

文章编号: 1000-0240(2003)04-0465-06

冰芯中含硫有机物——MSA 的研究

汪君霞, 姚檀栋

(中国科学院 寒区旱区环境与工程研究所冰芯与环境重点实验室, 甘肃 兰州 730000)

摘 要: 冰芯中 MSA 含量具有季节性变化规律, 夏季出现峰值, 冬季为低值. 一定地区 MSA 高含量和海冰扩展存在相关关系, 有的地区 MSA 含量还与 ENSO 事件有一定相关性. $\text{MSA}/\text{nssSO}_4^{2-}$ 比值对温度和来源区域都有很好的指示意义. 在一定的条件下冰芯中的 MSA 可以发生迁移和再定位, 由此也对利用冰芯 MSA 含量反演当时大气气溶胶中成分含量的准确性提出了质疑. 总结了近几年来冰芯研究中的 MSA 和 nssSO_4^{2-} , 特别是极地冰芯 MSA 的研究进展, 并对利用 MSA 来研究全球变化的前景进行了预测和展望.

关键词: MSA; 冰芯; 海冰; ENSO

中图分类号: P343.6 **文献标识码:** A

近些年来, 冰芯中 MSA[$\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$, 甲基磺酸]和硫酸盐的研究非常多, 特别是 MSA 对海洋大气 S 循环有显著的贡献, 在极地冰芯中得到了广泛的研究^[1]. 排放到大气中的含硫气体有很多来源(海洋, 陆地, 生物圈, 火山, 生物燃烧和人类活动等), 其中海洋排放的主要形式是 DMS[CH_3SCH_3 , 二甲基硫]^[1]. 具有光合作用能力的海洋藻类能直接产生 DMS, 这些藻类物质腐败后自水体表层向大气圈也能释放 DMS, 其在海洋表层海水中的平均浓度为 $100 \times 10^{-9} \text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ ^[2]. DMS 的寿命很短, 进入大气圈后在紫外线和 OH 作用下, 一部分转化为 MSA; 一部分转化为 SO_2 (最终转化为 nssSO_4^{2-})^[3~5]. 在不同的大气环境下, 这些含硫成分经传输、沉积过程进入冰盖, 并表现出一定的分布特征.

MSA 是大气圈中 S 循环的一个重要的组成部分, 为云凝结核提供了来源. 云凝结核数量的上升可以导致海洋云层反照率的升高, 降低太阳光的散射, 因此影响到地球反射的收支平衡^[4], 在全球变化的研究中具有重要的作用.

极地冰芯中含有的 SO_4^{2-} 有海盐来源(ssSO_4^{2-})

和非海盐来源(nssSO_4^{2-})两大类, 不同地区冰芯中 SO_4^{2-} 的浓度高低、分布特征与降水及其传输路径有关, 另外, 还与对流层和平流层内的气溶胶含量有关^[6]. nssSO_4^{2-} 是通过总的 SO_4^{2-} 量减去 ssSO_4^{2-} 的量得到的^[7].

用 $\text{MSA}/\text{nssSO}_4^{2-}$ 的比值可以探讨冰盖中的物质来源, 根据不同采样点该比值的差别, 辅以其它方面的资料, 来判断冰盖不同地点现代降水物质的来源^[6]. 用 $\text{MSA}/\text{nssSO}_4^{2-}$ 的比值可以了解 DMS 氧化为两种产物的情况, 此比值具有很强的纬度效应, 与温度有关^[8].

