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

李心清 秦大河 周 会

(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, 兰州 730000. Email: xlee@public.lz.gs.cn)

摘要 天山乌鲁木齐河源一号冰川为一中纬度山谷冰川, 其冰芯中所记录的生物有机酸计有甲酸、乙酸、草酸和丙酮酸, 最近 40 年其平均含量分别为(102.8 ± 147.3), (392.3 ± 390.8), (6.9 ± 14.8) 和(4.2 ± 8.3) ng/g. 甲酸/乙酸平均值为 0.34 ± 0.43. 这些生物有机酸源于乌鲁木齐河源周边城市工业生产和人类生活对大气的污染. 与极地地区相比, 该地区的有机酸远远高于格陵兰和南极洲相应组成的含量, 且未经远距离传输和复杂的大气化学反应.

关键词 有机酸 山地冰川 冰芯 大气污染 格陵兰 南极洲 天山

生物有机酸广泛地存在于大气对流层中, 对地表的生态和环境有重要影响: 如对酸雨的形成, 尤其是远离人类活动地区酸雨的形成[1]和高山地区酸雨的形成[2]有重要影响, 因而也影响由 pH 值控制的若干大气化学反应[3]. 生物有机酸来源与生物界密切相关[4,5], 是研究 C, H, O 和 S 等元素生物地球化学循环的理想的代用指标之一. 雪冰是记录大气中生物有机酸过去信息的良好载体, 对其中有机酸记录的研究是认识过去大气中相应化合物的含量及其变化, 恢复过去区域生态、环境乃至气候变化的一条有效途径[6], 也是雪冰化学研究的前沿课题之一.

从 1987 年 Saigne 等人[6]开始研究南极洲雪冰中甲酸、乙酸和甲烷磺酸记录以来, 雪冰中有机酸记录的研究几乎都集中在两极地区[7~10]. 但是最近两年来, 该方面的研究开始向中低纬度地区的山地冰川转移. 由欧洲各国联合资助执行的 ALPCLIM 研究计划 1998 年 5 月份开始实施, 其中一项重要的内容就是冰芯中生物有机酸记录的研究. 这是因为中低纬度的山地冰川与生物界的关系更为密切, 冰芯中有机酸记录的分辨率可能要远高于极地地区. 天山乌鲁木齐河源一号冰川地处中纬度地区, 是我国观测研究最全面的山地冰川, 对其雪冰中生物有机酸记录的研究可以为认识生物界与环境之间的相互作用提供有利的条件.

1 样品和分析方法

研究样品为采自天山乌鲁木齐河源一号冰川(东支)海拔 4 040 m 处的冰芯, 该冰芯长 14.08 m, 对其 $d^{18}O$, SO_4^{2-}和 NO_3^-含量以及尘埃层等的初步研究显示该冰芯跨越的年代大约为最近 40 年. 在实验室以 2 cm 的间隔对该冰芯进行分样, 为防止污染, 用于有机酸分析的样品取自冰芯的中部, 并置于称量瓶中融化, 融化后的水样立即用 DX-300 离子交换色谱进行有机酸组分的测定. 其中甲酸、乙酸和草酸的测试分析相对标准偏差均小于 4%.

2 一号冰川冰芯中生物有机酸含量、组成及其与南北极地区的差异

662 个冰芯样品的分析结果表明, 一号冰川冰芯中记录的生物有机酸的种类计有甲酸、乙酸、草酸和丙酮酸. 其中乙酸和甲酸含量最高, 平均含量分别为(392.3 ± 390.8)和(102.8 ± 147.3) ng/g ($\bar{x} \pm 1s$, N = 662. 下同), 是主要的有机酸类. 不仅如此, 乙酸的含量还高于硫酸((330.6 ± 388.8) ng/g)、硝酸((180.9 ± 188.6) ng/g)和氯离子((296.9 ± 189.7) ng/g)等无机酸类, 因而它也

是研究地区含量最高的酸类. 草酸和丙酮酸是微量的有机酸类, 平均含量为(6.9 ± 14.8)和(4.2 ± 8.3) ng/g. 有机酸的组成特征显示: 乙酸含量总体上高于甲酸, 甲酸/乙酸比值的平均值为 0.34 ± 0.43.

