

文章编号:1672-9250(2005)01-0001-05

中国天山过去 43 年大气环境变化: 来自冰芯草酸根记录的证据

李心清^{1,2}, 秦大河², 蒋倩¹, 江伟¹, 焦克勤²

(1. 中国科学院地球化学研究所环境地球化学国家重点实验室, 贵州 贵阳 550002;

2. 中国科学院寒区旱区环境与工程研究所冰芯与寒区环境研究室, 甘肃 兰州 730000)

摘要:中、低纬度地区山地冰川有机酸记录的研究是目前国际冰芯地球化学研究的前沿之一。中国天山乌鲁木齐河源一号冰川为一中纬度山地冰川。对其冰芯的草酸根含量的分析显示,其冰芯所记录的过去 43 年草酸根变化的总体特征是在一个背景值基础上存在着含量的突变峰值。草酸根的背景值含量在 1 ng/g 左右,在部分冰芯段,其含量甚至低于测试分析的检测限;而大多数草酸根峰值的含量都达到或超过了 10 ng/g。草酸根的平均含量为 3.6 ± 9.2 ng/g ($\bar{x} \pm 1\sigma$, $N=534$),其中 70% 以上由峰值构成。50 年代后期是草酸根的一个低值期,平均含量略高于本底值;至 60—70 年代达到最高值,平均含量为 5.0 ng/g;80 年代草酸根平均含量又下降到接近 50 年代后期的水平;至 90 年代回落到本底值附近。草酸根的主要来源是人类活动对大气所造成的污染。其过去 43 年平均含量的变化大致与中国西部工业和环境保护事业的发展历程相一致,是西部区域大气污染变化的一种反应。

关键词:草酸;冰川;冰芯;大气污染;天山**中图分类号:**X142 **文献标识码:**A

草酸根, $(\text{COO})_2^{2-}$, 是主要的双羧酸类有机酸根^[1,2]。虽然总体上含量不高,但它广泛地存在于大气对流层中,被认为是一种重要的云凝结核^[2]。草酸根主要以气溶胶颗粒形态存于大气中,雾滴中水溶相和气态方式仅占很少一部分^[3-9]。大气中草酸根的来源包括直接来源和间接来源两种。直接来源有森林大火、机动车辆燃油的尾气排放和土壤的释放等^[2,5,10-13]。此类来源直接向大气中释放草酸根。间接来源是指由不饱和碳氢化合物经过大气化学反应而生成草酸根。人类生产和生活过程是释放这些不饱和化合物的一个重要途径^[14-17],生物生长过程中的释放是其另一重要来源^[18-19]。最新研究发现,火山喷发也可能是草酸根的一个潜在来源^[4]。尽管目前已知了上述几种来源,但各来源对大气中草酸根含量的贡献大小还是一个有待解决的问题。

大气中草酸根含量变化历史的研究有助于对其

来源乃至其生物地球化学循环的认识,也是重建过去环境变化的一条途径。由于低温环境有助于抑制微生物对草酸根的分解,因此冰川或冰盖是目前所知记录草酸根含量变化特征的最理想的载体。然而这方面的研究却不足,有限的几例研究也仅限于极地冰盖^[12-13,20-21],涉及中低纬度冰川草酸根记录的研究则很少^[22]。然而这一地区山地冰川所记录的草酸根浓度及其分辨率都高于极地地区^[23]。由于这一原因,最近两年来,中低纬度地区山地冰川冰芯有机酸记录的研究倍受关注。如由欧洲各国联合资助,并于 1998 年开始实施的 ALPCLIM 研究计划中,草酸根记录的研究就是一项重要的内容。

中国天山乌鲁木齐河源一号冰川为一中纬度山地冰川,通过对该冰川冰芯中化学参数的分析,我们获取了过去 43 年的草酸根记录。本文将对该记录及其所揭示的天山地区过去 43 年大气污染变化特征进行报导。