1 MSA 和 $\text{MSA}/\text{nssSO}_4^{2-}$ 比值与气候环境的关系

1.1 MSA 特殊的环境指示意义

同为 DMS 的氧化产物, MSA 与 nssSO_4^{2-} 最大的不同是: MSA 只由 DMS 转化而来^[9, 10], 而 nssSO_4^{2-} 还有其它来源. MSA 唯一来源性就决定了冰芯中 MSA 的变化在全球环境变化研究中有十分重要的意义. MSA 作为 DMS 记录的替代指标, 在雪冰中的浓度和通量与海洋生物初级生产力的变化有

收稿日期: 2002-11-14; 修订日期: 2003-05-20

基金项目: 自然科学基金重点项目(90102005); 国家基础研究重大目前研究专项(2001CCB00300)资助

作者简介: 汪君霞(1974—), 女, 山东烟台人, 1998 年毕业于烟台大学, 现为中国科学院寒区旱区环境与工程研究所博士研究生, 主要从事冰川冰芯与全球变化研究. E-mail: jxwang@ns.lzb.ac.cn

关,进而与气候变化相关.根据DMS排放的多少,也可以推断海洋浮游生物的数量,进而推断当时适应这种浮游生物生长的气候环境等因素.中高纬度地区产生DMS的海洋性浮游生物与其它海洋性生物一样具有共同的季节性特征,在夏季光照充足、营养物质丰富和温度适宜时,繁殖的特别快,因而排放的DMS相应的较多.冰芯中的MSA和 nss-SO_4^{2-} 的记录为研究当时产生这些物质的古环境提供了有力的证据.

1.2 温度对MSA的作用

在大气中将DMS氧化为MSA的氧化物主要有OH和 NO_3^- (还有光线的作用),极地地区的海洋大气环境极少受到污染,OH氧化是主要的途径^[11].由OH氧化DMS得到MSA是加成反应,而由OH氧化DMS得到 SO_2 (进一步为 nss-SO_4^{2-})是消除反应^[12~14].在有机反应中低温有利于加成反应,而高温有利于消除反应.由OH氧化DMS得到MSA是加成反应,也就是说温度升高对DMS氧化成为MSA是不利的.在季节尺度上,温度对海洋浮游生物产生DMS的作用比较大,氧化为MSA的量也有所增大,表现的季节变化特征为:夏季出现峰值,冬季为低值^[6].表现在年际尺度

上,温度对于MSA的作用,根据不同地区有其特殊的气候环境,还有不同的反应.

Legrand *et al.*研究格陵兰 Summit GRIP 冰芯中的MSA发现(图1a),在1770—1870年间,MSA浓度值在 $4 \pm 1.4 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ 范围内上下波动,1900年达到 $3 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$,1900—1910年间MSA的浓度一直接近于 $2.3 \pm 0.6 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$,1910—1925年间达到 $3.6 \pm 0.9 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$,1928—1939年间其浓度降到 $2.6 \pm 0.7 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$.1920年后,格陵兰 Summit 冰芯中MSA的平均含量约为 $4 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$,经1960—1970年间锐减至 $1.7 \pm 1.7 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ ^[7].与此相应的是(图1(b),(c)),1930年以前格陵兰海域比1930—1950年间的海表温度低^[13],1861—1985年间北半球的温度记录也显示了相似的变化^[16].1900年以后,格陵兰进入了较显著的冷期,在1920年结束,紧接着是直到1938年的逐渐升温时期.1910年的前几年也是较冷,特别是1893年和1895—1899年间.与1895—1899年间的冷期相对应,MSA值升高到 $3.24 \pm 0.64 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$.通过比较可以看出:1870—1950年间MSA值与格陵兰海水温度之间有相反的关系^[7].

Whung *et al.*也发现20D冰芯中MSA含量与北大西洋1850—1984年间的海水表面温度也有反相关关系^[5],然而O'Dwyer *et al.*却发现Svalbard地区高的MSA含量与高的海水表面温度相关^[17].

值得一提的是,单纯采用MSA的浓度含量与温度比较的指示意义不是很准确.由DMS氧化分别生成MSA和 nss-SO_4^{2-} 的比值,是加成反应和消除反应产物的比值,与温度有关.因此,用 $\text{MSA}/\text{nss-SO}_4^{2-}$ 比值与温度进行对比是比较合理的.研究表明,南太平洋上空气溶胶粒子中表现出 $\text{MSA}/\text{nss-SO}_4^{2-}$ 高比值对应于低温度^[18,19].

