

古里雅冰芯中生物有机酸的初步分析^①

孙俊英 秦大河 姚檀栋 李忠勤

(中国科学院兰州冰川冻土研究所冰芯与寒区环境开放研究实验室, 兰州 730000)

摘 要 甲酸、乙酸是全球对流层中普遍存在的化学成分, 它们对偏远地区降水中的酸度有很大影响, 降水中存在的甲酸、乙酸必然会在冰川和冰盖中保存下来. 然而, 目前很少有文章报道山地冰川中甲酸、乙酸的测定结果及环境意义. 我们用离子色谱法测定了古里雅上部 5 m 冰芯中甲酸、乙酸的浓度, 结果显示, 甲酸、乙酸具有明显的季节变化, 峰值一般对应于夏季层位, 说明甲酸、乙酸的来源不同于阳离子, 粉尘不是其主要来源. 将甲酸、乙酸的记录与冰芯中 $\delta^{18}\text{O}$ 和阳离子的记录对比, 得出甲酸具有较敏感的气候指示意义.

关键词 生物有机酸 甲酸 乙酸

中图法分类号 P343.6

第一作者简介 孙俊英, 女, 29岁, 助理研究员, 1994年在兰州大学获硕士学位. 现在中国科学院兰州冰川冻土研究所攻读博士学位, 主要从事冰川化学方面的研究.

1 引言

随着人类环境意识的增强, 全球变化研究已成为当前研究热点. 发育在大陆高山和南北极地区的冰川和冰盖, 因受人类活动影响小、温度低、保真性强, 大批生物圈物质经大气传媒进入冰体, 使之成为研究生物地球化学循环的良好媒体.

雪冰生物地球化学循环研究集生物学、大气化学和冰川学之博采, 数年前已在南北极冰盖展开, 并获得有意义的进展. 但在北半球中低纬度地区山地冰川上尚属空白. 因此, 选择适宜地区开展雪冰内生物地球化学循环研究已是摆在我们面前的一项任务, 而地处中低纬度地区的古里雅冰帽为这一研究提供了理想场所.

冰川是大气降水的良好载体, 其所含各类杂质成分组成的变化可反映全球或区域大气环境的变化以及由此而导致的气候变化. 例如, 冰雪内的可溶性阴离子的时空变化, 与生源要素 C、N、S、P 相关, 亦即与生物地球化学循环密切相关. 秦大河 (1995) 有关南极冰盖内 MSA ($\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$) 的研究对了解南极区 S 循环起了推动作用. DMS (CH_3SCH_3) 是一种广泛存在的含硫生物有机气体, 由海洋浮游生物体腐败后自水体表层向大气圈

释放, 进入大气圈后在紫外线和 OH 作用下, 一部分转化为 MSA; 另一部分转化为 SO_2 , 最终转化为 SO_4^{2-} , 在不同的大气物理条件下, 经传输进入南极冰盖并表现出规律性时空分布特征.

Talbot *et al.* (1988) 和 Keene *et al.* (1988) 对甲酸 (HCOOH)、乙酸 (CH_3COOH) 在气、液、固三相态 (分别对应大气、降水和颗粒物) 中的变化规律进行研究, 初步探讨了自然界甲酸和乙酸的来源及其在全球生物地球化学循环中的作用. 甲酸和乙酸是广泛存在于大气圈对流层内的化学成分, 生物圈是其主要来源. 据前人研究, 这类生物有机酸对部分地区降水中的酸度有较大影响. 例如, Keene *et al.* (1984) 认为美国降水中酸度的 15%~35% 为生物有机酸, 而在委内瑞拉 (Sanhueza, 1989) 则高达 60%, Jacob (1986) 则认为与这些地区降水云团中 OH 自由基和控制与 pH 值相关的化学转化方式有密切关系. 降水中存在的甲酸和乙酸必然会在冰川和冰盖中保存下来, 生物圈的地域分异规律, 不同生态系统对生物地球化学循环的贡献, 以及生物圈的季节变化等等, 也应在冰川内得到一定的反映.

2 样品采集与分析

1992 年中美联合考察队在青藏高原北部的西

^① 本文于 1998-3-12 收到/属国家、中国科学院青藏研究项目资助.

