

DOI:10.7522/j.issn.1000-0240.2017.0309
ZHANG Yange, XU Jianzhong, YU Guangming. The changing characteristics of soluble ions in PM_{2.5} in summer over Laohugou region in the Qilian Mountains[J]. Journal of Glaciology and Geocryology, 2017, 39(5): 1022–1028. [张艳阁, 徐建中, 余光明. 祁连山老虎沟地区夏季大气颗粒物中水溶性离子的变化特征[J]. 冰川冻土, 2017, 39(5): 1022–1028.]

祁连山老虎沟地区夏季大气颗粒物中水溶性离子的变化特征

张艳阁^{1,2}, 徐建中¹, 余光明^{1,3}

(1. 中国科学院 西北生态环境资源研究院 冰冻圈科学国家重点实验室, 甘肃 兰州 73000; 2. 中国科学院大学, 北京 100049; 3. 安庆师范大学 资源环境学院, 安徽 安庆 246000)

摘 要: 为了研究青藏高原东北缘老虎沟地区大气颗粒物中水溶性无机离子组分的变化特征, 于 2016 年 7 月 16 日至 8 月 11 日共采集 13 个 PM_{2.5} 样品和 4 套粒径分级样品。研究结果显示: 非沙尘期间, 水溶性离子总质量浓度为 2.35 μg · m⁻³, 主要离子 SO₄²⁻、Ca²⁺、NH₄⁺ 和 NO₃⁻ 的浓度分别为 1.28、0.33、0.32 和 0.28 μg · m⁻³, 约占水溶性离子浓度总和的 94%; 沙尘期间, 水溶性无机离子总质量浓度为 12.63 μg · m⁻³, 是非沙尘期间浓度的 5 倍, 主要离子 SO₄²⁻、Ca²⁺、Cl⁻、Na⁺ 和 NO₃⁻ 的浓度依次为 5.36、4.77、0.80、0.62 和 0.61 μg · m⁻³, 约占水溶性离子浓度总和的 96%。分级样品分析结果表明, NO₃⁻ 主要分布在粗颗粒模态, 可能是前体物在粉尘表面发生非均相反应产生。在沙尘时期, SO₄²⁻ 主要为粉尘贡献, 集中分布在粗颗粒模态。在非沙尘时期, SO₄²⁻ 在粗颗粒模态和积聚模态都有较多的分布。积聚模态的 SO₄²⁻ 主要是通过前体物与 NH₃ 发生均相反应产生。据估算, 非沙尘时期的二次反应对 PM_{2.5} 中 SO₄²⁻ 的贡献约为 80%。

关键词: 青藏高原; 老虎沟地区; 大气细颗粒物; 水溶性离子

中图分类号: X513 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-0240(2017)05-1022-07

0 引言

大气气溶胶是由固体或者液体细颗粒物分散并悬浮在气体介质中形成的胶体分散体系, 在地球系统中发挥着十分重要的作用^[1]。可溶性无机离子是大气细颗粒物的重要组成部分, 质量可占 PM_{2.5} 的 10%~60%^[2]。无机离子可以通过散射太阳辐射而直接影响全球辐射收支, 还可以通过影响云的性质间接影响全球辐射强迫效应^[3]。矿物粉尘是大气颗粒物一个重要来源, 每年贡献约 1 000~3 000 Tg^[4-6]。中国北部的戈壁滩、蒙古以及中国西部的塔克拉玛干沙漠是东亚地区主要的粉尘源区^[7]。研究表明, 矿物粉尘在传输过程中可以与人类污染物如 SO₂、NO₂ 和 HNO₃ 等反应, 从而改变粉

尘的物理化学性质^[8]。

祁连山老虎沟地区位于我国青藏高原东北缘与西北干旱区的连接处, 临近粉尘源区, 粉尘通过远距离传输过来, 沉积在冰川表面, 可以加速冰川消融^[9-10], 对生态环境造成一定的影响。Xu 等^[11-14]研究表明老虎沟地区在夏季受到人类污染物影响较大, 可能是大气边界层变高和谷风加强共同作用的结果。另外, 夏季温度较高, 相对湿度较大, 有利于发生一系列化学反应。离子浓度随粒径的分布信息, 为研究大气污染物的来源及形成过程提供重要的信息^[15]。例如, 积聚模态的 NO₃⁻ 一般是前体物与 NH₃ 的均相反应形成; 粗颗粒模态的 NO₃⁻ 一般是前体物与粉尘或者海盐等的非均相反应形成。本研究是基于 PM_{2.5} 和分级样品膜采样来研究老虎沟

收稿日期: 2017-08-14; 修订日期: 2017-10-08
基金项目: 冰冻圈科学国家重点实验室自主课题项目(SKLCSS-ZZ-2016-01)资助
作者简介: 张艳阁(1988 年), 女, 河南商丘人, 2014 年在兰州大学获理学硕士学位, 现为中国科学院西北生态环境资源研究院在读博士研究生, 从事大气化学研究。E-mail: zhangyg11@lzb.ac.cn
通信作者: 徐建中, E-mail: jzxu@lzb.ac.cn