1.3 $\text{MSA}/\text{nss-SO}_4^{2-}$ 和MSA的时空变化

近年来的研究表明,在南半球从低纬度到高纬度海洋地区的大气圈内, $\text{MSA}/\text{nss-SO}_4^{2-}$ 的比值自北向南逐渐增加,从0.07增加到0.21^[20~22]. $\text{MSA}/\text{nss-SO}_4^{2-}$ 比值具有很强的纬度效应,在低纬度地区,比值较低,在高纬度地区,比值较高^[23].横跨南北半球的太平洋海域6个岛屿上的观测站都测到高纬度地区大气气溶胶内的MSA浓度显著地高于低纬度地区,振幅的变化与地理纬度有关,低纬度地区的振幅很小,高纬度地区的振幅较高^[24,25].

秦大河对横穿南极路途中的地点做了表层雪内

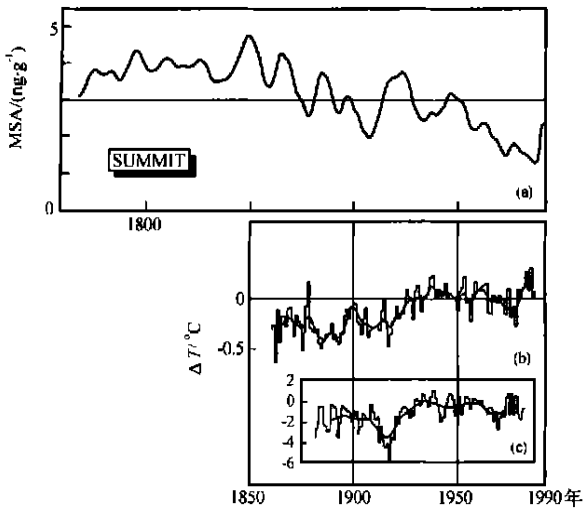


图1 格陵兰 Summit GRIP93a 冰芯的 MSA 剖面(1770—1990 年)^[7] (a) 及与北半球陆面温度距平(1951—1980 年)^[16] (b) 和格陵兰海表温度(1946—1960 年)^[13] (c) 对比

Fig. 1 MSA profiles at Summit (GRIP 93a), 1770—1990 (a)^[7], together with air surface temperatures ΔT as a departure from the 1951—1980 reference years in the Northern Hemisphere (b)^[16] and over the Greenland Sea as a departure from 1946—1960 (c)^[13]

MSA 的详细分析^[9]. 南极冰盖多年雪层中 ssSO_4^{2-} 的通量呈现出“西高东低”的趋势, 而 MSA 与 nssSO_4^{2-} 却未表现出这种趋势^[6], 说明沉积在南极冰盖的 MSA 与 nssSO_4^{2-} 在南极内陆上空对流层大气中分布均匀. MSA 与 nssSO_4^{2-} 等细粒杂质与大陆来源的 Ca^{2+} 在空间分布上是相同的, 由此推测南极洲内陆地区的降水物质及相当一部分杂质很可能均来自遥远的海洋^[26]. 南极边缘地区的 MSA 主要来源于南大洋释放 DMS 的贡献, 南极内陆的 MSA 主要来源于中低纬度海洋释放的 DMS 的氧化产物的远距离输送^[23].

2 MSA 与海冰的关系

早在 1990 年 Gibson *et al.* 就提出了 MSA 产量与海冰扩展可能会有较好的相关性^[27]. Welch *et al.* 发现, 南极 Victoria 地区南部的 Newall 冰川 (1600 m, 接近 Ross 海) 沉积雪中, MSA 的含量与 18a 的海冰扩展有正相关关系^[28]. Legrand *et al.* 也发现 GRIP 冰芯中的 MSA 在 1970—1980 年间与海冰之间有显著的正相关关系^[7]. 在恶劣的多海冰环境时, MSA 在格陵兰顶部冰芯中出现峰值, 特别是在上个世纪^[7]. 这些研究显示, 当海冰环境较为严重时, MSA 的含量升高.

