

DOI: 10. 13671/j. hjkxxb. 2014. 0943

岳晓英 李忠勤 樊晋 等. 2015. 天山乌鲁木齐河源 1 号冰川气溶胶可溶性离子观测与分析研究[J]. 环境科学学报 35(9):2723-2731

Yue X Y , Li Z Q , Fan J , et al. 2015. Observation and analysis on soluble ions in aerosols on Glacier No. 1 at the headwater of Urumqi River , Tianshan Mountains , China[J]. Acta Scientiae Circumstantiae 35(9) : 2723-2731

天山乌鲁木齐河源 1 号冰川气溶胶可溶性离子观测与分析研究

岳晓英¹ 李忠勤^{1,2,*} 樊晋³ 魏永山⁴

1. 西北师范大学地理与环境科学学院,兰州 730070

2. 中国科学院寒区旱区环境与工程研究所冰冻圈科学国家重点实验室/天山冰川观测试验站,兰州 730000

3. 兰州大学大气科学学院,兰州 730000

4. 兰州理工大学石油化工学院,兰州 730050

收稿日期:2014-08-31

修回日期:2014-09-28

录用日期:2014-09-28

摘要: 基于 2003 年、2004 年和 2007 年 3 年内共采集的 155 个气溶胶样品的分析测试,探讨了天山乌鲁木齐河源 1 号冰川区气溶胶中可溶性离子的组成及年际变化特征,并对其可能来源进行了分析。结果表明,气溶胶可溶性离子平均浓度为 $2.759 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$,化学组成以 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 Ca^{2+} 和 CO_3^{2-} 为主,冰川区大气环境呈碱性。可溶性离子总质量浓度年际变化特征为 2007 年 > 2004 年 > 2003 年,主要离子组成没有发生明显变化,但单一离子浓度变化不尽相同,其原因主要与沙尘活动的强弱有关。 Ca^{2+} 、 Na^+ 、 Mg^{2+} 、 CO_3^{2-} 和 Cl^- 主要可能来自陆源矿物,而 NO_3^- 和 NH_4^+ 很大程度上以人为源为主;并且发现 SO_4^{2-} 和 K^+ 可能同时受陆源地与人类活动来源的影响。通过气团轨迹聚类分析得出,冰川区大气主要受来自西南方、西方及西北方 3 个方向气团的控制,这些气团均经过伊犁河谷或阿拉山口到达冰川区,其中,在距地面 2000 m 以下高度传输的气团会带来大量的沙尘物质,影响冰川区大气环境。

关键词: 乌鲁木齐河源 1 号冰川; 气溶胶; 可溶性离子; 特征; 来源

文章编号:0253-2468(2015)09-2723-09

中图分类号:X513

文献标识码:A

Observation and analysis on soluble ions in aerosols on Glacier No. 1 at the headwater of Urumqi River , Tianshan Mountains , China

YUE Xiaoying¹ , LI Zhongqin^{1,2,*} , FAN Jin³ , WEI Yongshan⁴

1. College of Geography and Environment Sciences , Northwest Normal University , Lanzhou 730070

2. State Key Laboratory of Cryospheric Sciences/Tianshan Glaciological Station , Cold and Arid Regions Environmental and Engineering Research Institute , Chinese Academy of Sciences , Lanzhou 730000

3. College of Atmospheric Science , Lanzhou University , Lanzhou 730000

4. School of Petrochemical Technology , Lanzhou University of Technology , Lanzhou 730050

Received 31 August 2014;

received in revised form 28 September 2014;

accepted 28 September 2014

Abstract: Major soluble ions were measured in 155 aerosol samples collected at Glacier No. 1 at the headwater of Urumqi River in Tianshan Mountains in the year 2003 , 2004 and 2007. Concentration , annual change and sources of aerosol were analyzed. The average concentration of water-soluble ions was $2.759 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, and NO_3^- , SO_4^{2-} , Ca^{2+} and CO_3^{2-} were major compositions. Ambient air condition over the glacier area was characterized by alkaline. Inter annual variation of total water-soluble ions was the highest in 2007 , followed by 2004 and 2003 , with different trends for different ions. Concentrations of aerosol ions were mainly dependent on the strength of dust storm in Asia. For soluble inorganic ions , Ca^{2+} , Na^+ , Mg^{2+} , CO_3^{2-} and Cl^- were mostly from the land source , while NO_3^- and NH_4^+ were mainly from the anthropogenic source. SO_4^{2-} and K^+ were mainly originated from both crustal surface and anthropogenic sources. According to the air mass trajectory clustering analysis , Glacier No. 1 was mainly influenced by airflows from three directions , southwest , west and northwest. At about 2000 m (AGL) , large amount of dust were carried by these airflows and impacted the ambient environment of glacier area.

Keywords: Urumqi Glacier No. 1; aerosols chemistry; soluble ions; characteristics; sources

基金项目: 中科院重点部署项目(No. KJZD-EW-G03-01); 国家自然科学基金面上项目(No. 41471058)

Supported by the Key Research Program of the Chinese Academy of Sciences (No. KJZD-EW-G03-01) and the National Natural Science Foundation of China(No. 41471058)

作者简介: 岳晓英(1988—),女,E-mail: yuexiaoying2011@126.com; * 通讯作者(责任作者) E-mail: lizq@lzb.ac.cn

Biography: YUE Xiaoying(1988—) female , E-mail: yuexiaoying2011@126.com; * Corresponding author E-mail: lizq@lzb.ac.cn

1 引言(Introduction)

大气气溶胶是指大气与悬浮在其中的固体和液体微粒共同组成的多相体系,是大气成分的重要组成部分(王明星,1999).它不仅可以通过吸收和散射太阳辐射及地表长波辐射来改变地气系统能量收支平衡,还可以作为云凝结核或冰核改变云的微物理和光学特性及云的降水效率,从而间接地影响气候(张小曳,2007).除此之外,气溶胶作为主要的空气污染物之一,不但与烟雾事件、臭氧层破坏、酸雨形成及大气雾霾等环境问题有密切关系,而且对局地空气质量及人体和其它生物的生理健康也有影响.作为影响气候变化的一个重要因子,气溶胶的气候及环境效应亟待深入研究.由于人类活动及自然环境等因素的影响,大气气溶胶的浓度及组成有明显的地域差异性.高海拔地区的大气气溶胶在反映全球大气环境质量和大气污染对气候的影响方面有着重要的意义(温玉璞等,2001).冰川作为气溶胶颗粒的一个储藏器,是认识气溶胶化学组成变化的良好介质.在冰川区开展气溶胶研究不仅可以了解该区的的大气环境状况,为模拟气溶胶的空间分布及其辐射强迫提供基础数据,而且可与雪冰样品相结合研究化学物质在气-雪-冰之间的迁移转化机制,为更好地解释冰芯记录提供有利信息.对研究大气环境的本底状况与历史变化,以及自然和人类活动对大气环境的影响等都具有重要意义(Mayewski *et al.*,1990).因此,自20世纪80年代以来,人们在世界很多高海拔地区都进行了气溶胶的观测研究工作(Yalcin *et al.*,2006; Ming *et al.*,2007; Shrestha *et al.*,2000; Zhang *et al.*,2012; Zhou *et al.*,2012).