地区沙尘时期和非沙尘时期的离子组成及随粒径的变化信息,分析两个时期的差异,然后根据沙尘时期的组成,估算出非沙尘时期二次反应对 $\text{PM}_{2.5}$ 中 SO_4^{2-} 的贡献。

1 样品采集与实验分析

1.1 研究区域概况

祁连山位于青藏高原东北缘,是由一系列山岭和山谷组成的大山系。祁连山冰川与生态环境综合观测研究站(简称祁连山站: 39.50°N , 96.51°E , $4\,180\text{ m a. s. l.}$)距离老虎沟12号冰川末端约1 km,西邻塔里木盆地(塔克拉玛干沙漠),西南为柴达木盆地,北面为戈壁滩,属于典型的大陆性气候。冬季寒冷干燥,时间较长;夏季温度在 0°C 以上,受东亚季风影响,可以带来一半的年降水量。

老虎沟12号冰川是祁连山地区最大的山谷冰川,由东西两支组成,全长10.8 km,面积大约为 21 km^2 ,末端海拔为 $4\,260\text{ m}$ 。该地区远离人类生活区,可以作为一个背景站研究该地区大气污染物的传输情况。关于该站点更详细的介绍可以参见文献^[16-18]。

1.2 样品采集

NASA的Terra卫星在2016年8月1日监测到塔克拉玛干沙漠明显的沙尘(<https://earthobservatory.nasa.gov/IOTD/view.php?id=88513>)。图1为Terra卫星拍摄的8月2日的真彩图片,可以看出沙尘影响范围很大,上午由山谷风传输到该采样点。8月5日,沙尘已开始减退,采样点已没有明显沙尘,当天下午有较强降水。

在2016年7月16日至8月11日期间,用 $\text{PM}_{2.5}$ 采样器和分级采样器对祁连山老虎沟地区的大气气溶胶进行采集。 $\text{PM}_{2.5}$ 样品是每2天采集1次,每周采集1个空白样,共收集到13个气溶胶滤膜样品和3个空白滤膜。由于电力原因,分级样品采样是分段进行的,共采集4套膜,具体采样时间见表1。采样膜选用Pall公司生产的、孔径为 $0.45\text{ }\mu\text{m}$ 、直径为 47 mm 的石英膜。采集样品后的滤膜放在干净的电影盒中,装在保鲜盒后放入冰柜低温保存,运送至实验室。

文中气象数据来自于祁连山站上架设的气象塔2 m处的监测数据,每30 min输出一个数值。本文采用的是北京时间,该区比北京时间晚约1.5 h。在整个采样期间,风向主要为北风和东南风。温度介于 $-0.8\sim17.9^{\circ}\text{C}$ 之间,平均值为 7.4°C ; 相对

湿度介于 $12.3\%\sim98.5\%$ 之间,平均值为 59.5% ; 风速范围是 $0\sim7\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$,平均值为 $3.0\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ 。

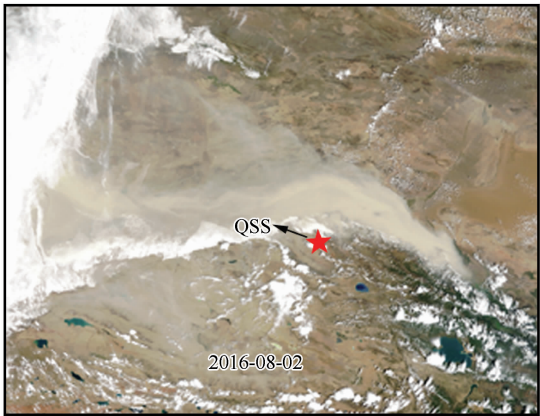


图1 NASA的Terra卫星拍摄的真彩图片 (QSS是祁连山站的简称)

Fig.1 Photos taken by Terra satellite of NASA on 2016-08-02, showing the influence of the dust

表1 分级样品采样时间

Table 1 The sampling time of size-segregated aerosols

序号	采样时间(北京时间)
1	2016年7月16日08:15-2016年7月17日00:00
	2016年7月19日06:45-2016年7月20日15:45
2	2016年7月25日10:30-2016年7月26日08:00
3	2016年8月2日07:50-2016年8月2日19:50
4	2016年8月7日07:50-2016年8月7日19:50
5	2016年8月8日07:50-2016年8月8日19:50

1.3 实验分析

在采样膜中心截取面积为 0.5 cm^2 的膜,以备其他测试,剩余膜加入一定体积的 Milli-Q 水,超声萃取1 h,用 $0.45\text{ }\mu\text{m}$ 的聚四氟乙烯滤头过滤,滤液进行水溶性离子测试。