1 一号冰川及冰芯样品

一号冰川位于欧亚大陆腹地($43^{\circ}06'N$, $86^{\circ}49'E$)、我国新疆天山乌鲁木齐河源。该冰川分东西

收稿日期:2004-07-26;修回日期:2004-11-09

基金项目:国家自然科学基金资助项目(40073035)

第一作者简介:李心清(1965—),男,研究员,从事环境地球化学研究。Email: lee@mail.gyig.ac.cn

两支(图1)。东支海拔4050 m处的年降水量约为645.8 mm水当量^[24-25]。降水主要发生在每年的5—9月份,其降水量约占全年总降水量的88%左右^[24,26,27]。5—9月份实际上也是全年降水频次最高的时期。冰川东北方向直线距离约105 km处坐着新疆首府乌鲁木齐市。顺河谷而下约50 km处是后峡镇,自1958年以来先后在此建有钢铁厂和水泥厂等。适宜的天气条件可把这些城镇的大气污染物携带到一号冰川上空。

本项研究的冰芯于1998年10月钻取于一号冰川东支海拔4040 m处。冰芯长14.08 m,主要由附加冰构成,少量渗浸冻结冰和尘埃层。在冰芯上部1.38—3.86 m之间有一条近于垂直的裂隙。在其两侧2—3 cm范围内,垂直裂隙面有拉长状气泡,表明后期改造作用影响到了裂隙两侧的一定范围。

采用 $\delta^{18}\text{O}$ 、 β -活化度、丙酮酸和电导率曲线等对冰芯的综合定年显示,该冰芯的时间跨度为从1955年至1998年,共历时43年。冰芯定年结果误差为 ± 1 年^[28]。

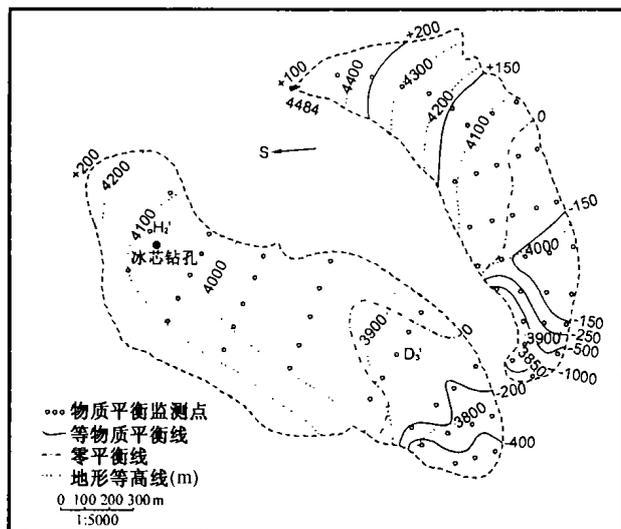


图1 天山乌鲁木齐河源一号冰川形状和冰芯钻取地点
Fig. 1. Glacier 1 at the Urumqi River head, its location, and shape, as well as the ice core drilling site (dot in the east branch of the glacier).

2 样品分析方法

冰芯样品中的所有阴离子测试在中国科学院寒区旱区环境与工程研究所冰芯与寒区环境研究室用DX-300离子色谱完成。分离柱为AS4A-SC,抑制

器为ASRS-II。淋洗液为 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 溶液。采用化学抑制方式,再生液为25 mmol/L H_2SO_4 。2 mL 溶水样品经ATC阴离子富集柱的预富集,用梯度淋洗的方式可在14 min内分离检测出所有的阴离子。整个分析过程用AccuIonTM的标准样品IC-OXALIX-1标定的相对分析误差为4%。详细的分析方法和过程请参考李心清等^[29]。