天山地区位于中亚干旱半干旱区、亚洲沙尘活动源区范围内,四周被广袤的沙漠、戈壁所包围.在此处开展大气气溶胶的研究,有助于我们认识亚洲沙尘源区大气的本底状况及沙尘气溶胶的远距离传输机制.自1996年以来人们在天山地区开展了一系列大气气溶胶的研究(Sun *et al.*,1998; 张明军等,2010; Zhao *et al.*,2006; 张坤等,2008; 张宁宁等,2009; 周平等,2009; Zhao *et al.*,2010; Li *et al.*,2011),但这些研究大都集中在短时期的变化特征,或者对单一离子及气雪关系上.对较长时段气溶胶组成特征的研究较缺乏,对区域内气溶胶来源的分析也较少开展.因此,本文在观测取样和广泛检索

分析前人研究的基础上,通过对乌鲁木齐河源1号冰川2003年、2004年、2007年3年内共采集的155个气溶胶样品的分析,探讨该区气溶胶中可溶性离子的组成及其年际变化特征,并对其可能来源进行分析.

2 研究区概况(Study area)

乌鲁木齐河源1号冰川($86^{\circ}49'E$, $43^{\circ}06'N$) (以下简称1号冰川)位于天山中部喀拉乌成山北坡乌鲁木齐河源区处,是乌鲁木齐河的正源头.整个河源区共发育7条冰川,1号冰川面积最大,它是一条山谷-冰斗冰川,长2.035 km,面积1.677 km^2 . 朝向东北,由东、西两支构成(1993年分离),冰川雪线平均高度为4075 m,冰舌末端高度为3777 m(李忠勤,2011).冰川四周被广袤的沙漠和戈壁所包围,东临东新疆和西甘肃沙地,以及内蒙古戈壁高原,西接哈萨克斯坦的穆云库姆沙漠,北与古尔班通古特沙漠相通,南与塔克拉玛干沙漠相邻(图1).冰川周围分布有大片裸露的山体及冰碛沉积物,富含钠、钙、镁、铁等元素(骆鸿珍,1983).该区属典型的大陆性气候区,西风带在天山上空起主导作用.1号冰川属于夏季补给型冰川,降水主要发生在5—9月,集中了全年88%的降水量,且以湿雪、雹和霰等固态降水为主(杨大庆等,1992).同时,夏季也是冰川强烈消融的季节,这种积累与消融同期的特点形成了1号冰川极具特色的物理及化学演化特征.

此外,1号冰川距离人类活动密集区较近.冰川东北方向直线距离约105 km处的乌鲁木齐市,空气污染十分严重.河谷下游50 m处的后峡镇分布有工业活动区,如采石场、钢铁厂和水泥厂等;在距冰川

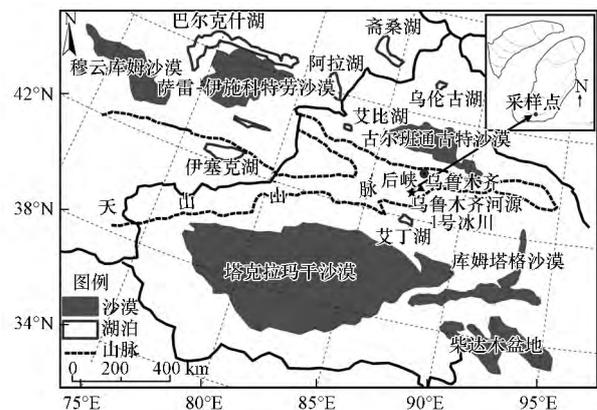


图1 乌鲁木齐河源1号冰川地理位置及周边环境

Fig. 1 Location of Glacier No. 1 at the headwater of Urumqi River

东南 2 km 处的 216 国道,是由北疆通向南疆最近的一条通道,全年运输繁忙.煤、石油等化石燃料的燃烧和居民生活排放的污染物在适宜的条件下可被地方性的环流系统携带到 1 号冰川区.

3 数据资料与分析方法(Data and methods)

3.1 样品的采集与分析

气溶胶采样点位于 1 号冰川东支粒雪盆后壁海拔 4130 m 处.该位置属于冰川上日照时间最短的区域,尤其在冬季,完全无直接日照,而且风大寒冷,与许多高纬度极地气候条件相似.样品采集于 2003 年 1 月—2005 年 1 月和 2007 年 1—12 月,共 155 个,采样频率为每周 1 次,在夏季会加密采集.采样一般于早晨 10:00 开始.抽气量介于 $2.98 \sim 8.35 \text{ m}^3$ 不等,主要取决于天气状况,在有降水和浓雾天气下不进行采样工作.样品使用美国 New Hampshire 大学研发生产的小流量滤器采集,滤膜为 Pall 公司生产的背景浓度较低的 Zeflour Teflon 滤膜.采样时平均流速为 $1.58 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$,线流速为 $25.3 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$.采样体积用在线体积流量计测量,并记录采样开始和结束时的气温及大气压,用于计算流经滤膜的空气标准体积(标准状态,1 个大气压,0 °C).所采集到的气溶胶样品于 4 °C 恒温避光保存,直至分析.

样品分析在中科院寒区旱区环境与工程研究所冰冻圈科学国家重点实验室内 100 级超净环境中完成.样品预处理过程为:首先将滤膜用 200 μL 色谱纯甲醇完全润湿,然后用 25 mL 去离子水提取,最后超声波振荡 30 min,用所得溶液进行分析.分析仪器使用 Dionex-320 型离子色谱仪,具体测定过程参见文献(赵中平等,2004).采样及分析过程中所有操作都采取严格措施,防止可能的污染.