水溶性离子 (F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 Li^+ 、 NH_4^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 和 Mg^{2+}) 是用两套离子色谱仪(瑞士万通,881离子色谱仪)进行测定的。其中阴、阳离子交换柱的型号分别为 Metrosep A Supp 15-250/4.0 和 Metrosep C4 250/2.0。整个分析阶段,阴离子和阳离子柱温箱温度分别设置为 45°C 和 30°C 。关于离子色谱测试条件更详细的介绍可参考文献[12]。空白膜的处理和测试与样品一致。基于 $\text{PM}_{2.5}$ 平均采样体积,把空白膜各种离子浓度转化为大气中的浓度, Cl^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 Na^+ 、 NH_4^+ 、 Ca^{2+} 的值分别为 0.007 、 0.039 、 0.025 、 0.005 、 0.020 、 $0.006\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 。其中,空白膜中未检出 K^+ 和 Mg^{2+} 。报道的数据全部是扣

除膜空白后的值,除特殊说明外,都为采集时的温度和压强状态下。

2 结果与讨论

2.1 PM_{2.5}中可溶性离子浓度变化及其组成

整个采样阶段,水溶性离子($\text{Cl}^- + \text{NO}_3^- + \text{SO}_4^{2-} + \text{NH}_4^+ + \text{K}^+ + \text{Ca}^{2+} + \text{Na}^+$)总质量浓度为 $0.18 \sim 14.90 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ (图2)。由于较强的湿清除作用,8月9日至11日采集的样品浓度最低。浓度最高的出现在8月1日至8月3日采集的一个样品,期间中国西部的沙尘顺着山谷风传输到采样点(图1)。除去8月1日早上至8月5日早上采集的两个受到沙尘影响的样品,水溶性离子总质量浓度为 $2.35 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$,比2012年同一时期的无机离子浓度略高($1.71 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$,文献[12]中报道的数值是标准状况下的,我们根据气压、温度以及湿度等数据,用标准状况下的数值除以1.6转化为常温常

压下)。沙尘期间,水溶性无机离子浓度总和的平均值为 $12.63 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$,是非沙尘时期浓度的5倍。8月5日沙尘已经基本消退,采样点未见明显沙尘,同时当天下午有较强降水。8月5日早上至9日早上收集的两个样品也具有较高的离子浓度($4.47 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ 和 $5.90 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$),但是 Ca^{2+} 浓度($0.50 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$)较小, NH_4^+ 离子的浓度($0.66 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$)较沙尘期($0.09 \sim 0.17 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$)增大,可以推测该时期主要受到二次反应而非沙尘的影响。此外,7月20日至22日和7月24日至26日采集的两个样品中, Ca^{2+} 的贡献较大(图2),表明二者受到局地粉尘的影响。

图3是非沙尘时期和沙尘时期水溶性无机离子成分饼图。非沙尘时期, SO_4^{2-} 、 Ca^{2+} 、 NH_4^+ 和 NO_3^- 的平均浓度依次为1.28、0.33、0.32和0.28 $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$,所占比例依次为54.5%、14.0%、13.4%和11.7%,其他离子(Na^+ 、 Cl^- 、 Mg^{2+} 和