与格陵兰和南极洲雪冰中有机酸记录相比, 一号冰川中的有机酸记录具有如下两个显著特点: (1) 一号冰川的羧酸类有机酸记录显著高于两极地区(表 1). 乙酸平均含量是格陵兰 1945~1980 年间平均含量的 40 倍, 是南极地区的近 3 000 倍; 甲酸平均含量是格陵兰 1945~1980 年间平均含量的 16 倍, 是南极洲的 129 倍; 草酸含量也高于格陵兰地区. (2) 一号冰川与两极地区相比, 有机酸的组成存在明显差别. 前者甲酸/乙酸小于 1, 即乙酸含量高于甲酸,而格陵兰过去 200 年来的甲酸/乙酸特征与南极洲相同, 都大于 1, 即甲酸含量高于乙酸; 格陵兰和南极洲冰芯中具有甲烷磺酸, 且后者含量高于前者,而一号冰川中不存在甲烷磺酸;

表 1 天山乌鲁木齐河源一号冰川与格陵兰和南极洲冰芯中生物有机酸含量的对比(单位: ng/g)[a)]

冰芯来源	甲酸	乙酸	草酸	甲烷磺酸	丙酮酸
一号冰川(1981~1998 年)	102.8 ± 147.3	392.3 ± 390.8	6.9 ± 14.8	–	4.2 ± 8.3
格陵兰(1945~1980 年)	6.3 ± 2.4	9.8 ± 3.2	–	2.3 ± 1.6[12]	–
格陵兰(1800~1980 年)	9.4 ± 15.5	7.3 ± 7.3	0.4 ± 0.9	2.9 ± 1.9[13]	–
南极洲	0.8 ± 0.4	< 0.15	–	7.3 ± 5.7[14]	–

a) 格陵兰和南极洲羧酸类数据分别来自文献[6]和[11]

丙酮酸在一号冰川记录中的平均含量为(4.2 ± 8.3) ng/g, 但在格陵兰和南极洲却没有此酸的报道. 草酸在一号冰川中的含量记录最高, 其次是格陵兰, 而南极洲地区雪冰中没有草酸的报道.

3 一号冰川与南北极地区生物有机酸含量及其组成差异的原因

一号冰川与南北极地区生物有机酸含量及其组成的差异与这些地区所处的地理位置和环境密切相关.

一号冰川地处欧亚大陆腹地, 东经约 87°, 北纬约 43°, 四周几乎都被沙漠和戈壁包围: 东面有沙漠和戈壁高原, 南面是塔克拉玛干沙漠, 西面有萨雷-伊施科特劳等中亚地区的沙漠, 北面是古尔班通古特沙漠. 乌鲁木齐市位于该冰川东北方向直线距离约 105 km 处, 顺河谷而下约 50 km 的后峡镇自 1958 年以来先后建有钢铁厂和水泥厂等.

天山上空盛行西风, 可把西亚和中亚广大干旱地区的某些环境影响带到天山地区[15]; 而 1 500 m 以下高空气流受地形的影响, 在天山南北形成反气旋性的环流系统[16]. 这些地方性的环流系统可把天山南北盆地边缘工业城市(如乌鲁木齐市)的大气污染物携带到一号冰川上空; 天山的高山与沙漠盆地结合的独特地理环境造就了天山地区盛行的的山谷风系统, 乌鲁木齐河流域后峡口气象观测资料显示, 该地 3~9 月份盛行 NNE 向的谷风, 风速在 1 m/s 以上[17]. 盛行的谷风为河谷中城镇(如后峡镇)居民生产和生活的大气排放物到达一号冰川上空提供了条件.

大气污染物一旦到达天山上空, 很易因天山的锋生作用和屏障作用[16]所造成的降水而降落, 这种作用尤其表现在夏季. 但高空的盛行西风所携带的源于欧洲和中亚的有机酸污染不会对一号冰川地区降水中有机酸含量和组成有显著的影响, 因为生物有机酸在大气中的赋存周期仅为数天时间[18], 故而城市或工业区的有机酸污染物在大气中的传播距离一般在 100~200 km 范围内[18, 19]. 而西部地区 100 km 范围内具规模的工业城市非常有限, 加之地面或近地面污染空气西进时要攀升西部天山, 受降水的淋滤, 其中有机酸含量必然会大幅度地

降低. 源于植物释放的有机酸也不可能对一号冰川降水中的有机酸含量有明显的贡献, 这是因为天山地区周边的沙漠和干旱地理环境限制了植被的覆盖面积, 从而也限制了有机酸的植物释放量. 有机酸的组成中, 甲酸/乙酸比值小于 1 的事实也证明了这一点. 现代大气中有机酸来源的研究表明, 植物释放的有机酸中, 其甲酸的含量高于乙酸, 即甲酸/乙酸比值大于 1[20]. 而工业生产和人类生活所排放的有机酸中, 乙酸含量高于甲酸. 因此, 乌鲁木齐河源一号冰川所记录的有机酸含量应主要来源于其周边尤其是乌鲁木齐市和后峡镇等近距离城镇居民生产和生活所造成的大气污染.