此外,为了获得较准确的分析结果,实验过程中还对空白滤膜进行了分析,并在浓度计算时进行了扣除.野外空白滤膜的采集过程与样品完全一样,也是先装入采样头,拿到野外进行采样(不抽气),之后取出并置于干净的样品瓶中,4 °C 恒温避光保存.本研究共对 8 个空白滤膜进行了分析,用以估计样品采集和分析过程中所带来的污染物的种类和大小.8 个空白膜中所测 8 种离子的平均含量($\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$)分别为: Ca^{2+} 2.843、 NH_4^+ (低于检测限)、 Na^+ 2.147、 Mg^{2+} 0.221、 K^+ 0.043、 NO_3^- 9.608、 SO_4^{2-} 13.730、 Cl^- 4.441.分析过程中可以看出,空白膜中的离子浓度明显低于气溶胶样品中各离子的浓度

值.为使所测值更加精确,在进行浓度计算时,首先将空白膜中各离子的平均浓度予以扣除,然后将所得的每个气溶胶样品浓度值再除以其标准状况下的采样体积,即得到其实际浓度值.

3.2 沙尘暴数据

研究中涉及到的沙尘暴发生日期和强度数据均来自中国气象科学数据共享服务网(<http://cdc.cma.gov.cn/home.do>),包括蔡家湖、奇台、阿克苏、喀什、库车、阿合奇、柯坪、塔城、托里、乌苏、伊宁、乌鲁木齐、拜城、七角井、淖毛湖、乌恰 16 个站点(图 2).



图 2 沙尘暴站点分布

Fig. 2 Distribution of sandstorm station

3.3 污染气体数据

本文中涉及到的 SO_2 和 NO_2 浓度数据来自国家环境保护总局(<http://www.zhb.gov.cn/>)和新疆环保厅(<http://www.xjepb.gov.cn/>)2004 年、2007 年发布的乌鲁木齐、伊宁、博乐、石河子 4 个城市每日大气污染指数 API,通过表 1 所示的公式转化为相应的浓度值(徐昶,2010).

表 1 API 转化为浓度值所用的公式

Table 1 Formula of API to concentrations

API	公式形式			
	PM_{10}	SO_2	NO_2	O_3
<50	$C = \text{API}$	$C = \text{API}$	$C = 1.6\text{API}$	$C = 2.4\text{API}$
50~100	$C = 2\text{API} - 50$	$C = 2\text{API} - 50$	$C = 0.8\text{API} + 40$	$C = 1.6\text{API} + 40$
100~200	$C = 2\text{API} - 50$	$C = 6.5\text{API} - 500$	$C = 1.6\text{API} - 40$	$C = 2\text{API}$
200~300	$C = 0.7\text{API} + 210$	$C = 8\text{API} - 800$	$C = 2.85\text{API} - 290$	$C = 4\text{API} - 400$
300~400	$C = 0.8\text{API} + 180$	$C = 5\text{API} + 100$	$C = 1.85\text{API} + 10$	$C = 2\text{API} + 200$
400~500	$C = \text{API} + 100$	$C = 5.2\text{API} + 20$	$C = 1.9\text{API} - 10$	$C = 2\text{API} + 200$

注:浓度单位均为 $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$.

3.4 分析方法

本研究采用因子分析法分析各离子的主要来

源. 因子分析是一种多元统计方法, Blifford 等 (1967) 最早用该方法研究了美国 30 多个城市的气溶胶来源, 此后, 国内外多位学者先后采用该方法对各地的气溶胶来源进行分析, 并取得了满意的结果 (Salvador *et al.*, 2004; 徐建中等, 2007). 目前, 因子分析法已经成为气溶胶源解析的一种有效方法. 其基本思路为: 通过分析各因子(气溶胶来源)对各变量(离子)的载荷, 确定主要因子, 并依据载荷离子的化学属性判断气溶胶的来源. 方法的详细介绍见文献(王明星, 1985). 本研究中因子分析法中公因子数的确定原则为各变量提取率大于 80%, 结果经过方差最大正交旋转.

同时, 为了进一步验证 1 号冰川区大气气溶胶的可能来源, 本文利用 NOAA 提供的 HYSPLIT 气团后向轨迹传输模型, 结合美国国家环境预报中心 NCEP/NCAR I (CDC-I) 气象数据库提供的全球再分析格点 (2.5° × 2.5°) 数据, 以 1 号冰川海拔 4130 m 处采样点 (86°49'E, 43°06'N) 为气团运动的终点, 以每天 8:00 (0:00 UTC) 和 20:00 (12:00 UTC) 在距离模型地面 2700 m (AGL) 处使用 HYSPLIT 4.8 model 模拟反向计算了采样期间到达 1 号冰川气溶胶采样点的气团传输轨迹 (3 d). 最后, 使用轨迹聚类平均法将气团轨迹进行聚类, 模拟计算出采样期

间到达采样点的平均气团轨迹.

4 结果与讨论 (Results and discussion)

4.1 气溶胶中可溶性离子化学组成特征

利用气溶胶可溶性离子中阴、阳离子当量浓度的比值来分析评估大气环境的酸碱性是日前普遍应用的一种方法 (Wang *et al.*, 2005; 赵淑惠, 2011). 其计算过程为, 首先将各个离子的质量浓度 ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) 换算成当量浓度 ($\mu\text{eq}\cdot\text{m}^{-3}$), 换算公式为: 当量浓度 = 化合价 × (质量浓度 / 元素质量); 其次, 利用阴阳离子当量浓度之和的比值来分析大气环境的酸碱度. 此外, 根据电中性原理, 如果所有的可溶性离子均被检测出来, 则阴阳离子的当量浓度比 (Σ^+ / Σ^-) 应接近 1. 经计算, 1 号冰川大气气溶胶中 Σ^+ / Σ^- 为 1.672 (表 2), 比值大于 1.0, 大气环境呈碱性. 但考虑到气溶胶中 Σ^+ / Σ^- 远远大于 1.0, 表明阳离子过剩, 气溶胶中存在不可忽略的且未被测定的 CO_3^{2-} . 本研究采用阴阳离子平衡法 ($[\text{CO}_3^{2-}] = \Sigma^+ - \Sigma^-$) 来估算 CO_3^{2-} 的浓度, 这也是目前应用较多的一种方法 (孙俊英等, 2002; 冯芳等, 2011). 经计算, 气溶胶中 CO_3^{2-} 的当量浓度为 $17.470 \text{ neq}\cdot\text{m}^{-3}$, 转化为质量浓度为 $0.524 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$.