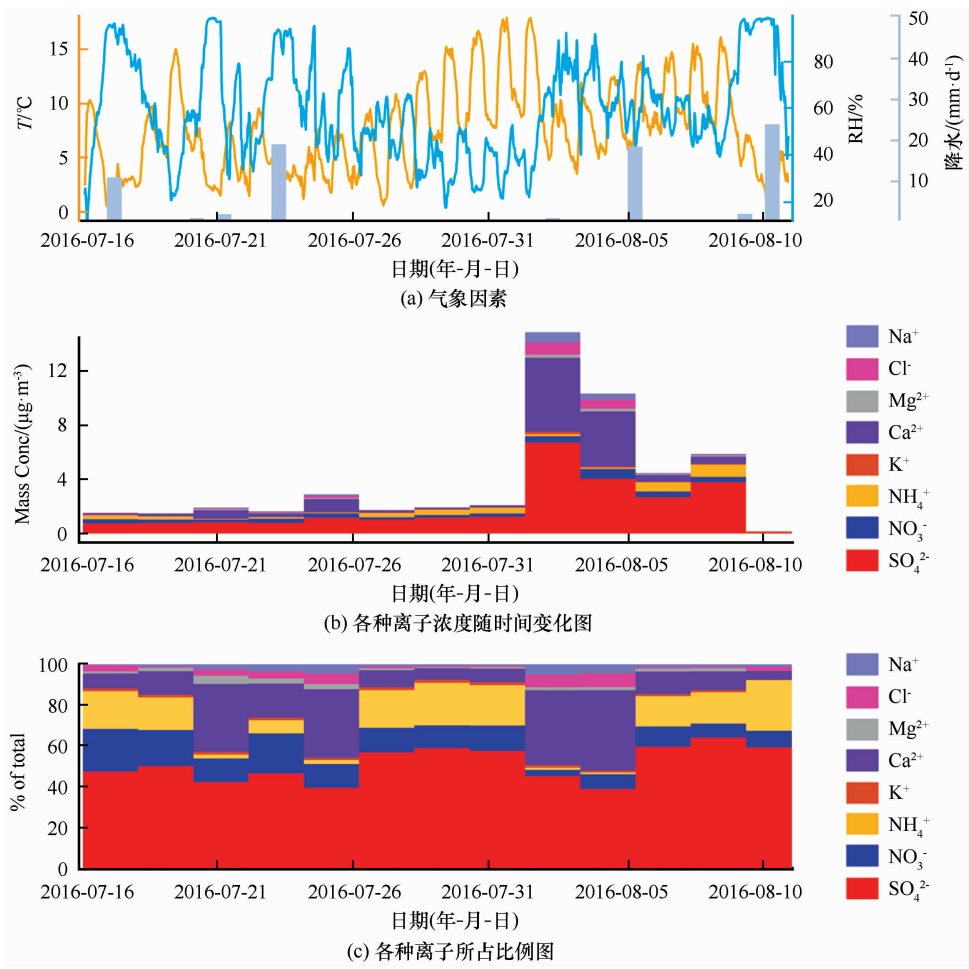


图2 采样期间的气象因素(a)、各种离子浓度随时间变化(b)以及各种离子所占比例(c)

Fig.2 Time series of temperature, precipitation and relative humidity (a), variations of concentration of various water-soluble ions (b) and percentage contribution of various species to total identified mass (c)

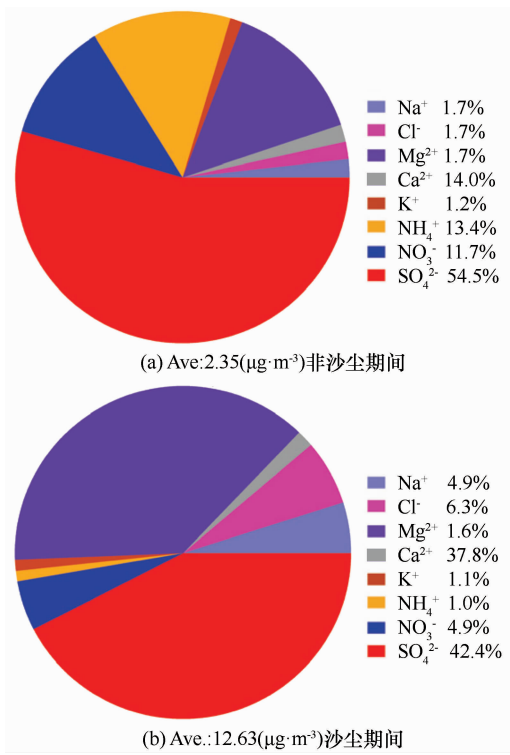


图3 非沙尘和沙尘期间各种离子比例
Fig. 3 Pie charts of various water-soluble ions in non-dust (a) and dust periods (b)

K⁺)总质量浓度为0.15 μg·m⁻³,所占比例仅为6.3%。在沙尘期间, Ca²⁺、Na⁺和Cl⁻所占比例明显增加,而SO₄²⁻、NO₃⁻和NH₄⁺所占比例显著降低。其中, NH₄⁺降低最为明显,从非沙尘时期的13.4%降低到沙尘时期的1.0%。沙尘时期主要离子SO₄²⁻、Ca²⁺、Cl⁻、Na⁺和NO₃⁻浓度依次为5.36、4.77、0.8、0.62和0.61 μg·m⁻³,所占比例依次为42.4%、37.8%、6.3%、4.9%和4.9%,其他离子(K⁺、NH₄⁺和Mg²⁺)总质量浓度为0.47 μg·m⁻³,占有离子的比例为3.7%。Zheng等^[19]的研究结果表明,在中国西部和北部有干盐湖,其中有NaCl、CaSO₄、NaSO₄以及一些其他成分。沙尘时期最主要的阳离子是Ca²⁺,最主要的阴离子是SO₄²⁻,二者的当量浓度比值为2.1, Ca²⁺可能主要以CaSO₄和CaCO₃(Ca(HCO₃)₂)的形式存在,另外还可能存在少量的二次反应生成的Ca(NO₃)₂^[20]。此外, Cl⁻与Na⁺的当量浓度比值为0.84,可能以NaCl为主要的形式存在, Na₂SO₄含量较少。假设在沙尘期间这些二次反应可以忽略,用第一次采集的沙尘样品中的SO₄²⁻/Ca²⁺(1.225)沙尘中的比值,再根据每个样品中的Ca²⁺的含量,计算非沙尘的贡献。除去沙尘天气和扬尘影响的四

个样品,非粉尘对SO₄²⁻贡献能达到80%,两个受扬尘影响的样品中的SO₄²⁻几乎都为粉尘贡献。二次反应是老虎沟地区夏季PM_{2.5}中硫酸盐的主要形成过程,可能是夏季该地区降水较多,扬尘影响较小的原因。同时,湿度和温度相对较大,有利于二次反应发生。另外,夏季白天较高的大气边界层和来自于北部的谷风有利于污染物传输到该区域^[11-14]。

2.2 不同粒径颗粒物中可溶性离子分布特征

粒径分级样品共采集四套。因为电力原因,样品采集有些不连续,具体采样时间见表1。根据采样时间和样品类型,把前两次样品数据平均在一起为类型1,第三次采集样品为类型2(沙尘影响),第四次采集的样品为类型3。分级样品采用质量浓度分布函数q进行描述^[21]: $q = dC/d\log D_p$, 用 $\Delta C/\Delta\log D_p$, 式中 ΔC 是某一粒径区间颗粒物中每种成分的浓度, $\Delta\log D_p$ 是对应粒径区间上限与下限粒径对数值的差值。