由 OH 氧化 DMS 得到 MSA 是加成反应, 低温有利于加成反应. 在年际尺度范围内, DMS 的产量基数相对于温度而言对 MSA 的产量的影响要小一些. 在此基础上 MSA 与环境温度之间应为反相关, 而海冰也与温度存在反相关. 这样在一定条件下 MSA 与海冰通过与温度这一媒介联系起来, 显然 MSA 与海冰之间有正相关关系, 但是它们之间是否存在因果关系. 有人提出, 在海水表面上, DMS 的前身是 DMSP ($(\text{CH}_3)_2\text{SCH}_2\text{COOH}$, 二甲基硫丙酸), 它是浮游生物细胞中的渗透调节器. 海冰面积的扩张使海水中盐度上升, 海冰中海水盐分高能提高 DMSP 的产量^[27], 这样海冰的扩展在一定程度上可以导致大气中 DMS 排放量上升.

但是上述解释只能在一定程度上成立, 不同地区的环境差异, 会有不同的结果, 并且海洋浮游生物适宜生活在较温暖的环境中, 如果海冰扩张到一定程度则会适得其反. Sun *et al.* 研究南极 Lambert 冰芯 1933—1992 年间 60 a 的 MSA 记录发现, MSA 的浓度与印度洋的海冰面积成反比, 海冰面积低时有利于增加 DMS 的产量进而可以提高 MSA

的含量^[29], O' Dwyer *et al.* 也发现高 MSA 含量与海冰退缩相关^[17].

3 MSA 与人类活动的关系

格陵兰 Summit 冰芯揭示了过去 40 a 间 (1950—1990), MSA 浓度有明显的下降趋势^[7], 1980—1990 年间 Alert (Canadian Arctic) 地区的大气研究也发现了 MSA 有下降的趋势^[30]. 下面从影响 MSA 产量的两个重要环节: DMS 的产量和 DMS 氧化为 MSA 的产率, 分别谈一下 MSA 与人类活动的关系.

首先从 DMS 的产量来看, 全球变暖使全球的温度有所升高, 温度升高会使海洋浮游生物产生的 DMS 有所增加. 但是过去 40 a 北太平洋地区海藻总量出现下降^[31], 我们不可能排除海水表面日益增长的污染(海难, 河水污染)限制了海藻的生长, 从而使海洋浮游生物产生的 DMS 量减少. 格陵兰 Summit 冰芯中 MSA 的浓度趋势与 Na 浓度(海盐示踪物)以及 Ca 浓度(尘土示踪物)的变化并不一致^[7], 这表明格陵兰地区在过去 40 a 间的大气环流并没有剧烈的变化, 这也是导致 DMS 减少的另一个因素.

其次从 DMS 氧化为 MSA 的产率来看, 第二次世界大战以后, NO_x 的排放量随着甲烷和 CO 浓度的升高而升高, 高纬度地区人类排放 NO_x 增长的硝酸盐浓度百分之百增长^[7]. 近些年来格陵兰顶部的积雪层中 H_2O_2 含量升高了 50%^[32], 使得大气的氧化能力很复杂并且具有地域性和季节性^[33], 从而导致几种氧化物 (O_3 , H_2O_2 , OH, 硝酸盐分子)氧化机制的改变, 影响了 DMS 氧化为 MSA 的产率.

人类活动对含硫化合物的干预影响到大气硫循环, 硫气溶胶作用于云反照率和降水将会对人类环境产生很大的影响.

