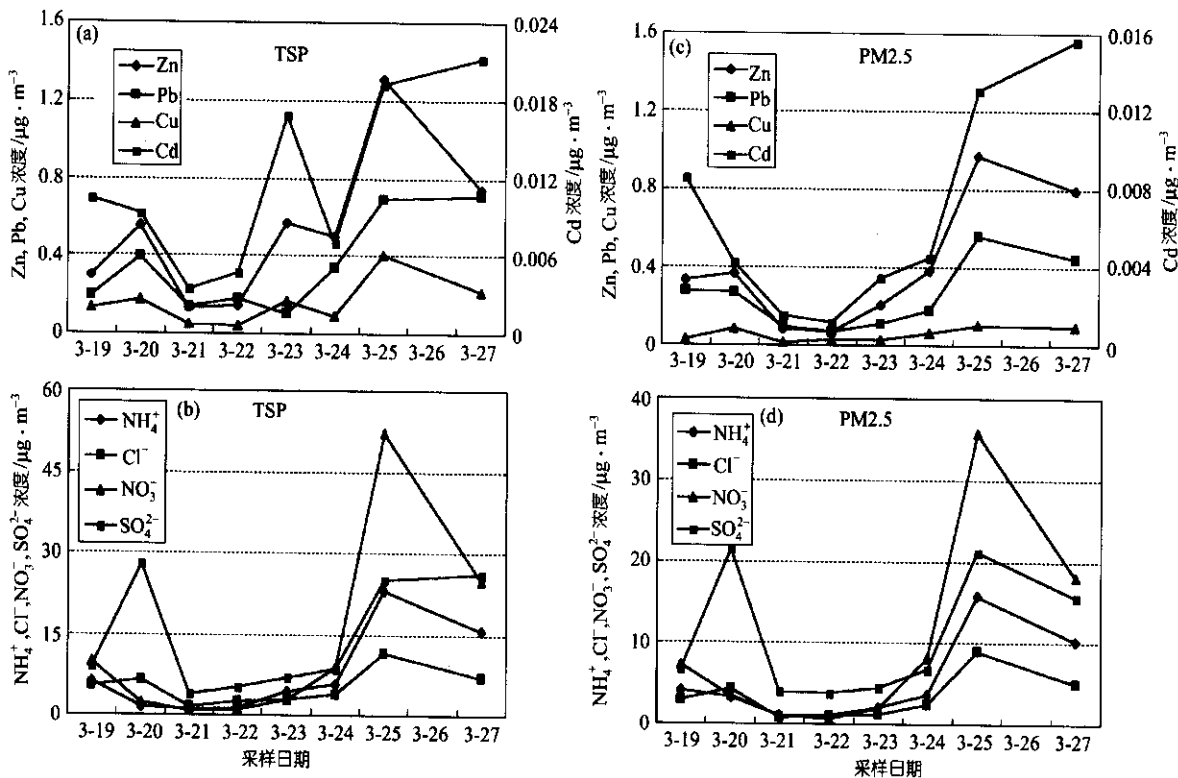


图 3

(a), (c) 为 TSP 和 PM<sub>2.5</sub> 中主要污染元素在沙尘暴期间及其前后的日均浓度; (b), (d) 为主要污染物离子在沙尘暴期间及其前后的日均浓度

表 4 沙尘暴期间及其前后各天的日均浓度及每天 PM<sub>2.5</sub> 占 TSP 的百分比

日期	TSP/ $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$	PM <sub>2.5</sub> / $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$	PM <sub>2.5</sub> /TSP(%)
3-19	305.5	119.0	39.0
3-20	4559.0	1393.0	30.6
3-21	759.4	213.4	28.1
3-22	465.7	137.5	29.5
3-23	900.9	121.2	13.5
3-24	635.7	127.1	20.0
3-25	655.2	224.3	34.2
3-27	565.0	151.8	26.9

### 3 结论

(1) 2002 年 3 月北京发生了有历史记录以来最大的沙尘暴. 总颗粒物浓度高达  $10.9 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ , 主要地壳源元素 Ca, Al, Fe, Na, Mg, Ti 等高达平日的 30~58 倍. 沙尘暴中的高浓度钙说明了沙尘暴不仅来自沙漠源头, 同时来自传输途中与干旱或半干旱地区的表层土的混合.