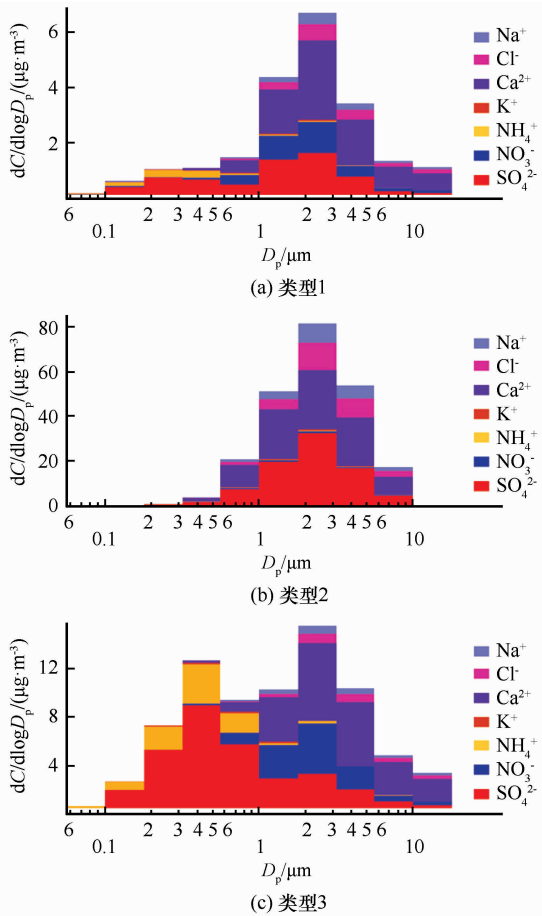


图4 分级样品类型1(a)、类型2(b)、类型3(c)中各种离子质量浓度函数
Fig. 4 Mass concentration function diagrams of various water-soluble ions for Type 1 (a), Type 2 (b) and Type 3 (c)

图4是各种离子质量浓度函数图。不同类型的样品,离子总质量浓度表现出不同的分布情况。对于类型1和沙尘期间的类型2气溶胶,水溶性离子总质量浓度主要集中在粗颗粒模态,粒径范围为1.8~3.2 μm。对于类型1,特别在<0.56 μm 粒径范围内,水溶性离子在积聚模态也有一定的分布。说明该样品也有明显的二次反应的贡献。类型3的气溶胶,水溶性离子呈现明显的双峰分布,峰值在0.32~0.56 μm 和1.8~3.2 μm 的粒径范围内。

图5显示,所有样品中的Ca²⁺、Na⁺、Cl⁻和NO₃⁻峰值在1.8~3.2 μm 粒径范围内。如前面提到的Ca²⁺、Na⁺和Cl⁻来源于粉尘或者干盐湖等;在沙尘时期,NO₃⁻所占比例明显降低,所以沙尘不是其重要来源,跟以前的报道一致^[22]。推测NO₃⁻主要来源于前驱物NO_x、HNO₃或者N₂O₅在颗粒物表面发生非均相反应生成。SO₄²⁻在沙尘期间主要集中在粗颗粒模态,与Ca²⁺的分布一致,与之前提

到的应该主要以CaSO₄的形式存在的推测一致;非沙尘时期的SO₄²⁻呈现双模态(粗颗粒模态和积聚模态)分布。NH₄⁺在沙尘期间呈现双模态分布,粗颗粒模态的NH₄⁺可能是由于NH₃在粉尘表面发生一些化学反应产生或者细粒子沉积到粉尘表面;非沙尘期,主要分布在积聚模态,可能是NH₃跟H₂SO₄二次反应形成的^[12]。在沙尘期间,类型1和类型2的气溶胶,K⁺主要分布在粗颗粒模态,可能是受到粉尘的影响;对于类型3的气溶胶,K⁺主要分布在积聚模态,可能主要与生物质燃烧等活动有关^[23-24]。

2.3 离子平衡及相关性

图6为阳离子和阴离子当量浓度散点图,除去沙尘期间的两个样品,还有两个样品明显受到扬尘影响。其他样品的阳离子和阴离子当量浓度相当,二者具有高相关性(R²=0.99),拟合斜率为1.08,说明该地区的气溶胶呈现中性。有明显的沙尘或者扬尘影响时,气溶胶呈现碱性,与之前观测的结果比较相似^[12]。

表2是PM_{2.5}中各种离子的相关性系数表。一次源离子Ca²⁺、Na⁺、Cl⁻和Mg²⁺之间相关系数较高。结合这三种离子相似的粒径分布,可以推测它们具有相似的来源或者传输途径。SO₄²⁻与NH₄⁺具有很好的相关性(R²=0.83),与Ca²⁺的相关性较弱(R²=0.16),与前面报道的整年的结果不太一致^[14],可能是由于SO₄²⁻在夏季受到粉尘影响较小,而二次反应贡献较大的原因所致。NO₃⁻与一次离子(K⁺、Mg²⁺、Na⁺和Ca²⁺)和二次离子(SO₄²⁻