3 结果及讨论

3.1 草酸根的含量变化特征

图2是冰芯中草酸根分析数据的6点移动平均结果。该图显示草酸根在过去43年的总体特征是在一个背景值基础上存在含量的突增现象。这一特征非常类似于格陵兰冰芯中的草酸根记录^[12-13],但是含量差别较大^[23]。草酸根的背景值含量在1 ng/g左右,在部分冰芯段(如1993—1998年),其含量甚至低于本项研究测试分析方法的检测限。草酸根含量的剧增多数都达到或超过了10 ng/g。依据冰芯的定年,从右向左,以时间的由老到新,几个较强的峰值对应的年份分别是1962,1966,1970,1973,1978,1979,1985和1987年。在冰芯的200—350 cm之间具有一高大峰值,该峰值对应冰芯上部的裂隙,是表层雪冰融水沿裂隙下渗再冻结的结果。表层雪冰融水中相对富集阴离子组分,故而形成草酸根的峰值^[30]。分析表明,在此冰芯段与草酸根同时形成峰值的阴离子还有 NO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^- , Br^- 和 PO_4^{3-} 等^[30]。若不计裂隙的后期改造作用所形成的高峰值含量,则草酸根在整个冰芯中的平均含量为 3.6 ± 9.2 ng/g ($\bar{x} \pm 1\sigma$, $N=534$)。因此,就含量而论,草酸根的峰值在整个冰芯中占有很大的比重(70%以上)。草酸根峰值的另一特征是峰形陡峭,使整个峰形局限于一年之内。如前所述,一号冰川的降水量和降水频次的高峰期是夏季,其它三个季节的降水量和降水频次都较低,尤以冬季为最低。而草酸根在低降水量和低频次的降水事件中的含量常常远高于具高降水量和高频次的降水。这一现象已在世界其它地区年降水事件草酸根含量的对比研究中得到了证实^[9]。在夏季,较高的降水量和较高的降水频次对大气中化学组分的淋滤作用也相应地较强,从而使大气保持较低的草酸根浓度,因此单个降水事件中的草酸根浓度就较低。相反,由于冬季

的淋滤作用较弱, 故尔单个降水事件中的草酸根浓度就较高。从已有的对比研究来看, 上述机制所造成的降水事件中草酸根含量的差别可达 10—20 倍^[9]。据此, 我们推断一号冰川冰芯记录中的草酸根峰值应是冬季降水的结果。整个冰芯中的草酸根峰值无论大小总共不超过 20 个, 由此可见, 在过去 43 年中, 多数冬季并没有在一号冰川中留下显著的草酸根记录, 这一现象与该地区冬季降水稀少的事实是一致的。

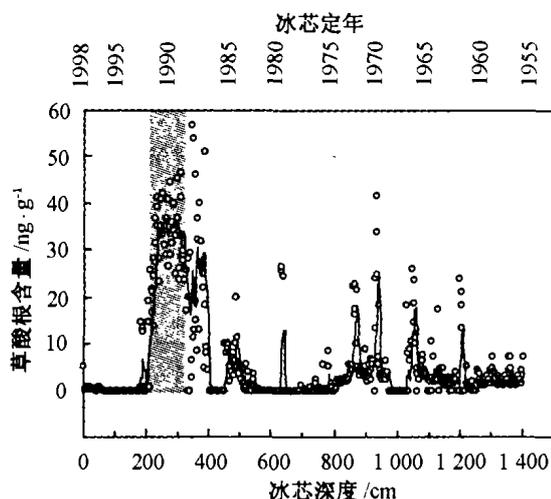


图 2 一号冰川冰芯所记录的去 43 年草酸根含量 6 点移动平均曲线

Fig. 2. Concentration and 6-point running mean of oxalate in the past 43 years recorded in the ice core of Glacier

1. The shaded depth designates the cracked core section.

(注: 其中 200—350 cm 之间阴影所示的峰值源于冰层裂隙的后期改造作用。)

3.2 草酸根的来源分析

草酸根的来源目前虽已知有若干种, 但从过去几十年中多数冬季都没有在一号冰川冰芯记录中留下明显的草酸根峰值的现象来看, 一号冰川地区草酸根的主要来源可能一直比较单一, 故尔它只有在适宜的大气环境条件下才能留下显著的记录。格陵兰冰芯中的草酸根峰值被认为是北半球森林大火事件的记录^[12,13], 而一号冰川冰芯记录中的草酸根峰值不可能是同一原因所致。在过去 40 多年中, 中国西部对应于冰芯中草酸根峰值的年份并没有发现强度足以影响周边地区大气环境的森林大火。而远距离的北半球森林大火也不可能是造成如此高含量峰值的主要原因。过去 200 年中, 北半球森林大火在格陵兰冰芯中所造成的草酸根峰值多数都在 5 ng/g 以下, 极少有超过 10 ng/g 者。一号冰川地处中