(2) 沙尘暴又是污染暴. 污染元素 Zn, Cu, Pb, As, Cd, S 比平时高出几倍至近十倍. 其中 As, S, Cd, Pb 在 PM<sub>2.5</sub> 中富集系数分别高达 29.6, 28.4, 43.5, 12.7, 这些污染物部分来自于沙尘暴长距离传输过程中矿

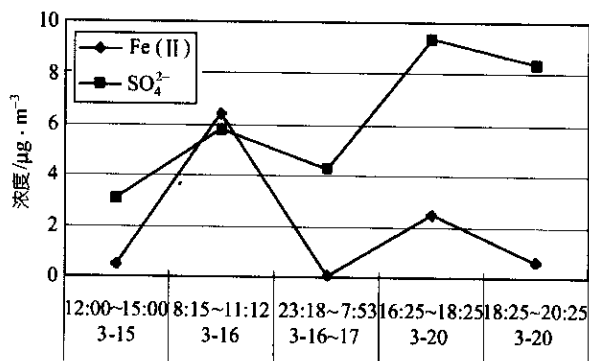


图 4 沙尘暴期间及常日北京气溶胶中的 Fe(II) 和  $\text{SO}_4^{2-}$  离子浓度

物气溶胶与沿途污染源排放的污染气溶胶的混合. 污染物增加的另一原因是沙尘暴入侵气团与北京当地污染气团之间的交汇叠加, 同时大量增加的细粒子也有利于污染物的积聚.

(3) 沙尘暴中 PM<sub>2.5</sub> 细粒子占 TSP 的 30% 左右, 污染物在 PM<sub>2.5</sub> 细粒子中的浓度占 TSP 总浓度的 45%~69%. 各种污染物在沙尘暴过后普遍增加, 再次证明沙尘暴带来的大量矿物气溶胶和细粒子有利

于污染物的转化和积聚。

(4) 此次特大沙尘暴中再次检测出高浓度  $\text{Fe}(\text{II})$ , 为大气和海洋体系中的铁硫耦合反馈机制提供了新证据。污染物组分的成倍增加和  $\text{Fe}(\text{II})$  的增加, 都说明了沙尘暴是影响全球气候和环境变化的重要因素。

致谢 感谢北京师范大学分析测试中心赵承易帮助分析元素数据, 北京师范大学大气环境研究中心王瑛等提供离子数据。本工作为国家自然科学基金重点项目(批准号: 30230310, 20077004)和北京市自然科学基金重点项目(批准号: 8991002)。大气边界层物理和大气化学国家重点实验室(LAPC)和 Swedish International Development Cooperation Agency (SIDA) 予以部分资助。