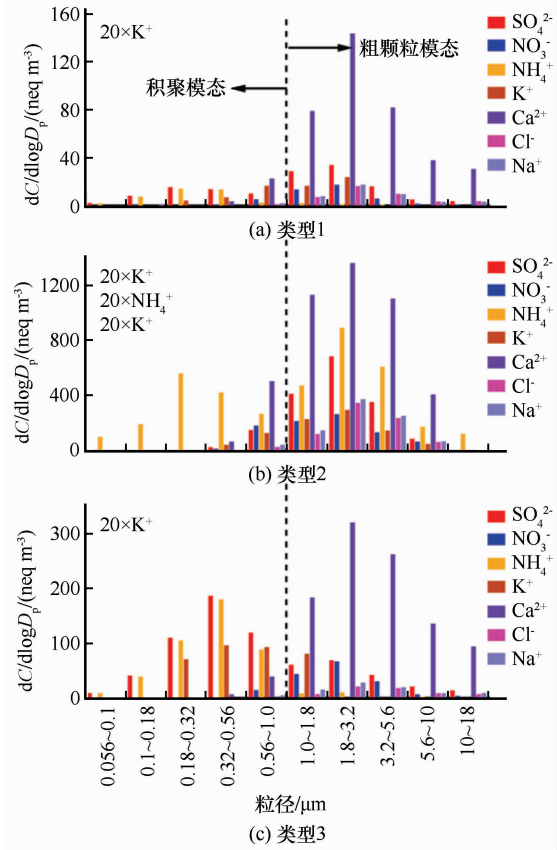


图5 分级样品类型1(a)、类型2(b)、类型3(c)各种离子当量浓度分布

Fig. 5 Distributions of various ionic equivalent concentrations in individual size bins of Type 1 (a), Type 2 (b) and Type 3 (c)

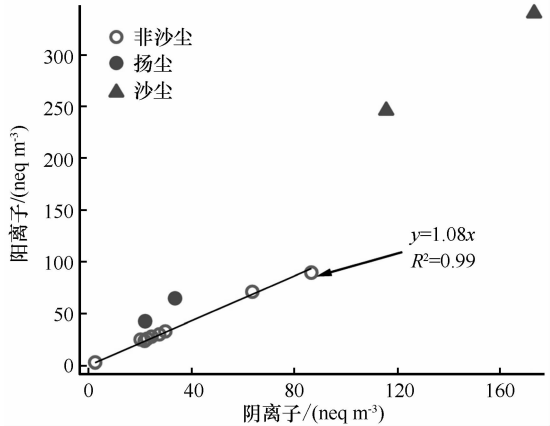


图6 PM_{2.5}样品中阳离子(Na⁺ + NH₄⁺ + K⁺ + Ca²⁺)和阴离子(Cl⁻ + SO₄²⁻ + NO₃⁻)当量浓度散点

Fig. 6 Scatter plot of equivalent concentration of cations (Na⁺ + NH₄⁺ + K⁺ + Ca²⁺) against anions (Cl⁻ + SO₄²⁻ + NO₃⁻) in PM_{2.5}

表2 PM_{2.5}中各种离子浓度之间的相关性系数(R^2)

Table 2 Correlation coefficients (R^2) among the water-soluble inorganic ions in PM_{2.5}

R^2	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Ca ²⁺
NO ₃ ⁻	0.17						
SO ₄ ²⁻	0.00	0.55					
Na ⁺	0.77	0.34	0.18				
NH ₄ ⁺	0.08	0.36	0.83	0.00			
K ⁺	0.05	0.66	0.92	0.29	0.69		
Ca ²⁺	0.74	0.28	0.16	0.88	0.00	0.27	
Mg ²⁺	0.37	0.46	0.49	0.67	0.12	0.56	0.77

和 NH₄⁺) 都有较好的相关性。结合粒径分布信息, 推测 NO₃⁻ 主要是通过颗粒物表面的非均相反应生成的。

3 结论

本文通过野外采样和实验室分析, 对中国青藏高原东北缘祁连山站附近沙尘时期和非沙尘时期大气细颗粒物和粒径分级大气颗粒物中水溶性离子特征进行了研究, 初步结论如下:

(1) 在非沙尘期间, 水溶性离子总质量浓度为 2.35 μg · m⁻³, SO₄²⁻、Ca²⁺、NH₄⁺ 和 NO₃⁻ 离子浓度分别为 1.28、0.33、0.32 和 0.28 μg · m⁻³, 平均约占水溶性离子总量的 94%。在沙尘期间, 水溶性无机离子总质量浓度为 12.63 μg · m⁻³, 是非沙尘期间浓度的 5 倍, 主要离子 SO₄²⁻、Ca²⁺、Cl⁻、Na⁺ 和 NO₃⁻ 的浓度依次为 5.36、4.77、0.80、0.62 和 0.61 μg · m⁻³, 总贡献高达 96%。