格陵兰冰芯中连续分布的有机酸背景值来源于植物的直接释放, 在背景值基础上间断分布的突变高含量有机酸源于高纬度地区的森林大火[6,9,10]. GRIP 冰芯中有机酸记录研究表明, 高纬度森林大火对格陵兰 Summit 地区过去甲酸、草酸和羟基乙酸的贡献为 20%~30%, 其余部分为植物的直接释放[6,21]. 但自 20 世纪初, 其有机酸的含量和组成发生了明显的变化: 乙酸含量开始增加, 甲酸含量同时降低, 出现了乙酸含量高于甲酸的情况[6], 人类造成的有机酸污染似乎从 20 世纪初开始影响格陵兰地区, 但遥远的距离使得到达此地的有机酸含量远远低于一号冰川地区.

南极洲更是远离人类居住的大陆. 不仅如此, 南极的大气环流的经向运动弱于北极地区, 再加上有机酸在大气中的寄留时间较短, 所以人类的污染和中低纬度地区植物直接释放以及植物燃烧形成的有机酸对南极洲地区的影响更小. 研究表明沉积于南极洲雪冰中的生物有机酸除甲烷磺酸外主要源于不饱和有机物的大气氧化[10,11]. 其甲酸含量高于乙酸, 这同远离人类居住地区大气中有机酸组成特征是一致的[22,23].

地理和环境的不同所造成的有机酸组成的差异不仅表现在甲酸和乙酸含量和组成的差异, 还表现在其他有机酸的组成上. 甲烷磺酸源于海洋浮游生物的释放[24], 而南极洲被大面积的海洋所包围, 故而其冰芯中甲烷磺酸的含量高于格陵兰的相应值. 天山一号冰川地处欧亚大陆腹地, 距海遥远, 虽然西风携带的源于大西洋的水汽几经凝结降落, 仍可构成天山降水的主要水汽来源[16], 但是甲烷磺酸则不然. 一号冰川冰芯中检测不到甲烷磺酸的事实表明, 源于大西洋的甲烷磺酸在到达天山上空之前就已经降落殆尽. 草酸可来源于人类的大气污染和植物的燃烧[25, 26], 因此, 一号冰川冰芯中草酸含量最高, 格陵兰地区次之, 南极雪冰中则无此记录. 丙酮酸可来源于稀烃的氧化[27], 因此, 化工生产对大气的污染应是其来源之一. 虽然植物燃烧也可以是丙酮酸的一个来源[28], 但从格陵兰雪冰中没有丙酮酸记录的事实看, 植物燃烧的丙酮酸释放强度与甲酸、乙酸和草酸相比要小得多. 因此, 一号冰川中记录的丙酮酸含量较高, 表明其在该地区的主要来源可能是人类工业生产的污染.

4 结论

一号冰川与格陵兰和南极洲雪冰中生物有机酸组成的对比研究表明, 极地雪冰中生物有机酸含量较低, 分辨率差, 因此要从历史的角度研究人类生产和生活对大气有机酸组成的污染和影响, 极地雪冰记录所能提供的答案与目前已有的知识相比是较粗略的. 与极地冰盖相比, 中低纬度地区山地冰川与人类活动关系密切, 人类污染向雪冰中输入有机酸信息的强度较大, 其雪冰中有机酸的含量远高于极地地区, 因此生物有机酸记录反映其污染信息的分辨率也相应地高于极地地区. 除此之外, 山地冰川常常具有较多相关的气候、环境变化和人类

活动等的观测数据或历史资料的记述，为利用其雪冰中生物有机酸的记录研究人类对大气有机污染的特征和过程等提供了有利条件．天山地区四面为沙漠和戈壁所包围，植被覆盖率极低，植物的释放对雪冰中有机酸记录的贡献很小，且有机酸直接来源于近距离的人类污染，未经长距离的传输和复杂的大气化学反应，这为研究人类生产和生活对大气环境的污染和影响提供了理想场所．

致谢 本工作为中国科学院 95 重大项目 A(KZ951-Al-402-03)、国家自然科学基金(批准号：49871022)以及中国科学院寒区旱区环境与工程研究所天山冰川观测实验站站长基金和博士后基金资助项目．

参 考 文 献

1 Keene W C, Galloway J N. Organic acidity in predipitation of North America. Atmos Environ, 1984, 18(11): 2491~2497

2 **王美蓉．华南地区高山酸沉降化学研究．环境科学学报**, 1992, 12(1): 37~47

3 Prospero J M, Keene W C, Galloway J N, et al. The depositon of sulfur and nitrogen from the remote atmosphere: Working group report. In: Galloway J N, Charlsin R J, Andreae M O, et al, eds. The Biogeochemical Cycling of Sulfur and Nitrogen in the Remote Atmosphere. NATO ASI Series, Series C, 1985, 159: 176~200