4 MSA 与 ENSO 事件的关系

在某种程度上, 根据冰芯记录可以判定 ENSO 等全球气候的异常变化^[34]. 一些地区冰芯内 MSA 记录也表现出与 ENSO 事件的相关性, 南极雪层在 1922—1984 年间高含量的 MSA 与 ENSO 事件就有很好的对应关系^[9]. 不同地区的地理环境不同, 冰芯记录对气候响应会有所不同. Pasteur *et al.* 发现取自 Dolleman 半岛冰芯中的 MSA 含量与 ENSO 事件没有相关性^[35]. Sun 曾将南极 Lambert 冰芯

1933—1992 年间 60a 的 MSA 浓度记录与 ENSO 事件做过对比, 也没有发现相关关系^[29]. 也许这与 ENSO 事件对不同地区的影响差异有关^[36], 或者是与冰芯和 ENSO 事件的遥相关特性在个别时段比较弱有关.

5 MSA 的迁移和再定位现象

许多研究表明, MSA 在粒雪和冰层之间有迁移^[37]. 用超纯水淋洗冰层时, 深层冰芯中的 MSA 能从内部迁移到外部, 但是至今还没有发现是什么驱动力能够使 MSA 有如此高迁移能力的^[23].

Hang *et al.* 发现南极乔治王岛深层冰芯中存在 MSA 的迁移^[38]. 由于 MSA 的迁移使得 MSA 在深雪层中的变化不再显示大气浓度的变化, 使得这些地区 $\text{MSA}/\text{nssSO}_4^{2-}$ 的计算也相应改变^[38]. 但是我们知道南极乔治王岛上发育的冰川属温冰川, 特别是在夏季, 温度较高时, 会有融水存在, 也许与融水的渗入而改变了雪层中 MSA 记录有关.

在高纬度地区冰芯中 MSA 在夏季出现最大值, 冬季出现最小值, 而在 Dolleman 冰芯中却发现表层雪中夏季出现 MSA 峰值, 深雪层中冬季出现最大值^[37]. 用 $\delta^{18}\text{O}$ 显示南极冰芯冬夏季变化的前提下, nssSO_4^{2-} 所反映的季节变化和 $\delta^{18}\text{O}$ 的相同, 而 MSA 的季节变化却与 $\delta^{18}\text{O}$ 有一个位相差, 即 MSA 的峰值不在盛夏, 而在夏末、冬初季节^[6], 这一结果和南大洋上空降雨中实测的 MSA 在盛夏出现峰值的结果略有差别^[22]. Hang *et al.* 也提出 MSA 浓度的最大值有可能会出现在秋季^[38], 一定条件下 MSA 的迁移对此也许是较好的解释.

Legrand *et al.*^[7] 分析了取自格陵兰 Summit 的两支粒雪芯 (GRIP93a, 直接来自野外; GRIP93b, 在 -15°C 下储存及 9 个月) 得到了两个 MSA 深层剖面图^[7]. 从 30 m 深处到表层都呈现稳定的下降趋势, 两个剖面图的相似趋势 (相关系数是 0.7) 说明, 如果迁移确实存在, 那么在 -15°C 贮存下的粒雪芯中的 MSA 自内到外的迁移现象也是十分有限的^[7].

不管在某些气候环境下冰芯中 MSA 是否存在迁移和再定位现象, 但是不可否认完好保存着的 MSA 记录对于研究古气候对海洋生物和气候变化的关系还是很有意义的^[37].

6 MSA 在全球变化研究中的前景展望

冰芯中生物有机酸成分的研究是近些年来进展

较快、发展比较迅速的一个方向. 它对于生物地球化学循环以及全球变化等方面具有十分重要的意义. MSA 的相关研究已取得了很大的成果, 例如: MSA 在中高纬度地区的季节性变化, MSA 的释放, 指示物质等方面已有了一些基本的认识, 这一些都对进一步利用 MSA 来研究全球变化的问题奠定了基础, 但是仍有许多有待解决的问题, 为此我们提出了如下的展望:

(1) 大气环流带来的尘土等杂质可以作为海洋浮游生物营养物质的来源, 同时大气环流也影响 DMS 的输送. 因此, 研究大气环流对海洋浮游生物产生 DMS 的影响是很重要的.