昆仑山东端海拔 6 070 m 的古里雅冰帽上钻取了 308.7 m 长的冰芯, 本文主要讨论上部 5 m 的分析结果.

古里雅冰帽的地理位置 $81^{\circ}31'E$, $35^{\circ}21'N$, 冰川面积 376 km^2 , 整个冰帽地势平坦, 平均坡度为 4° 左右, 属干旱半干旱区域特征气候.

将古里雅冰芯在野外一分为二, 在冷冻状态下分别运至中国科学院兰州冰川冻土研究所和美国俄亥俄州立大学伯德极地研究中心低温实验室, 并在低温条件下截取样品.

阳离子和甲酸、乙酸的分析是在中国科学院兰州冰川冻土研究所冰芯与寒区环境开放研究实验室进行的, 阳离子分析仪器为 PE-2380 原子吸收光谱仪. 甲酸、乙酸是用离子色谱仪测定的, 测试条件如下:

AS4A-SC 分析柱, AG4A-SC 保护柱, ASRS-I 阴离子自身抑制器, 电导检测器, 0.5 m

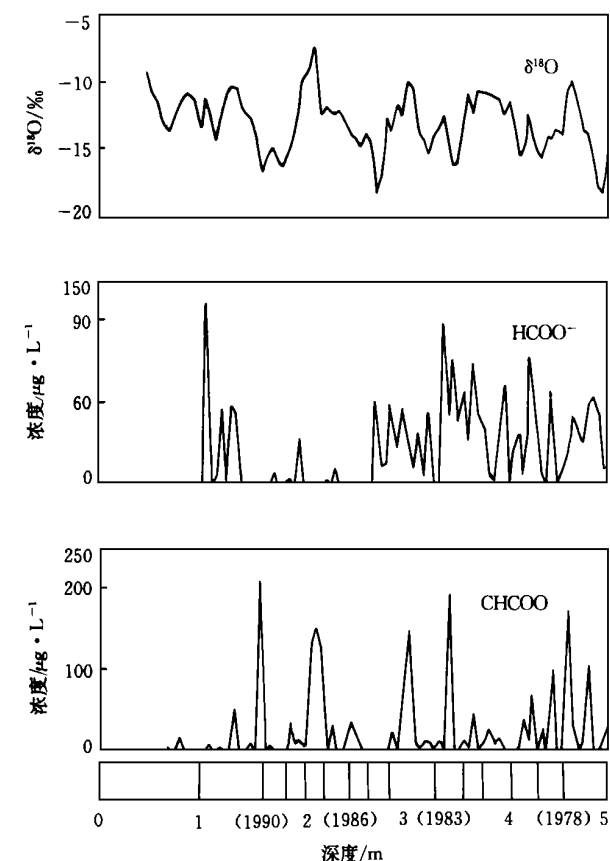


图 1 古里雅上部 5 m 冰芯中 $\delta^{18}\text{O}$ 、甲酸、乙酸浓度随深度的变化曲线

Fig. 1 Variation of $\delta^{18}\text{O}$ and the concentrations of formate and acetate versus depth in the upper 5 m Guliya ice core

M NaHCO_3 淋洗液, 流速为 1.5 mL/min , 进样体积为 $600\mu\text{L}$.

3 结果与讨论

由图 1 可以看出, 甲酸、乙酸呈现强烈的周期性变化, 在古里雅冰芯研究中李忠勤^①认为污化层是由高粉尘季节亚洲粉尘经干湿沉降在雪层中形成的, 一般污化层出现在春季. 根据污化层划分的年层来看, 甲酸、乙酸的峰值多出现在低粉尘季节, 相对应于夏季. 在一个年层中, 甲酸、乙酸呈现出季节变化, 甲酸在一个年层中一般有两个峰值, 而乙酸一般只有一个. 根据青藏高原大气降水中 $\delta^{18}\text{O}$ 研究结果 (章新平, 1995), 即在大陆性气团影响下, 降水的 $\delta^{18}\text{O}$ 与温度成正相关关系, 这也就是说, $\delta^{18}\text{O}$ 在一定条件下是温度的替代指标, 由图 1 中 $\delta^{18}\text{O}$ 曲线可以看出, $\delta^{18}\text{O}$ 不仅呈现年际变化, 季节变化亦很明显.