表 2 乌鲁木齐河源 1 号冰川气溶胶中可溶性离子的当量浓度值

NO_3^-	SO_4^{2-}	Ca^{2+}	Mg^{2+}	K^+	Na^+	NH_4^+	Cl^-	CO_3^{2-}	Σ^+	Σ^-	Σ^+ / Σ^-
11.298	11.592	24.533	4.115	1.343	6.814	6.636	3.081	17.470	43.441	25.971	1.672

注: $\Sigma^+ = [\text{Ca}^{2+}] + [\text{Mg}^{2+}] + [\text{K}^+] + [\text{Na}^+] + [\text{NH}_4^+]$; $\Sigma^- = [\text{NO}_3^-] + [\text{SO}_4^{2-}] + [\text{Cl}^-]$; $[\text{CO}_3^{2-}] = \Sigma^+ - \Sigma^-$.

如表 3 所示, 所测气溶胶中可溶性离子平均浓度为 $2.759 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 其中, 最大值为 $16.873 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 出现于 2007 年 3 月; 最小值为 $0.650 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 出现于 2003 年 8 月. 所有阴离子中 NO_3^- 的浓度最高, 为 $0.700 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, SO_4^{2-} 次之, 为 $0.556 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, Cl^- 浓度最低, 仅为 $0.109 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. 而所有阳离子中, Ca^{2+} 浓度最高, 为 $0.491 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 其次是 Na^+ ,

为 $0.157 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. 所测阳离子浓度大小顺序为: $\text{Ca}^{2+} > \text{Na}^+ > \text{NH}_4^+ > \text{K}^+ > \text{Mg}^{2+}$, 与元素地壳中的丰度顺序 $\text{Ca}^{2+} > \text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{Mg}^{2+}$ 相同, 这意味着该区大气气溶胶中可溶性阳离子组成以地壳物质为主, 与气溶胶微观形貌特征研究的结果一致 (Liet *et al.*, 2011), 一定程度反映

表 3 乌鲁木齐河源 1 号冰川气溶胶中可溶性离子的质量浓度

数据类型	NO_3^-	SO_4^{2-}	Ca^{2+}	Mg^{2+}	K^+	Na^+	NH_4^+	Cl^-	CO_3^{2-}	Σ
平均值	0.700	0.556	0.491	0.049	0.052	0.157	0.120	0.109	0.524	2.759
最大值	3.695	5.702	3.515	0.624	0.314	1.410	0.747	1.459	5.153	16.873
最小值	-	0.055	0.025	0.003	0.009	0.010	-	0.006	-	0.650
标准差	1.044	1.054	0.685	0.119	0.074	0.263	0.182	0.332	0.892	3.391

注: $\Sigma = [\text{Ca}^{2+}] + [\text{Mg}^{2+}] + [\text{K}^+] + [\text{Na}^+] + [\text{NH}_4^+] + [\text{NO}_3^-] + [\text{SO}_4^{2-}] + [\text{Cl}^-] + [\text{CO}_3^{2-}]$.

了冰川区大气环境受地壳源影响很大. NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 Ca^{2+} 和 CO_3^{2-} 的质量浓度百分比分别为 25%、20%、19% 和 18% , 占总可溶性离子浓度的 82% , 为 1 号冰川大气气溶胶可溶性离子的主要组成成分.

利用二元相关性分析气溶胶中各种离子的存在形式, 并计算了阴阳离子间的相关系数, 相关性高的离子之间优先构成化学物种(李娟 2009). 表 4 显示, NH_4^+ 只与 NO_3^- 表现出显著的相关性, 相关系数为 0.834, 表明 NH_4^+ 主要以 NH_4NO_3 的形式存在, 这与张明军等(2010)认为该区域 NH_4^+ 主要以 NH_4HSO_4 和 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 的形式存在, 并伴有少量

NH_4NO_3 气溶胶存在的的结果不同. Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 和 Na^+ 分别于 Cl^- 、 CO_3^{2-} 、 SO_4^{2-} 表现出显著的相关性, 表明 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 和 Na^+ 首先以 CaCl_2 、 MgCl_2 、 NaCl 的形式存在, 其次与 CO_3^{2-} 结合形成 CaCO_3 、 MgCO_3 和 Na_2CO_3 , 多余的 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 和 Na^+ 会与 SO_4^{2-} 结合, 以 CaSO_4 、 MgSO_4 、 Na_2SO_4 的形式存在, 考虑到气溶胶中 Cl^- 的含量较低, 因此, Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 和 Na^+ 主要以碳酸盐和硫酸盐的形式存在. K^+ 与 4 种阴离子之间均表现出较显著的相关性, 表明 K^+ 的存在形式比较复杂, 可能 4 种形式的盐类同时存在.

表 4 乌鲁木齐河源 1 号冰川气溶胶中可溶性离子相关性 ($N=61$ $p<0.05$)

Table 4 Correlation coefficients between soluble ions in aerosols collected at Urumqi Glacier No. 1

	NO_3^-	SO_4^{2-}	Cl^-	CO_3^{2-}	Ca^{2+}	Mg^{2+}	K^+	Na^+
SO_4^{2-}	0.325							
Cl^-	0.147	0.783						
CO_3^{2-}	-0.045	0.693	0.941					
Ca^{2+}	0.260	0.893	0.912	0.891				
Mg^{2+}	0.169	0.802	0.946	0.914	0.877			
K^+	0.434	0.654	0.563	0.448	0.703	0.446		
Na^+	0.125	0.745	0.933	0.896	0.824	0.942	0.444	
NH_4^+	0.834	0.456	0.172	-0.005	0.260	0.215	0.281	0.138

4.2 可溶性离子的变化特征

在较早的研究中, 对气溶胶可溶性离子的季节变化特征和可能的影响因素进行了分析讨论, 结果发现(岳晓英 2014): 总体上, 可溶性离子的质量浓度变化呈现出夏季 > 秋季 > 春季 > 冬季的季节特征, 主要的化学离子中, 除 NO_3^- 的季节变化呈现出秋季 > 夏季 > 冬季 > 春季的特征外, 其余离子均不同程度的呈现出夏季、春季、秋季、冬季浓度依次降低的趋势. 这主要与各离子在不同季节来源的差异及理化特性有关, 沙尘活动的强度, 以及受温度、湿度、风向等气象条件影响的气溶胶气粒转化程度是影响离子浓度季节变化的重要因素; 此外, 人类活动是影响 NO_3^- 季节变化的重要因素.