(2) DMS 氧化产生 MSA 除了需要氧化物质的氧化, 还需要太阳光的参与. 日照率对南北两极, 以及中纬度地区的影响是不同的, 另外由于人类活动产生了许多自然界所不存在的氧化物质, 它们的出现使得 DMS 氧化产生 MSA 变的更加复杂. 因此, 日照率和不同氧化物质对产生 MSA 的作用, 以及如何作用需要进一步的探讨.

(3) MSA 与海洋浮游生物息息相关, 海洋生物的生长又与气候环境变化相联系, 气候环境变化与大气气溶胶相关, 把冰芯中的含硫成分 MSA 和 SO_4^{2-} 等与大气气溶胶的联系起来比较研究还是很有价值的.

(4) 用 $\text{MSA}/\text{nssSO}_4^{2-}$ 比值不但可以指示源区还可以用来指示温度, 高 $\text{MSA}/\text{nssSO}_4^{2-}$ 比值对应于低温度, 更容易与环境联系起来.

(5) 现在对于 MSA 的研究多数是针对高纬度极地冰川, 关于中低纬度的冰川中 MSA 的研究很少见到报道^[29, 39, 40]. 孙俊英和康世昌曾分别对古里雅冰芯和珠峰冰芯中的 MSA 做过分析, 但它的量低于检测限 $0.5 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ (分析仪器用中国科学院寒区旱区环境与工程研究所冰芯室 Dionex 300) [私人交流]. 也就是说对于处于内陆的山地冰川 MSA 含量是很低的, 要求仪器的检测限非常低.

参考文献 (References):

- [1] Bates T S, Lamb B K, Guenther A, *et al.* Sulfur emissions to the atmosphere from natural sources [J]. *J. Atmos. Chem.*, 1992, **14**: 315—337.
- [2] Wang Mingxing. Atmospheric Chemistry (Second Edited) [M]. Beijing: Meteorological Press, 1999. 153—157. [王明星. 大气化学 (第二版) [M]. 北京: 气象出版社, 1999. 153—157.]
- [3] Hatakeyamas S, Izumi K, Akimoto H. Yield of SO_2 and formation of aerosol in the photo-oxidation of DMS under atmospheric conditions [J]. *Atmos. Environ.*, 1985, **19**: 135—141.