将图 1 中甲酸、 $\delta^{18}\text{O}$ 曲线对比可以看出, 两者变化趋势极为相同, 说明甲酸的变化趋势在极大程度上受温度条件的控制, 而甲酸、乙酸的变化趋势不尽相同, 这可能是由它们本身的性质决定的. 乙酸是一种弱酸 ($\text{pK}_a=4.76$) 且极易溶于水, 因此, 它在气相和水相中浓度的分配服从亨利定律, 湿沉积结束后, 部分乙酸从雪中逸出 (Legrand *et al.*, 1992), 从而减弱了乙酸的季节变化特点. 而甲酸的 $\text{pK}_a=3.75$, 相当于一强酸, 其沉积后的逸出较少. 因此, 我们观测到甲酸的变化规律比乙酸强.

由图 2 可以看出, Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 的峰值多出现在污化层, 李忠勤^①认为古里雅冰芯中基本阴阳离子浓度峰值主要起因于高粉尘季节的粉尘注入, 在青藏高原离子平衡中, Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 占绝对优势, 也是大气尘埃的替代指标, Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 主要来自亚洲粉尘及区域性岩矿风化粉尘, Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 的含量变化和气候变化密切相关, 气候变暖, Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 含量减少; 气候变冷, Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 含量增加. 因此, Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 具有敏感的气候指示意义.

将图 1 中甲酸曲线与图 2 中 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 曲线对比, 发现它们成反相对应关系, 说明甲酸与 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 一样具有敏感的气候指示意义, 即气候温暖, 甲酸含量高, 反之甲酸含量低; 同时将图

①李忠勤, 1994. 青藏高原冰川中的气溶胶记录研究. 博士论文.

1 中乙酸曲线与图 2 中 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 曲线对比, 没有发现它们之间有明显的对应关系, 这说明乙酸的气候指示意义远不如甲酸强, 也说明甲酸、乙酸的主要来源不同于冰芯中主要阴阳离子的主要来源, 即粉尘不是甲酸、乙酸的主要来源。

将甲酸、乙酸的变化幅度与 Na^{+} 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 的变化幅度相比, 前者的变化幅度小得多。因此可以认为, 甲酸、乙酸的变化反映的是一种自然界本底状况的变化, 这可由它们本身的性质所决定。由于甲酸、乙酸极易溶于水, 它们在大气圈中的滞留时间只有几天时间 (Hartmann *et al.*, 1991), 因此, 人类活动对远离人类居住区的冰川中甲酸、乙酸的浓度影响很小。

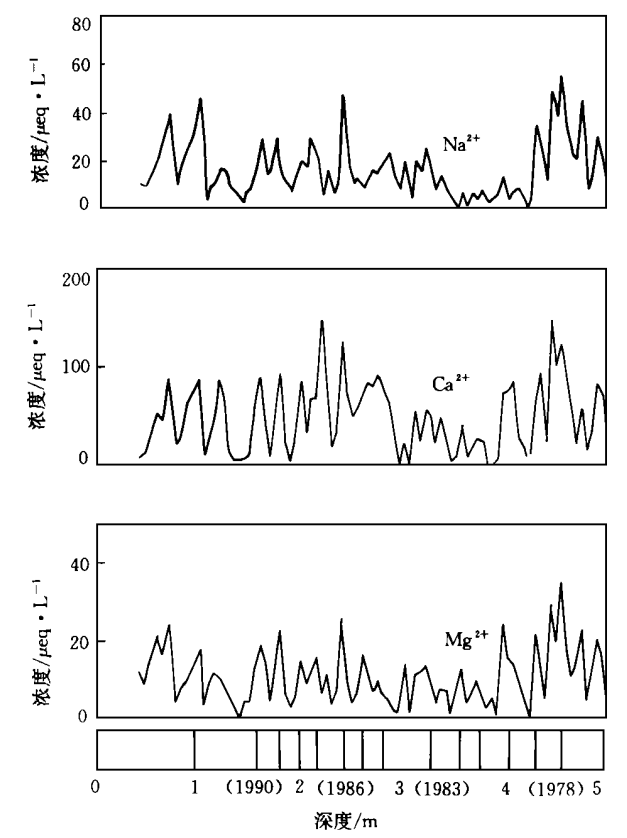


图 2 古里雅上部 5 m 冰芯中 Na^{+} 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 浓度随深度的变化曲线