可溶性离子总质量浓度的年际变化趋势为 2007 年最高, 为 $3.132 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 2004 年次之, 为 $2.811 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 2003 年最低, 仅为 $2.030 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. 气溶胶中阴阳离子平均浓度的排序分别为: 2007 年, $\text{NO}_3^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{Ca}^{2+} > \text{CO}_3^{2-} > \text{Na}^+ > \text{NH}_4^+ > \text{Cl}^- > \text{Mg}^{2+} > \text{K}^+$; 2004 年, $\text{CO}_3^{2-} > \text{NO}_3^- > \text{Ca}^{2+} > \text{SO}_4^{2-} > \text{Na}^+ > \text{NH}_4^+ > \text{Cl}^- > \text{Mg}^{2+} > \text{K}^+$; 2003 年, $\text{NO}_3^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{Ca}^{2+} > \text{CO}_3^{2-} > \text{Na}^+ > \text{Cl}^- > \text{NH}_4^+$

$> \text{K}^+ > \text{Mg}^{2+}$. 由此可见, 气溶胶中主要可溶性离子组成没有发生明显变化, 仍然以 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 Ca^{2+} 和 CO_3^{2-} 为主, 但在总可溶性离子平均浓度中所占的百分比有所波动, 2007 年为 83.3%, 2004 年为 85.6%, 2003 年为 76.5%.

从单一离子浓度及其在相应年份中所占比例来看(图 3), 9 种离子的变化特征大致可以分为 4 类. 第 1 类为 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 和 NH_4^+ , 三者的年平均浓度在 2003 年和 2004 年相差甚微, 2007 年明显高于前两年, 但相应年份的比例却表现为: NO_3^- 为 2007 年 > 2003 年 > 2004 年, SO_4^{2-} 和 NH_4^+ 为 2003 年 > 2007 年 > 2004 年的特点, 表明 NO_3^- 含量的增加是导致 2007 年总可溶性离子浓度较高的主要原因; 第 2 类为 Ca^{2+} 、 CO_3^{2-} 和 Mg^{2+} , 其平均浓度和所占比例均表现出 2004 年和 2007 年较高, 2003 年最低的特点, 表明 Ca^{2+} 和 CO_3^{2-} 含量的增加是导致 2004 年总可溶性离子浓度较高的主要原因; 第 3 类为 Na^+ 和 Cl^- , 其平均浓度和所占比例不同程度的表现为 2003 年最高, 2007 年次之, 2004 年最低的趋势; 第 4 类为 K^+ , 其平均浓度和所占比例在这 3 年期间均比较低, 没有发生明显变化.

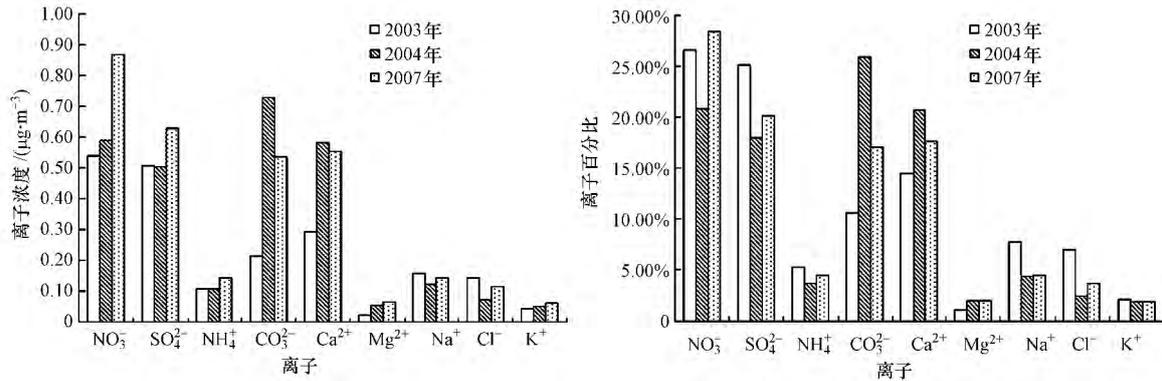


图3 乌鲁木齐河源1号气溶胶可溶性离子浓度的年际变化和各离子贡献

Fig. 3 Annual changes and relative contribution of the average concentrations of soluble ions in aerosols collected at Urumqi Glacier No. 1

为了进一步探究气溶胶离子年际变化的原因及其蕴含的环境信息,选取了天山周围16个气象站2003年、2004年和2007年的沙尘暴数据及4个主要城市的空气质量数据进行分析。结果发现(表5),2004年天山周围出现沙尘天气的次数最多,为29次,大于2007年和2003年,其中,出现强沙尘暴天气4次、沙尘暴天气6次。而2007年虽然全年出现沙尘天气的频次与2003年相当,均为18次,但出现强沙尘暴天气和沙尘暴天气的次数大于2003年(2007年分别为1次和9次,2003年分别为2次和4次)。许多研究显示,沙尘中含有丰富的 Ca^{2+} 、 CO_3^{2-} 和 Mg^{2+} 等矿质离子(Okada *et al.*, 2004)。据此推测,2004年、2007年气溶胶离子含量较高(尤其是矿质离子的含量较高)可能是这一时段多频次、高强度的沙尘活动造成的。 NO_3^- 和 NH_4^+ 的年际

变化显示,自2003年以来, NO_3^- 和 NH_4^+ 在气溶胶中的含量有所增加,其原因可能与人类活动有关。为此,表6列出了1号冰川周围主要城市大气中 NO_2 和 SO_2 的年平均浓度。随着大气污染的控制及城市能源结构的改变,城市大气中 NO_2 和 SO_2 的年平均浓度2007年较2004年有明显下降,但冰川区大气中 NO_3^- 和 SO_4^{2-} 含量却有增加,其原因可能为随着城市的发展,城市大气氧化性的提高,加速了气态污染物向固态颗粒物的转化。由此可见,冰川区大气环境对反映周围大气质量状况变化的响应敏感,周边城市排放的污染物在一定条件下会随着气团的传输到达冰川上空进而影响该地区的大气环境。此外,冰川区周围的人类活动,如交通运输、工业生产、牧民生活