- [4] Charlson R J, Lovelock J E, Andreae M O, *et al.*, Oceanic phytoplankton atmospheric sulphur, cloud albedo and climate [J]. *Nature*, 1987, **326**(6114): 655—661.
- [5] Whung P Y, Saltzman E S, Spencer M J, *et al.*, Two—hundred-year record of biogenic sulfur in a south Greenland ice core (20D) [J]. *J. Geophys. Res.*, 1994, **99**(D1): 1 147—1 156.
- [6] Qin Dahe. A Study of Present Climatic and Environmental Record in the Surface Snow of the Antarctic Ice Sheet [M]. Beijing: Science Press, 1995. 130—137. [秦大河. 南极冰盖表层雪内的物理过程和现代气候及环境记录 [M]. 北京: 科学出版社, 1995. 130—137.]
- [7] Legrand M, Hammer C, De Angelis M, *et al.*, Sulfur-containing species (Methanesulfonate and SO₄²⁻) over the last climatic cycle in the Greenland Ice Core Project (Central Greenland) ice core [J]. *Journal of Geophysical Research*, 1997, **102**(C12): 26 663—26 679.
- [8] Seinfeld J H, Pandis S N. Atmospheric Chemistry and Physics: from Air Pollution to Climate Change [M]. New York: John Wiley & Sons Inc., 1998.
- [9] Legrand M, Feniet—Saigne C, Saltzman E S, *et al.*, Ice-core record of oceanic emissions of dimethylsulphide during the last climate cycle [J]. *Nature*, 1991, **350**: 144—146.
- [10] Saigne C, Legrand M. Measurements of methanesulfonic acid in Antarctic ice [J]. *Nature*, 1987, **330**: 240—242.
- [11] Winner A M, Atkinson R, Pitts J N. Gaseous nitrate radical: possible nighttime sink for biogenic organic compounds. [J]. *Science*, 1984, **224**: 156—159.
- [12] Hynes A J, Wine P H, Semmes D H. Kinetics and mechanisms of OH reaction with organic sulfides [J]. *J. Phys. Chem.*, 1986, **90**: 4 148—4 156.
- [13] Yin F, Grosjean D, Flagan R C, *et al.*, Photooxidation of dimethylsulfide and dimethylsulfide, II, Mechanism evaluation [J]. *J. Atmos. Chem.*, 1990, **11**: 365—399.
- [14] Tumipseed A A, Barone S B, Ravishankara A R. Reaction of OH with dimethylsulfide. 2. Products and mechanisms [J]. *J. Phys. Chem.*, 1990, **100**: 14 703—14 713.
- [15] Kelly P M, Jones P D, Sear C B, *et al.*, Variations in surface air temperatures, 2. Arctic regions, 1881—1980 [J]. *Mon. weather Rev.*, 1982, **110**: 71—83.
- [16] Jones P D, Wigley T M L, Wright P B. Global temperature variations between 1861 and 1984 [J]. *Nature*, 1986, **322**: 430—434.
- [17] O'Dwyer J, Isaksson E, Vinje T, *et al.*, Methanesulfonic acid in a Svalbard ice core as an indicator of ocean climate [J]. *Geophys. Res. Lett.*, 2000, **27**(8): 1 159—1 162.
- [18] Bates T S, Calhoun J A, Quinn P K. Variations in the methanesulfonate to sulfate molar ratio in submicrometer marine aerosol particles over the South Pacific Ocean [J]. *Journal of Geophysical Research*, 1992, **97**(D9): 9 859—9 865.
- [19] Xiao Cunde, Sun Junying, Qin Dahe, *et al.*, Latitude distribution and temperature sensitivity of MSA over south Pacific Ocean precipitation [J]. *Acta Oceanologica Sinica*, 2001, **23**(3): 112—115. [效存德, 孙俊英, 秦大河, 等. 南太平洋降水中 MSA 的纬度分布及其分解的气温敏感性 [J]. *海洋学报*, 2001, **23**(3): 112—115.]
- [20] Ivey J P, Davies D M, Morgan V, *et al.*, Methanesulphonate Antarctic ice [J]. *Tellus*, 1986, **38B**: 375—379.
- [21] Berresheim H. Biogenic sulfur emissions from the subantarctic and Antarctic oceans [J]. *Journal of Geophysical Research*, 1987, **88**: 3 732—3 759.
- [22] Ayers G P, Ivey J P. Methanesulphonate in rainwater at Cape Grim, Tasmania [J]. *Tellus*, 1990, **42B**: 217—222.
- [23] Legrand M, Feniet—Saigne C, Saltzman E S, *et al.*, Spatial and temporal variations of methanesulfonic acid and non—sea—salt sulfate in Antarctic ice [J]. *J. Atmos. Chem.*, 1992, **14**: 245—260.
- [24] Saltzman E S, Savoie D L, Prospero J M, *et al.*, Methanesulfonic acid and non-sea-salt sulfate in Pacific air: regional and seasonal variations [J]. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 1986, **4**: 227—240.
- [25] Ayers G P, Ivey J P, Goodman H S. Sulfate and methanesulphonate in the marine aerosol at Cape Grim, Tasmania [J]. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 1986, **4**: 173—185.
- [26] Grousset F E, Biscaye P E, Revel M, *et al.*, Antarctic (Dome C) ice core dust at 18 ky B P: isotopic constraints on origins [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 1992, **111**: 175—182.
- [27] Gibson J A E, Garrick R C, Burton H R, *et al.*, Dimethylsulfide and the alga *Phaeocystis pouchetii* in Antarctic coastal waters [J]. *Mar. Biol.*, 1990, **104**: 339—346.
- [28] Welch K A, Mayewski P, Whitlow S. Methanesulfonic acid in coastal Antarctic snow related to sea—ice extent [J]. *Geophys. Res. Lett.*, 1993, **20**: 443—446.
- [29] Sun J Y, Ren J W, Qin D H, *et al.*, Sulfur-containing species in a snow pit in the Lambert Glacier basin, East Antarctica [J]. *Annals of Glaciology*, 1999, **29**: 84—88.
- [30] Li S M, Barrie L A, Sirois A. Biogenic sulfur aerosols in the Arctic troposphere, 2. Trends and seasonal variations [J]. *J. Geophys. Res.*, 1993, **98**: 20 623—20 631.
- [31] Roemmich D, McGowan J. Climatic warming and the decline of zooplankton in the California current [J]. *Science*, 1995, **267**: 1324—1326.
- [32] Sigg A, Neftel A. Evidence for a 50% increase in H₂O₂ over the last 200 years from a Greenland ice core [J]. *Nature*, 1991, **351**: 557—559.
- [33] Thompson A M. Photochemical modeling of chemical cycles: issues related to the interpretation of ice core data [A]. Delmas R. Ice Core Studies of Global Biogeochemical Cycles, NATO ASI Ser., Ser. I. Vol.30 [C]. New York: Springer Verlag, 1995. 265—297.
- [34] Yang M X, Yao T D, He Y Q, *et al.*, ENSO events recorded in the Guliya ice core [J]. *Climatic Change*, 2000, **47**: 401—409.
- [35] Pasteur E C, Mulvaney R, Peel D A, *et al.*, A 340 year record of biogenic sulfur from the Weddell Sea area, Antarctica [J]. *Annals of Glaciology*, 1995, **21**: 169—174.
- [36] Whetton P, Ian Rutherford. Historical ENSO teleconnections in the eastern hemisphere [J]. *Climatic Change*, 1994, **28**: 221—253.
- [37] Mulvaney R, Pasteur E C, Peel D A, *et al.*, The ratio of MSA to non—sea—salt sulphate in Antarctic Peninsula ice cores [J]. *Tellus Ser. B*, 1992, **44**: 295—303.
- [38] Han J K, Xie Z C, Zhang X P, *et al.*, Methanesulphonate in firn of King George Island, Antarctica [J]. *Journal of Glaciology*, 2001, **47**(159): 589—594.
- [39] Sun Junying, Qin Dahe, Yao Tandong, *et al.*, Preliminary analyses of biogenic organic acids in Guliya Ice Core [J]. *Journal of Glaciology and Geocryology*, 1998, **20**(2): 163—165. [孙俊