Fig. 2 Profiles of the concentrations of Na^{+} 、 Ca^{2+} and Mg^{2+} versus depth in the Guliya ice core

4 结语

本文首次测定了古里雅冰芯中甲酸、乙酸的浓度, 并将甲酸、乙酸的记录与冰芯中典型的 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 的记录对比, 得出甲酸具有敏感的气候指示意义, 其浓度的高低与气候的暖冷相对应, 并从甲酸、乙酸自身的性质出发解释甲酸、乙酸变化规律的不同, 并认为甲酸、乙酸主要来源于自然源, 至于是哪一种自然源在起作用, 以及甲酸、乙酸来源的差异尚需进一步的研究。

参 考 文 献

姚檀栋, 焦克勤, 李忠勤等, 1994. 古里雅冰帽气候环境记录. 中国科学 (B 辑), 24: 766~773

秦大河, 1995. 南极冰盖表层雪内的物理过程和现代气候及环境记录. 北京: 科学出版社, 125~128

章新平, 施雅风, 姚檀栋, 1995. 青藏高原东北部降水水中 $\delta^{18}\text{O}$ 的变化特征. 中国科学 (B 辑), 25: 540~547

Hartmann W R, Santana M, Hermoso M, *et al.*, 1991. Diurnal cycles of formic and acetic acids in the Northern part of the Guayana Shield, Venezuela. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 13: 63~72

Jacob D, 1986. The chemistry of OH in remote clouds and its role in the production of formic acid and peroxymonosulfate. *Journal of Geophysical Research*, 91: 9 807~9 826

Keene W C, Galloway J N, 1984. Organic acidity in precipitation of North America. *Atmospheric Environment*, 18: 2 491~2 497

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

Legrand M, M De Angelis, Staffelbach T *et al.*, 1992. Large perturbations of ammonium and organic acids content in the Summit—Greenland ice core: fingerprint from forest fires?. *Geophysical Research Letters*, 19: 473~475

Sanhueza E, Elbert W, Rondon A *et al.*, 1989. Organic and inorganic acids in rain from a remote site of the Venezuelan Savannan. *Tellus*, 41B: 170~176

Talbot R W, Beecher K M, Harriss R C *et al.*, 1988. Atmospheric geochemistry of formic and acetic acids at a mid-latitude temperate site. *Journal of Geophysical Research*, 93: 1 638~1 652

Preliminary Analyses of Biogenic Organic Acids in Guliya Ice Core

SUN Jun—Ying QIN Da—He YAO Tan—Dong LI Zhong—Qin

(*Labortary of Ice Core and Cold Regions Environment, LIGG, CAS, Lanzhou 730000*)

Abstract Formic and acetic acids are recognized as ubiquitous constituents of the global troposphere. They play an important role on the free acidity in remote regions precipitation. Therefore, ice core may record their changes. So far, some papers reported their changes in polar ice cores, however, few paper reports their concentrations in mountain glaciers. The concentration of formate and acetate in the upper 5 m Guliya ice core was measured using ion chromatography. The mean concentrations for formate and acetate are $20\ \mu\text{g/L}$, ranging from 0 to $130\ \mu\text{g/L}$, and $15\ \mu\text{g/L}$, ranging from 0 to $210\ \mu\text{g/L}$, respectively.

Key words biogenic organic acids, formate, acetate

Formate and acetate have distinct variations with peaks most in the summer layer. This indicates that their sources are different from that of Ca^{2+} and Mg^{2+} , and dust is not their major source. The formate record seems to be negatively correlated with the records of $\delta^{18}\text{O}$, Mg^{2+} and Ca^{2+} , but it does not hold for acetate. These results indicate that the formate record is more sensitive to temperature change. The difference between formate and acetate may result from the fact that formic acid is stronger than acetic acid.