(2) 沙尘时期, SO₄²⁻ 主要为粉尘贡献, 集中分布在粗颗粒模态。非沙尘时期, SO₄²⁻ 在粗颗粒模态和积聚模态都有较多的分布, 积聚模态的主要是通过前体物与 NH₃ 发生均相反应产生。对于 NO₃⁻, 主要分布在粗颗粒模态, 与一次源的 Ca²、Na⁺、Mg²⁺ 和 Cl⁻ 等具有一致性, 可能是前体物与粉尘粒子发生反应生成的。据估算, 二次反应对 PM_{2.5} 中 SO₄²⁻ 的平均贡献能达到 80% 左右。

(3) 除沙尘时期和两个受到粉尘影响的样品之外, 阳离子和阴离子的当量浓度相当的, 说明老虎沟地区夏季气溶胶呈现中性或者碱性。

致谢: 西北师范大学实习生李涛在本人采集过程中给予帮助, 中国科学院西北生态环境资源研究院陈记祖博士负责收集气象数据, 祁连山冰川与生态环境综合观测研究站工作人员提供了相关帮助, 在此

一并表示感谢。

参考文献 (references):

[1] Seinfeld J H, Pandis S N. Atmospheric chemistry and physics: from air pollution to climate change[M]. John Wiley & Sons, 2016.

[2] Zhang Rui, Wang Zuwei, Yang Wen, et al. Advance on continuous measuring systems for water-soluble inorganic ions in atmospheric particles[J]. Environmental Science and Technology, 2014, 37(8): 59–64. [张蕊, 王祖伟, 杨文, 等. 气溶胶中水溶性无机离子连续监测研究进展[J]. 环境科学与技术, 2014, 37(8): 59–64.]

[3] Alexander L V. Climate change 2013: the physical science basis: summary for policymakers[M]. Intergovernmental Panel on Climate Change, 2014.

[4] Dentener F J, Carmichael G R, Zhang Y, et al. Role of mineral aerosol as a reactive surface in the global troposphere[J]. Journal of Geophysical Research: Atmospheres, 1996, 101(D17): 22869–22889.

[5] Dentener F, Kinne S, Bond T, et al. Emissions of primary aerosol and precursor gases in the years 2000 and 1750 prescribed data-sets for AeroCom[J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2006, 6(12): 4321–4344.

[6] Ginoux P, Chin M, Tegen I, et al. Sources and distributions of dust aerosols simulated with the GOCART model[J]. Journal of Geophysical Research: Atmospheres, 2001, 106(D17): 20255–20273.

[7] McNaughton C S, Clarke A D, Kapustin V, et al. Observations of heterogeneous reactions between Asian pollution and mineral dust over the Eastern North Pacific during INTEX-B[J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2009, 9(21): 8283–8308.

[8] Usher C R, Michel A E, Grassian V H. Reactions on mineral dust[J]. Chemical Reviews, 2003, 103(12): 4883–4940.

[9] Kaspari S, McKenzie Skiles S, Delaney I, et al. Accelerated glacier melt on Snow Dome, Mount Olympus, Washington, USA, due to deposition of black carbon and mineral dust from wildfire[J]. Journal of Geophysical Research: Atmospheres, 2015, 120(7): 2793–2807.

[10] Wang X, Doherty S J, Warren S G, et al. Black carbon and other light-absorbing aerosols in snow[C]//AGU Fall Meeting 2011. San Francisco, California, USA, 2011.

[11] Xu J, Wang Z, Yu G, et al. Characteristics of water soluble ionic species in fine particles from a high altitude site on the northern boundary of Tibetan Plateau: mixture of mineral dust and anthropogenic aerosol[J]. Atmospheric research, 2014, 143: 43–56.

[12] Xu J, Zhang Q, Wang Z, et al. Chemical composition and size distribution of summertime PM_{2.5} at a high altitude remote location in the northeast of the Qinghai-Xizang (Tibet) Plateau: insights into aerosol sources and processing in free troposphere[J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2015, 15(9): 5069–5081.

[13] Xu J, Wang Z, Yu G, et al. Seasonal and diurnal variations in aerosol concentrations at a high-altitude site on the northern boundary of Qinghai-Xizang Plateau[J]. Atmospheric research, 2013, 120: 240–248.

[14] Wang Zebin, Xu Jianzhong, Yu Guangming. The characteristics of soluble ions in PM_{2.5} aerosol over the Qilian Shan Station of glaciology and ecologic environment[J]. Journal of Glaciology and Geocryology, 2013, 35(2): 336–344. [王泽斌, 徐建中,

余光明. 祁连山大雪山地区大气 PM_{2.5} 细粒子中可溶性离子特征[J]. 冰川冻土, 2013, 35(2): 336–344.]

[15] Yao X, Lau A P S, Fang M, et al. Size distributions and formation of ionic species in atmospheric particulate pollutants in Beijing, China: 1-inorganic ions[J]. Atmospheric Environment, 2003, 37(21): 2991–3000.