国西部, 周边环境主要为沙漠和戈壁, 植被覆盖面积很小, 再加上草酸根的峰值主要发生在植物的非生长季节, 因此, 植被的释放(也包括土壤的释放)也不可能是草酸根峰值的主要来源。草酸根峰值的主要来源应是人类活动对大气所造成的污染, 即直接或间接地来自人类生产和生活的大气污染物释放。从污染途径上看, 天山南北气旋和反气旋性的环流系统^[31]为天山南北盆地边缘工业城市(如乌鲁木齐市)的大气污染物传输到一号冰川上空提供了条件; 乌鲁木齐河谷中盛行的谷风^[27]可把河谷中城镇(如后峡镇)工业生产和生活所释放的近距离大气污染物直接携带到一号冰川。从冰芯中草酸根平均含量变化的时间序列上看, 其过去 43 年的总体特征也与我国西部地区经济和社会的发展存在一定的联系。50 年代后期, 草酸根含量稍高于本底值, 平均值为 2.5 ng/g。至 60—70 年代, 平均含量攀升至 5.0 ng/g。这一过程对应上述地区的经济和社会发展时期; 80 年代平均含量有所下降, 为 3.0 ng/g, 接近 50 年代后期的水平; 至 90 年代下降到本底值附近。虽然 20 年里西部地区经济和社会高速发展, 但同时人们的环境保护意识也在增强, 并开始实施严格的环境保护政策。前已述及, 草酸根主要以大气颗粒吸附物的方式存在和传输于大气中, 因此相关地区工业生产的大气烟尘排放量及其控制数据可从一个侧面指示 80 年代以来草酸根记录降低的原因。表 1 是已公布的乌鲁木齐市 1985—1990 年逐年工业生产烟尘排放控制和治理区面积及大气降尘实测数据。从表中可以看出, 虽然“七五”期间, 随着乌鲁木齐市城市建设和工业生产的发展, “以煤为主的能源消耗量逐年增加”^[32], 但随着治理面积的扩大和治理速度的加快, 实际大气降尘量没有增加, 反而呈现出降低的态势。由此可见, 80 年代和 90 年代草酸根含量的降低可能是区域环境保护结果的反应。

表 1 乌鲁木齐市 1987—1990 年工业生产烟尘控制区建设面积占全市建成区总面积之比和大气降尘实测结果^[32]

Table 1. Annual dust fall (mg/m^3) and percentage of areas with dust emission controlling facilities in the total urban area during 1985—1990 in Urumqi, the capital city of Xinjiang Uygur Autonomous Region

年 份	1985	1986	1987	1988	1989	1990
烟尘控制区面积比/%	—	—	1.47	12.24	28.49	56.24
大气降尘量实测值/ $\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$	46.52	31.17	18.27	23.35	24.72	25.78

4 结论

天山乌鲁木齐河源一号冰川冰芯所记录的过去43年草酸根的总体特征是在一个背景值基础上存在着草酸根含量的峰值。背景含量在1 ng/g左右,其中部分冰芯段中背景含量在测试分析的检测限以下。而大多数峰值都达到或超过10 ng/g,草酸根平均含量为 3.6 ± 9.2 ng/g ($\bar{x} \pm 1\sigma$, $N=534$),其中峰值含量占70%以上。从平均含量变化的时间

序列上看,50年代后期是草酸根的一个低值期,平均含量略高于本底值;至60和70年代达到最高值,其平均含量约是50年代后期的两倍;80年代草酸根平均含量又下降到接近50年代后期的水平;至90年代下降到本底值附近。草酸根的主要来源是人类活动对大气所造成的污染。其过去43年平均含量的变化大致与中国西部工业和环境保护事业的发展历程相一致,是西部区域大气污染变化的一种反应。