### 参 考 文 献

- 庄国顺. 沧海桑田... 中国的沙尘暴... 气溶胶与全球生物地球化学循环. 科学中国人, 2003, 6: 38-42
- Prospero J M, Lamb P J. African droughts and dust transport to the Caribbean: climate change implications. *Science*, 2003, 302: 1024-1027
- Riley J P, Chester R, Duce R A. *Chemical Oceanography, Vol. 10: SEAREX: The Sea/Air Exchange Program*. New York: Academic Press, 1989. 404
- Arimoto R, Duce R A, Savoie D L, et al. Trace elements in aerosol particles from Bermuda and Barbados: concentrations, sources and relationships to aerosol sulfate. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 1992, 14(1-4): 439-457
- Uematsu M, Duce R A, Prospero J M, et al. Transport of mineral aerosol from Asia over the North Pacific Ocean. *Journal of Geophysical Research*, 1983, 88: 5343-5352
- Blank M, Leinen M, Prospero J M. Major Asian aeolian inputs indicated by the mineralogy of aerosols and sediments in the western North Pacific. *Nature*, 1985, 314: 84-86
- Reggie R. China's dust storms raise fears of impending catastrophe. *National Geographic News, USA*, 2001, 1
- Zhang X Y, Arimoto R, An Z S. Dust emission from Chinese desert sources linked to variations in atmospheric circulation. *Journal of Geophysical Research*, 1997, 102: 28041-28047
- Andreae M O. Climate effects of changing atmospheric aerosol levels. In: Henderson-Sellers A ed. *World Survey of Climatology, Future Climates of the World*. Amsterdam: Elsevier, 1995. 341-392
- Duce R A. Sources, distributions and fluxes of mineral aerosols and their relationship to climate. In: Heintzenberg J ed. *Aerosol Forcing of Climate*. New York: John Wiley & Sons Ltd, 1995. 43-72
- Martin J H. Testing the iron hypothesis in ecosystems of the equatorial Pacific Ocean. *Nature*, 1994, 371: 123-129
- Zhuang G S, Duce R A, Kester D R. The dissolution of atmospheric iron in surface seawater of the open ocean. *Journal of Geophysical Research [Ocean]*, 1990, 95(C9): 16207-16216
- Zhuang G S, Yi Z, Duce R A, et al. Link between iron and sulfur cycles suggested by detection of iron (II) in remote marine aerosols. *Nature*, 1992, 355(6360): 537-539
- 庄国顺, 郭敬华, 袁蕙, 等. 大气海洋物质交换中的铁硫耦合机制. *科学通报*, 2003, 48(4): 313-319
- Goudie A S, Middleton N J. Saharan dust storms: nature and consequences. *Earth-Science Reviews*, 2001, 56(1-4): 179-204
- 刘毅, 周明煜. 北京及近中国海春季沙尘气溶胶浓度变化规律的研究. *环境科学学报*, 1999, 19(6): 642-647
- Zhang X Y, Gong S L, Shen Z X, et al. Characterization of soil dust aerosol in China and its transport and distribution during 2001 ACE-Asia: 1. Network observations. *Journal of Geophysical Research [Atmos]*, 2003, 108(D9): ACH 3/1-ACH 3/13
- Zhang X Y, Gong S L, Arimoto R, et al. Characterization and temporal variation of asian dust aerosol from a site in the northern Chinese deserts. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 2003, 44(3): 241-257
- Fang M, Zheng M, Wang F, et al. The long-range transport of aerosols from northern China to Hong Kong... a multi-technique study. *Atmospheric Environment*, 1999, 33(11): 1803-1817
- Liu C L, Zhang J, Shen Z B. Spatial and temporal variability of trace metals in aerosol from the desert region of China and the Yellow Sea. *Journal of Geophysical Research [Atmos]*, 2002, 107(D14): ACH 17/1-ACH 17/17
- Tsuang B J, Lee C T, Cheng M T, et al. Quantification on the source/receptor relationship of primary pollutants and secondary aerosols by a Gaussian plume trajectory model: Part II-Asian dust-storm periods. *Atmospheric Environment*, 2003, 37(28): 4007-4017
- Uematsu M, Yoshikawa A, Muraki H. Transport of mineral and anthropogenic aerosols during a Kosa event over East Asia. *Journal of Geophysical Research [Atmos]*, 2002, 107(D7 & D8): AAC 3/1-AAC 3/7
- 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. *科学通报*, 2001, 46(3): 191-196
- 周秀骥, 徐祥德, 颜鹏, 等. 2000年春季沙尘暴动力学特征. *中国科学, D辑*, 2002, 32(4): 327-334
- 张仁健, 王明星, 浦一芬, 等. 2000年春季北京特大沙尘暴物理化学特性分析. *气候与环境研究*, 2000, 5(3): 259-266
- 王玮, 岳欣, 刘红杰, 等. 北京市春季沙尘暴天气大气气溶胶污染特征研究. *环境科学学报*, 2002, 22(4): 494-498
- 袁蕙, 王瑛, 庄国顺. 气溶胶无机... 有机酸阴离子和MSA同时分析的离子色谱法. *分析测试学报*, 2003, 6: 12-16
- Yi Z, Zhuang G, Brown P R, et al. High-performance liquid chromatographic method for the determination of ultratrace amounts of iron (II) in aerosols, rainwater, and seawater. *Anal Chem*, 1992, 64(22): 2826-2830
- Arimoto R, Duce R A, Savoie D L, et al. Relationships among aerosol constituents from Asia and the North Pacific Ocean during PEM-West A. *Journal of Geophysical Research*, 1996, 101(D1): 2011-2023
- Gao Y, Arimoto R, Duce R A, et al. Input of Atmospheric trace elements and mineral matter to the Yellow Sea during the spring of a low-dust year. *Journal of Geophysical Research*, 1992, 97(D4): 3767-3777
- Talor S R, McLennan S M. *The Continental Crust: Its Composition and Evolution*. New York: Oxford, 1985
- Hseung Y, Jackson K L. Mineral composition of the clay fraction of some main soil groups of China. *Soil Sci Soc Am Proc*, 1952, 16: 97-110
- Guo J H, Rahn K A, Zhuang G S. A mechanism for the increase of pollution elements in dust storms in Beijing. *Atmospheric Environment*, 2004, 38(6): 855-862
- Zhuang G, Yi Z, Duce R A, et al. Chemistry of iron in marine aerosols. *Global Biogeochem Cycles*, 1992, 6(2): 161-173

(2003-09-09 收稿, 2004-01-12 收修改稿)