表5 天山地区沙尘天气统计

Table 5 Summary of dust weather in Tianshan Mountain

天气类型	能见度/km	天数/d				
		2003年	2004年	2007年	1996年5—6月	2007年5—6月
浮尘	≥ 10	11	14	5	4	2
扬沙	1~10	1	5	3	4	1
沙尘暴	0.5~1	4	6	9	1	3
强沙尘暴	0.05~0.5	2	4	1	2	1
特强沙尘暴	<0.05	0	0	0	0	0
总沙尘天气	—	18	29	18	11	7

表6 2004年、2007年伊宁、博乐、石河子和乌鲁木齐市 SO_2 和 NO_2 浓度状况

Table 6 Concentration of SO_2 and NO_2 of Yining, Bole, Shihezi, and Urumqi in 2004 and 2007

年份	伊宁市		博乐市		乌鲁木齐市		石河子市	
	SO_2	NO_2	SO_2	NO_2	SO_2	NO_2	SO_2	NO_2
2004	312.1	317.2	166.8	109.2	172.7	116.7	77.9	87.1
2007	88.1	94.3	65.4	82.5	87.5	66.8	71.4	85.9

排放的污染物,以及生物质的燃烧、动物尸体及其排泄物的分解对冰川区大气环境的作用也不容忽视.

4.3 气溶胶来源分析

本研究采用因子分析法分析各离子的主要来源.由表 7 所示的因子分析结果得出 9 种离子可归结为 3 个因子.因子 1 解释方差为 65.04%, Ca^{2+} 、 CO_3^{2-} 、 Na^+ 、 Mg^{2+} 、 SO_4^{2-} 、 Cl^- 在其上有较高载荷, K^+ 在因子 1 上也有载荷,主要代表陆地上的沙尘、盐湖等局地矿物源.天山四周沙漠戈壁广布,且 1 号冰川周围分布的大量裸露山体及冰碛物中以角闪石、绿帘石、石英、长石为主,含有大量 Ca、Mg、Na、K 等元素(骆鸿珍,1983),在风力作用下可将这些物质输入至大气中,成为冰川区矿质离子的主要来源.此外,天山山区周边丰富的盐矿资源也为 Na^+ 、 SO_4^{2-} 、 Cl^- 等提供了充足来源.因子 2 解释方差为 21.04%, NO_3^- 、 NH_4^+ 这 2 种离子在其上载荷较大, SO_4^{2-} 在其上也有一定载荷,代表了化石燃料的燃烧及动植物代谢,以及生物体腐烂、化学肥料的使用等混合源.1 号冰川距有 200 万人口的乌鲁木齐市仅有 105 km,且距乌鲁木齐河谷的后峡镇仅 50 km,同时 216 国道距冰川也仅有 2 km,这些地区的空气污染物在大气环流的作用下完全有可能被携带至冰川区.另外,新疆是我国重要的牧区之一,畜载量高,夏秋季节,人类农牧活动频繁,动植物的新陈代谢及尸体的分解,以及化肥的使用等都会产生丰富的氮素,成为 NO_3^- 和 NH_4^+ 的另一个重要来源.因子 3 解释方差为 7.18%,其中, K^+ 载荷最大, Ca^{2+} 和 SO_4^{2-} 也有较高的负载,代表了生物质燃烧、粉尘矿物等的远距离传输及河谷下游水泥厂、采石场等人类工业活动的排放. K^+ 是生物质燃烧的示踪物(Pio *et al.*, 2008),且中亚哈萨克斯坦东部的草原大火在 1 号冰川雪层中已有记录(王圣杰等,2011);里海低地、土库曼斯坦的沙漠及碱性土壤中 Ca 含量丰富,可能为天山地区含 Ca 气溶胶的重要源区.此外,乌鲁木齐河谷下游自 1958 年来先后建有水泥厂、火力发电厂、钢铁厂等企业.生产水泥的多种原料中都含有 K,在煅烧水泥熟料的过程中有一部分会挥发,且在生产过程中还会添加石膏(主要成分 CaSO_4) 等物质(曹士勇等,2005);火力发电过程中煤的燃烧也会释放较多的含硫物质.河谷内盛行的山谷风很有可能将这些工业活动排放物带至冰川区. SO_4^{2-} 在因子 1 上载荷最大,但在因子 2 和因子 3

上也均有较大的载荷,表明它同时受陆源矿物和人为活动的影响,既有来自沙尘矿物的输入,如亚洲粉尘中含有大量的矿物盐类 CaSO_4 等;也有来自人为含硫污染物的排放,如燃料(煤炭、石油等)燃烧.

表 7 因子分析结果($N=61$)

Table 7 Loading for factor analysis of nine ions

离子	载荷			提取率
	因子 1	因子 2	因子 3	
Mg^{2+}	0.970	0.128	0.102	96.7%
Na^+	0.953	0.060	0.106	92.2%
CO_3^{2-}	0.951	-0.126	0.181	95.3%
Cl^-	0.944	0.064	0.251	95.9%
Ca^{2+}	0.849	0.156	0.457	95.4%
SO_4^{2-}	0.750	0.338	0.401	83.8%
NH_4^+	0.108	0.967	0.032	94.8%
NO_3^-	0.012	0.919	0.242	90.3%
K^+	0.328	0.222	0.908	98.2%
特征值	5.853	1.925	0.646	—
解释方差	65.04%	21.04%	7.18%	—
累计方差	65.04%	86.43%	93.61%	—

同时,为了进一步探究 1 号冰川区大气气溶胶的可能来源,揭示该地区气团传输的长期状况,本文利用 HYSPLIT 气团后向轨迹传输模型,模拟计算了采样期间到达 1 号冰川气溶胶采样点的气团传输轨迹(3 d),并使用轨迹聚类平均法将 3 年 2191 条气团轨迹进行聚类,计算出采样期间到达采样点的平均气团轨迹.从图 4 可以看出,1 号冰川主要受来自西南方、西方及西北方 3 个方向气团的控制.