英, 秦大河, 姚檀栋, 等. 古里雅冰芯中生物有机酸的初步分析[J]. 冰川冻土, 1998, 20(2): 163—165.]

[40] Li Xinqing, Qin Daho, Ren Jiawen, *et al.* Organic acids: a review for their sources and measurements [J]. Journal of Glaciolo-

gy and Geocryology, 2000, 22(3): 270—277. [李心清, 秦大河, 任贾文, 等. 生物有机酸的来源及其测试分析方法. [J]. 冰川冻土, 2000, 22(3): 270—277.]

Review of Methanesulphonate in Ice Cores

WANG Jun-xia, YAO Tan-dong

(Key Laboratory of Ice Core and Cold Regions Environment, CAREERI, CAS, Lanzhou Gansu 730000, China)

Abstract: The concentration of MSA in ice cores exhibits a consistent and strong seasonal cycle, with a maximum concentration in summer layer and a minimum in winter layer. The relationships between MSA and temperature, sea—ice and ENSO events are different from different areas. Because MSA in ice cores has the mechanism of migration and relocation in certain conditions, it is doubtful to determine the

simultaneous aerosol concentration by using MSA detection of ice cores, which may bring about more uncertainty. This review summarized the researches of MSA in ice cores from Antarctic Peninsula, Arctic Greenland Ice Sheet and so on. The foreground by using MSA to study the global change is also discussed and prospected.

Key words: MSA; ice core; sea-ice; ENSO