参 考 文 献

- [1] Kawamura K, Ikushima K. Seasonal changes in the distribution of dicarboxylic acids in the urban atmosphere [J]. *Environ Sci Technol*, 1993, 27: 2 227— 2 235
- [2] Kawamura K, Usukura K. Distribution of low weight dicarboxylic acids in the North Pacific aerosol samples [J]. *J Oceanogr*, 1993, 49: 271— 283
- [3] Andreae M O, Browell E V, Garstang M, et al. Biomass-burning emissions and associated haze layers over amazonia [J]. *J Geophys Res*, 1988, 93(D2): 1 509— 1 527
- [4] Baboukas E D, Kanakidou M, Mihalopoulos N. Carboxylic acids in gas and particulate phase above the Atlantic Ocean [J]. *J Geophys Res*, 2000, 105(D11): 1 445 9— 1 447 1
- [5] Kawamura K, Kaplan I R. Motor exaustion emissions as primary source for dicarboxylic acids in Los Angles ambient air [J]. *Environ Sci Technol*, 1987, 21: 105— 110
- [6] Ludwig J, Klemm O. Organic acids in different size classes of atmospheric particulate material [J]. 1988, 40(B), 340— 347
- [7] Matsumoto K, Nagao I, Tanaka H, et al. Seasonal characteristics of organic and inorganic species and their size distributions in atmospheric aerosols over the northwest Pacific Ocean [J]. *Atmos Environ*, 1998, 32(11): 1 931— 1 946
- [8] Norton R B, Roberts J M, Huebert B J. Tropospheric oxalate [J]. *Geophys Res Lett*, 1983, 10(7): 517— 520
- [9] Sempere R, Kawamura K. Comparative distributions of dicarboxylic acids and related polar compounds in snow, rain and aerosols from urban atmosphere [J]. *Atmos Environ*, 1994, 28(3): 449— 459
- [10] Grosjean D. Organic acids in southern California air: Ambient concentrations, mobile source emissions, in situ formation and removal processes [J]. *Environ Sci Technol*, 1989, 23: 1 506— 1 514
- [11] Lefer B L, Talbot R W, Harriss R C, et al. Enhancement of acidic gases in biomass burning impacted air masses over Canada [J]. *J Geophys Res*, 1994, 99(D1): 1 721— 17 37
- [12] Legrand M, De Angelis M. Light carboxylic acids in Greenland ice: A record of past forest fires and vegetation emissions from the boreal zone [J]. *J Geophys Res*, 1996, 101(D2): 4 129— 4 145
- [13] Legrand M, De Angelis M. Origins and variations of light carboxylic acids in polar precipitation [J]. *J Geophys Res*, 1995, 100(D1): 1 445— 1 462
- [14] Grosjean D, Friedlander S K. Formation of organic aerosols from cyclic olefins and diolefins [J]. *Adv Environ Sci Technol*, 1980, 9: 435— 473
- [15] Grosjean D, Van Cauwenberghe K, Schmid J P, et al. Identification of C3—C10 aliphatic dicarboxylic acids in air-borne particulate matter [J]. *Environ Sci Technol*, 1978, 12: 313— 317
- [16] Hatakeyama S, Ohno M, Weng J, et al. Mechanism for the formation of gaseous and particulate products from ozone—cycloalkene reactions in air [J]. *Environ Sci Technol*, 1987, 21: 52— 57
- [17] Hatakeyama S, Tanonaka T, Weng J, et al. Ozone-cyclohexene reaction in air: Quantitative analysis of particulate products and the reaction mechanism [J]. *Environ Sci Technol*, 1985, 19: 935—942