第一类气团占全部气团总条数的 23%,从西面传输至 1 号冰川上空.它源于东欧平原俄罗斯西部的莫斯科附近,向东经过乌拉尔山脉南端进入哈萨克斯坦境内,转而向东南方向传输,途径巴尔克什湖、萨雷-伊施科特劳沙漠,沿伊犁河谷达到 1 号冰川上空,该气团主要是在高空平流层内传输,代表的是高空远距离传输的气团.从气团在全年 12 个月中的数量分布情况来看,这类气团在各月都有分布,且月变化微弱,表明 1 号冰川全年受该气团持续稳定的影响,这与天山地区盛行的西风环流关系密切.第二类气团占全部气团总条数的 55%,从西南方向传输至 1 号冰川上空.它起源于里海东岸,向东穿过卡拉库姆沙漠、帕米尔高原北部,沿伊犁河谷南侧到达 1 号冰川.这类气团主要是在距离地面 2000 m 以下高度传输,所经过的地区多为中亚干旱区,沙漠广布,且从该气团在各个月的分布情况看,月变

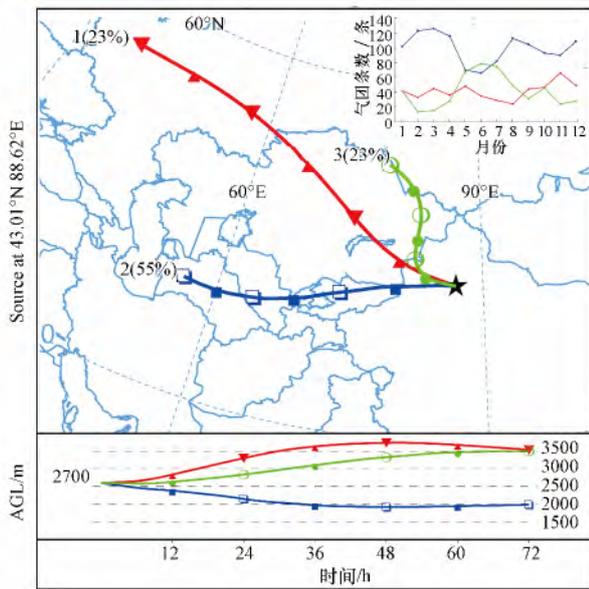


图4 2003、2004和2007年3年间到达1号冰川采样点的气团轨迹聚类平均图

Fig. 4 Cluster mean trajectories ending at the sampling site of the Ürümqi Glacier No. 1 in 2003, 2004 and 2007

化明显,在冬末春初和夏末秋初出现两个高值区。这类气团的低空传输将大量的沙尘颗粒从中亚干旱区输入至1号冰川地区,同时也导致了该地区气溶胶矿物质离子浓度在此时出现高值。第三类气团占全部气团总条数的23%,主要从西北方向传输至1号冰川上空。该气团主要源自于西西伯利亚北部,经过哈萨克斯坦,通过阿拉山口进入并影响1号冰川。这类气团也主要在空中平流层内传输,代表了高空远距离传输气团,在4—8月份盛行。此外,这些气团在传输过程中还要经过人类活动密集区,如境外的比什凯克、塔什干、阿斯塔纳及我国新疆境内的伊宁、博乐、石河子等地,这些区域工业活动较多,故这些地区的人类污染物随着气团的传输而到达高海拔冰川表面是完全可能的。

5 结论(Conclusions)

1) 气溶胶可溶性离子平均浓度为 $2.759 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$,化学组成以 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 Ca^{2+} 和 CO_3^{2-} 为主,约占总可溶性离子浓度的82%。冰川区大气环境呈碱性。 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 和 Na^+ 主要以碳酸盐和硫酸盐的形式存在,而 NH_4^+ 主要以 NH_4NO_3 的形式存在。 K^+ 的存在形式比较复杂,可能4种盐类同时存在。

2) 气溶胶可溶性离子的年际变化特征为:总质

量浓度年际变化为2007年>2004年>2003年,主要可溶性离子组成没有发生明显变化,但单一离子的浓度变化不尽相同。气溶胶离子浓度的变化主要与沙尘活动的强度有关;冰川区大气环境对周围大气质量状况的变化响应敏感,周边城市排放的污染物一定条件下会随着气团的传输到达冰川上空进而影响该地区的大气环境。

3) 通过因子分析得出,9种离子可归为3个因子。因子1代表陆地上的沙尘、盐湖等局地矿物源;因子2代表化石燃料的燃烧及动植物代谢,以及生物体腐烂、化学肥料的使用等混合源;因子3代表了生物质燃烧、粉尘矿物等的远距离传输及河谷下游水泥厂、采石场等人类工业活动的排放。由气团轨迹的聚类分析得出,1号冰川主要受来自西南方、西方及西北方3个方向气团的控制,这些气团均经过伊犁河谷或阿拉山口到达1号冰川地区,其中,在距离地面2000 m以下高度传输的气团会带来大量的沙尘物质,对冰川区大气环境影响较大。

致谢:本研究是天山冰川观测试验站开展的雪冰现代过程研究项目的一部分,是在全体观测和研究人员集体努力下完成的,谨此对参加本研究的每一位观测人员及项目组人员表示衷心感谢!

责任作者简介:李忠勤(1962—),男,研究员,主要从事冰川与环境方面的研究。E-mail: lizq@lzb.ac.cn.