[16] Zhang Xiaopeng, Qin Xiang, Wu Jinkui, et al. Responses of glacier runoff to climate change in the Laohugou basin, Qilian Mountaions[J]. Journal of Glaciology and Geocryology, 2017, 39(1): 148–155. [张晓鹏, 秦翔, 吴锦奎, 等. 祁连山老虎沟流域强消融期径流对气候变化的响应[J]. 冰川冻土, 2017, 39(1): 148–155.]

[17] Zhang Xueyan, Qin Xiang, Wu Jinkui, et al. Analysis of the characteristics of runoff yield and confluence in the Laohugou basin, Qilian Mountains[J]. Journal of Glaciology and Geocryology, 2017, 39(1): 140–147. [张雪艳, 秦翔, 吴锦奎, 等. 祁连山老虎沟流域产汇流特征分析[J]. 冰川冻土, 2017, 39(1): 140–147.]

[18] Wang Yuzhe, Ren Jiawen, Qin Xiang, et al. Ice depth and glacier-bed characteristics of the Laohugou Glacier NO. 12, Qilian Mountains, revealed by ground-penetrating radar[J]. Journal of Glaciology and Geocryology, 2016, 38(1): 28–35. [王玉哲, 任贾文, 秦翔, 等. 祁连山老虎沟 12 号冰川雷达测厚和冰下地形特征研究[J]. 冰川冻土, 2016, 38(1): 28–35.]

[19] Zheng X. Salt lakes on the Inner Mongolian Plateau of China [J]. Chinese Geographical Science, 1991, 1(1): 83–94.

[20] Xue J, Yuan Z, Lau A K H, et al. Insights into factors affecting nitrate in PM_{2.5} in a polluted high NO_x environment through hourly observations and size distribution measurements[J]. Journal of Geophysical Research: Atmospheres, 2014, 119(8): 4888–4902.

[21] Wang Hui, Chang Weimin, Yang Libo, et al. Size distribution of inorganic ions of atmospheric aerosols in Nanjing [J]. Research on Environmental Sciences, 2004, 17(6): 12–14. [王荟, 常卫民, 杨丽波, 等. 南京市大气气溶胶中部分无机离子的粒径分布[J]. 环境科学研究, 2004, 17(6): 12–14.]

[22] Wu F, Zhang D, Cao J, et al. Soil-derived sulfate in atmospheric dust particles at Taklimakan Desert [J]. Geophysical Research Letters, 2012, 39(24). DOI: 10.1029/2012GL054406.

[23] Andreae M O, Merlet P. Emission of trace gases and aerosols from biomass burning [J]. Global Biogeochemical Cycles, 2001, 15(4): 955–966.

[24] Echalar F, Gaudichet A, Cachier H, et al. Aerosol emissions by tropical forest and savanna biomass burning: characteristic trace elements and fluxes[J]. Geophysical Research Letters, 1995, 22(22): 3039–3042.

The changing characteristics of soluble ions in PM_{2.5} in summer over Laohugou region in the Qilian Mountains

ZHANG Yange^{1,2}, XU Jianzhong¹, YU Guangming^{1,3}

(1. State Key Laboratory of Cryospheric Science, Northwest Institute of Eco-Environment and Resources, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China; 2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China; 3. School of Resources and Environment, Anqing Normal University, Anqing 246000, Anhui, China)

Abstract: In order to investigate the characteristics of water-soluble ions in atmospheric particles in northeast margin of the Tibetan Plateau, a field study was carried out at the Qilian Shan Station of Glaciology of Ecologic Environment from 16 July to 11 August, 2016. A total of 13 PM_{2.5} filter samples and 4 sets of size-segregated aerosol samples had been taken. Results indicated that sum of total water-soluble ions concentrations was 2.35 μg · m⁻³ in non-dust period, which was slightly higher than the results observed in 2012, with the concentrations of SO₄²⁻, Ca²⁺, NH₄⁺, NO₃⁻ being 1.28, 0.33, 0.32, and 0.28 μg · m⁻³, accounting for 94% of the total water-soluble ions. The sum of total water-soluble ions concentrations was 12.63 μg · m⁻³ in dust period, which was five times of that in non-dust period, with the concentrations of SO₄²⁻, Ca²⁺, Cl⁻, Na⁺, NO₃⁻ in this period being 5.36, 4.77, 0.80, 0.62, 0.61 μg · m⁻³, accounting for 96% of the total water-soluble ions. From the analysis of size-segregated samples, one can see that NO₃⁻ was mainly distributed in the coarse mode, probably formed by the heterogeneous reaction of precursors on surface of atmospheric particles. In all periods, SO₄²⁻ shows an obvious peak in the coarse mode at size bin of 1.8~3.2 μm, mainly from mineral dust and in non-dust period, SO₄²⁻ also shows a significant peak in the accumulation mode at the size bins of 0.18~0.32 μm or 0.32~0.56 μm, formed from secondary chemical reactions. The estimated contribution of the secondary chemical reactions to SO₄²⁻ is 80%.

Key words: Tibetan Plateau; Laohugou region; atmospheric aerosols, water-soluble ions

(本文编辑: 周成林)