4 Talbot R W, Andreae M O, Berresheim H, et al. Sources and sinks of formic, acetic, and pyruvic acids over central Amazonia, 2, Wet season. J Geophys Res, 1990, 95: 16799~16811

5 Lefer B L, Talbot R W, Harriss R C, et al. Enhancement of acidic gases in biomass burning impacted air masses over Canada. J Geophys Res, 1994, 99(D1): 1721~1737

6 Saigne C, Kirchner S, Legrand M. Ion-chromatographic measurements of ammonium, fluoride, acetate, formate and methanesulphonate ions at very low levels in Antarctic ice. Analytica Chimica Acta, 1987, 203: 11~21

7 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 Geophys Res, 1996, 101(D2): 4129~4145

8 Legrand M, De Angelis M, Maupetit F. Field investigation of major ions along Summit (central Greenland) ice cores by ion chromatography. J Chromatogr, 1993, 640(1-2): 251~258

9 Legrand M, De Angelis M, Cachier H, et al. Boreal biomass burning over the last 80 years recorded in a summit-Greenland ice core. In: Delmas R J, ed. Ice Core Studies of Global Biogeochemical Cycles. NATO ASI Series, Series Ⅰ: Global Environmental Change, 1995, 30: 347~360

10 Legrand M, De Angelis M. Origins and variations of light carboxylic acids in polar precipitation. J Geophys Res, 1995, 100(D1): 1445~1462

11 Legrand M, Feniet-Saigne C. Formate, Acetate and methanesulfonate in Antarctic ice: Some geochemical implications. Atmos Environ, 1988, 22: 1011-1017

12 Whung P Y, Saltzman E S, Spencer M J, et al. A two hundred year record of biogenic sulfur in a south Greenland ice core (20D). J Geophys Res, 1994, 99: 1147-1156

13 Legrand M, Hammer C, De Angelis M, et al. Sulfur-containing species (methanesulfonate and SO_4) over the last climatic cycle in the Greenland Ice Core Project (central Greenland) ice core. J Geophys Res, 1997, 102(C12): 26663~26679

14 Ivey J P, Davies D M, Morgan V, et al. Methanesulphonate in Antarctic ice. Tellus, 1986, 38B: 375~379

15 **胡汝骥，姜逢清，马 虹．人类活动与天山现代冰川退缩．干旱区地理**, 1999, 22(3):17~22

16 **李江风．新疆气候．北京：气象出版社**, 1991. 5~73

17 **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．冰川冻土**, 1994, 16(4): 333~341

18 Keene W C, Galloway J N. The biogeochemical cycling of formic and acetic acids through the troposphere: An overview of current understanding. Tellus, 1988, 40B: 322~334

19 Keene W C, Galloway J N. Considerations regarding sources for formic and acetic acids in the troposphere. J Geophys Res, 1986, 91(D13): 14466~14474

20 Talbot R W, Beecher K M, Harriss R C, et al. Atmospheric geochemistry of formic and acetic acids at a mid-latitude tempetate site. J Geophys Res, 1988, 93(D2): 1638~1652

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? Geophys Res Lett, 1992, 19(5): 473~475

22 Keene W C, Galloway J N, Holden Jr J D. Measurement of weak organic acidity in precipitation from remote areas of the world. J Geophys Res, 1983, 88(C9): 5122~5130

23 Galloway J N, Likens G E, Keene W C, et al. The composition of precipitation in remote areas of the world. J Geophys Res, 1982, 87(11): 8771~8786

24 Saltzman E S. Ocean/atmosphere cycling of dimethylsulfide. In: Delmas R, ed. Ice Core Studies of Global Biogeochemical Cycles. NATO ASI Series, Series Ⅰ, 1995, 30: 65~89

25 Norton R B, Roberts J M, Huebert B J. Tropospheric oxalate. Geophys Res Lett, 1983, 10(7): 517~520

26 Norton R B. Measurements of formate and acetate in precipitation at Niwot ridge and Boulder, Colorado. Geophys Res Lett, 1985, 12(11): 769~772

27 Andreae M O, Talbot R W, Li S M. Atmospheric measurements of pyruvic and formic acid. J Geophys Res, 1987, 92: 6635~6641

28 Andreae M O, Browell E V, Garstang M, et al. Biomass-burning emissions and associated haze layers over Amazonia. J Geophys Res, 1988, 93(D2): 1509~1527

(2000-01-24 **收稿**, 2000-04-13 **收修改稿**)