- [18] Kawamura K, Gagosian R B. Implication of ω -oxocarboxylic acids in the remote marine atmosphere for photo-oxidation of unsaturated fatty acids[J]. *Nature*, 1987, 325: 330—332
- [19] Yokouchi Y, Ambe Y. Characterization of polar organics in airborne particulate matter [J]. *Atmos Environ*, 1986, 20: 1727—1734
- [20] Kawamura K, Yasui O. Organic acids and aldehydes in the ice samples from Site-J, Greenland[J]. *Bull Glacier Res*, 1991, 9: 59—63
- [21] Legrand M, De Angelis M, Staffelbach T, et al. Large perturbations of ammonium and organic acids content in the Summit—Greenland ice core. Fingerprint from forest fires? [J]. *Geophys Res Lett*, 1992, 19(5): 473—475
- [22] 康世昌,秦大河,Mayewski P,等. 珠穆朗玛峰地区近200年冰芯草酸根记录及其环境意义[J]. *中国环境科学*, 2000, 20(3): 203—206
- [23] 李心清,秦大河,周会. 天山乌鲁木齐河源一号冰川冰芯中生物有机酸记录及其与南北极地区的差异[J]. *科学通报*, 2000, 45(13): 1419—1423
- [24] 王德辉,张丕远. 天山乌鲁木齐河谷气候特征[J]. *冰川冻土*, 1985, 7(3): 239—247
- [25] 杨大庆,姜彤,张寅生,等. 天山乌鲁木齐河源降水观测误差分析及其改正[J]. *冰川冻土*, 1988, 10(4): 384—399
- [26] 杨大庆,康尔泗,Blumer F. 天山乌鲁木齐河源高山区的降水特征[J]. *冰川冻土*, 1992, 14(3): 258—265
- [27] 张寅生,康尔泗,刘潮海. 天山乌鲁木齐河流域山区气候特征分析[J]. *冰川冻土*, 1994, 16(4): 333—341
- [28] Lee X, Qin D, Jiang G, et al. Atmospheric pollution to remote area of Tianshan Mountain: ice core record [J]. *J Geophys Res*, 2003, 108(D14): 4406—4416
- [29] 李心清,秦大河,周会. 雪冰中生物有机酸的测试分析方法研究[J]. *冰川冻土*, 2001, 23(1): 85—91
- [30] Lee X, Qin D, Hou Sh, et al. Changes in chemical and isotopic properties near infiltrated cracks in an ice core from ürümqi glacier No. 1, Tien Shan, China [J]. *Ann Glaciol*, 2002, 35, 162—166
- [31] 李江风. 新疆气候[J]. 北京: 气象出版社, 1991: 5—730
- [32] 中国环境年鉴编辑委员会. 中国环境年鉴[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1991: 429

CHANGES IN ATMOSPHERIC CHEMISTRY AS REVEALED BY OXALATE RECORD IN THE ICE CORE OF GLACIER 1, TIANSHAN, CHINA

LI Xin-qing(Lee, Xin-qing)^{1,2}, QIN Da-he², JIANG Qian¹, JIANG Wei¹, JIAO Ke-qin²

(1. State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, CAS, Guiyang 550002, China;

(2. Laboratory of Ice Core and Cold Region's Environment, Institute of Cold and Arid Region's Environmental and Engineering Research, CAS, Lanzhou 730000, China)

Abstract

Records of organic acids in the mid-and low-latitude glaciers have attracted the attention of global researchers in recent years. Glacier 1 at the Urumqi River head, Tianshan, China, is located at the mid latitude, the record of oxalate in the past 43 years has been retrieved. Oxalate averages 3.6 ± 9.2 ng/g ($\bar{x} \pm 1\sigma$, N=534), manifesting a background value around 1 ng/g. On the background, there exist abrupt enhancements in some periods while low values even less than the detection limit in some others. With most of the peaks approximately reaching 10 ng/g, the enhancements comprise 70% of the average concentration. Oxalate is merely higher on average than the background value in the late 1950s, then reached up to 5.0 ng/g in the 1960s—1970s. The 1980s witnessed a decrease close to the level in the 1950s, while in the 1990s the value declined to the background. The variation is consistent with the development of regional economy and the environmental protection in the west, the concentration enhancements, therefore, should have resulted mainly from anthropogenic emission to the atmosphere.

Key words: oxalate; glacier; ice core; atmospheric pollution; Tianshan