参考文献(References):

- Blifford I H Jr, Meeker G O. 1967. A factor analysis model of large scale pollution [J]. *Atmospheric Environment*, 1(2): 147-158
- 曹士勇,钟宏. 2005. 水泥中钾钠测定的改进方法[J]. *山东理工大学学报(自然科学版)*, 19(2): 98-100
- 冯芳,李忠勤,张明军,等. 2011. 天山乌鲁木齐河源区径流水化学特征及影响因素分析[J]. *资源科学*, 33(12): 2238-2247
- 李娟. 2009. 中亚地区沙尘气溶胶的理化特性、来源、长途传输及其对全球变化的可能影响[D]. 上海:复旦大学. 121
- Li Z Q, Zhao S H, Edwards R, et al. 2011. Characteristics of individual aerosol particles over Ürümqi Glacier No. 1 in eastern Tianshan, central Asia, China [J]. *Atmospheric Research* 99(1): 57-66
- 李忠勤. 2011. 天山乌鲁木齐河源1号冰川近期研究与应用[M]. 北京:气象出版社. 2
- 骆鸿珍. 1983. 天山乌鲁木齐河源1号冰川的水化学特征[J]. *冰川冻土* 5(2): 55-64
- Mayewski P A, Lyons W B, Spencer M J, et al. 1990. An ice-core record of atmospheric response to anthropogenic sulphate and nitrate [J]. *Nature* 346(6284): 554-556
- Ming J, Zhang D Q, Kang S C, et al. 2007. Aerosol and fresh snow

- chemistry in the East Rongbuk Glacier on the northern slope of Mt. Qomolangma (Everest) [J]. *Journal of Geophysical Research*, 112 (D15): D15307. doi: 10.1029/2007JD008618
- Okada K, Kai K. 2004. Atmospheric mineral particles collected at Qira in the Taklamakan Desert, China [J]. *Atmospheric Environment*, 38 (40): 6927-6935
- Pio C A, Legrand M, Alves C A, et al. 2008. Chemical composition of atmospheric aerosols during the 2003 summer intense forest fire period [J]. *Atmospheric Environment* 42(32): 7530-7543
- Salvador P, Artlano B, Alonso D G, et al. 2004. Identification and characterisation of sources of PM₁₀ in Madrid (Spain) by statistical methods [J]. *Atmospheric Environment* 38(3): 435-447
- Shrestha A B, Wake C P, Dibb J E, et al. 2000. Seasonal variations in aerosol concentrations and compositions in the Nepal Himalaya [J]. *Atmospheric Environment* 34(20): 3349-3363
- Sun J Y, Qin D H, Mayewski P A, et al. 1998. Soluble species in aerosol and snow and their relationship at Glacier 1, Tien Shan, China [J]. *Journal of Geophysical Research*, 103(D21): 28021-28028
- 孙俊英, 秦大河, 任贾文, 等. 2002. 乌鲁木齐河源区水体和大气气溶胶化学成分研究 [J]. *冰川冻土* 24(2): 186-191
- 王明星. 1985. 用因子分析法研究大气气溶胶的来源 [J]. *大气科学*, 9(1): 73-81
- 王明星. 1999. 大气化学(第二版) [M]. 北京: 气象出版社. 166
- 王圣杰, 张明军, 王飞腾, 等. 2011. 天山东部雪中硝酸根浓度对中亚物质燃烧的响应研究 [J]. *环境科学* 32(2): 338-344
- Wang Y, Zhuang G S, Tang A H, et al. 2005. The ion chemistry and the source of PM_{2.5} aerosol in Beijing [J]. *Atmospheric Environment* 39(21): 3771-3784
- 温玉璞, 徐晓斌, 汤洁, 等. 2001. 青海瓦里关大气气溶胶元素富集特征及其来源 [J]. *应用气象学报*, 12(4): 400-408
- 徐昶. 2010. 中国特大城市气溶胶的理化特性、来源及其形成机制 [D]. 上海: 复旦大学. 30
- 徐建中, 孙俊英, 秦大河, 等. 2007. 中国第二次北极科学考察沿线气溶胶可溶性离子分布特征和来源 [J]. *环境科学学报*, 27(9): 1417-1424
- Yalcin K, Wake C P, Dibb J E, et al. 2006. Relationships between aerosol and snow chemistry at King Col, Mt. Logan Massif, Yukon, Canada [J]. *Atmospheric Environment* 40(37): 7152-7163
- 杨大庆, 康尔泗, Blumer F. 1992. 天山乌鲁木齐河源高山区的降水特征 [J]. *冰川冻土*, 14(3): 258-266
- 岳晓英. 2014. 天山乌鲁木齐河源 1 号冰川大气气溶胶可溶性离子特征研究 [D]. 兰州: 西北师范大学. 27-30
- 张坤, 李忠勤, 王飞腾, 等. 2008. 天山乌鲁木齐河源 1 号冰川积累区气溶胶和表层雪中可溶性矿物粉尘的变化特征及相互关系——以 Ca²⁺、Mg²⁺ 为例 [J]. *冰川冻土* 30(1): 113-118
- 张明军, 周平, 李忠勤, 等. 2010. 天山乌鲁木齐河源 1 号冰川大气气溶胶和新雪中可溶性离子关系研究 [J]. *地理科学*, 30(1): 141-148
- Zhang N N, Cao J J, Ho K, et al. 2012. Chemical characterization of aerosol collected at Mt. Yulong in wintertime on the southeastern Tibetan Plateau [J]. *Atmospheric Research*, 107: 76-85
- 张宁宁, 李忠勤, 何元庆, 等. 2009. 乌鲁木齐河源 1 号冰川积累区气溶胶和表层雪中 SO₄²⁻ 的季节变化及成因分析 [J]. *冰川冻土* 31(1): 62-67
- 张小曳. 2007. 中国大气气溶胶及其气候效应的研究 [J]. *地球科学进展* 22(1): 12-16
- Zhao S H, Li Z Q, Zhou P. 2010. Ion chemistry and individual particle analysis of atmospheric aerosols over Mt. Bogda of eastern Tianshan Mountains, Central Asia [J]. *Environmental Monitoring and Assessment*, 180(1/4): 409-426
- 赵淑惠. 2011. 天山典型冰川区大气气溶胶的特征分析及对比研究 [D]. 兰州: 中国科学院寒区旱区环境与工程研究所. 75-77
- Zhao Z P, Li Z Q, Edwards R, et al. 2006. Atmosphere-to-snow-to-firn transfer of NO₃ on Ürümqi glacier No. 1, eastern Tien Shan, China [J]. *Annals of Glaciology* 43(1): 239-244
- 赵中平, 李忠勤. 2004. 离子色谱法测定大气气溶胶中的可溶性离子 [J]. *现代科学仪器* (5): 46-49
- 周平, 张明军, 李忠勤, 等. 2009. 天山乌鲁木齐河源 1 号冰川气溶胶可溶性离子昼夜变化研究 [J]. *冰川冻土* 31(3): 474-480
- Zhou Y, Xue L K, Wang T, et al. 2012. Characterization of aerosol acidity at a high mountain site in central eastern China [J]. *Atmospheric Environment* 46(51): 11-20