

HUANGHE KELIWU-SHUITILIN HE
ZHONGJINSHU DE JIAOHUAN XINGWEI YANJIU



杨宏伟 著

黄河颗粒物—水体磷 和重金属的交换行为研究

中国环境出版社

013045401

X522

07

黄河颗粒物-水体磷和重金属的 交换行为研究

杨宏伟 著



X522
07

中国环境出版社·北京



北航

C1653434

101230810

图书在版编目 (CIP) 数据

黄河颗粒物-水体磷和重金属的交换行为研究/

杨宏伟著. —北京: 中国环境出版社, 2013.1

ISBN 978-7-5111-1364-1

I. ①黄… II. ①杨… III. ①黄河—泥沙淤积—重金属污染—研究 IV. ①TV152 ②X522

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2013) 第 042056 号

出 版 人 王新程
责任编辑 葛 莉 张维娣
责任校对 扣志红
封面设计 玄石至上

出版发行 中国环境出版社
(100062 北京市东城区广渠门内大街 16 号)
网 址: <http://www.cesp.com.cn>
电子邮箱: bjgl@cesp.com.cn
联系电话: 010-67112765 (编辑管理部)
010-67113412 (教育图书事业部)
发行热线: 010-67125803, 010-67113405 (传真)

印 刷 北京中科印刷有限公司
经 销 各地新华书店
版 次 2013 年 1 月第 1 版
印 次 2013 年 1 月第 1 次印刷
开 本 787×960 1/16
印 张 11
字 数 200 千字
定 价 35.00 元

【版权所有。未经许可, 请勿翻印、转载, 违者必究。】

如有缺页、破损、倒装等印装质量问题, 请寄回本社更换

目 录

1	绪论	1
1.1	黄河	1
1.2	颗粒物	2
1.3	重金属	7
1.4	磷元素及其地球化学循环	9
1.5	选题依据与意义	14
2	研究方法	18
2.1	样品的采集	18
2.2	仪器和材料	20
2.3	实验方法	21
3	黄河水化学	28
3.1	天然水的基本特征	28
3.2	黄河水中重金属的赋存形态和分布特征	30
3.3	水中无机污染物的迁移转化规律	35
3.4	黄河水中各形态磷的含量及沿程分布特征	37
4	黄河沉积物中重金属的存在形态	44
4.1	黄河（清水河段）沉积物中铁的存在形态	44
4.2	黄河（清水河段）沉积物中 8 种重金属的存在形态	46
4.3	不同粒度沉积物中重金属的分布特征	49
4.4	痕量重金属的生物可利用态	52
5	颗粒物中磷的化学形态及其环境意义	55
5.1	黄河表层沉积物组成	55

5.2	黄河干流表层沉积物中磷的赋存形态和分布特征.....	57
5.3	沙漠颗粒物的组成	62
5.4	黄河入河沙漠颗粒物与沙尘粒子中磷的化学形态.....	64
5.5	沙漠颗粒物、沙尘粒子与黄河表层沉积物中 TP、IP、P _{org} 和 BP 含量对比.....	72
6	黄河水中颗粒物对磷酸盐的吸附特征	75
6.1	颗粒物对磷酸盐的吸附作用	75
6.2	磷在颗粒物中的释放作用	76
6.3	颗粒物对磷酸盐吸附的数学表达式	77
6.4	黄河入河沙漠颗粒物对磷酸盐的吸附特征	79
6.5	沙尘粒子对磷的吸附特征	86
6.6	黄河表层沉积物对磷酸盐的吸附特征	97
6.7	黄河口表层沉积物对磷的吸附与解吸研究	110
7	黄河颗粒物-水界面磷交换潜力及通量估算	119
7.1	磷通量的计算	119
7.2	黄河沉积物-水界面磷交换潜力评估	122
7.3	基于交叉型吸附等温式的入海通量估算	124
8	黄河水中重金属与悬浮粒子液-固界面交换作用	128
8.1	黄河水中铅 (II) 与悬浮粒子相互作用	128
8.2	黄河水中镉 (II) 与悬浮粒子相互作用	134
9	氨基酸对铅 (II) 与黄河表层沉积物液-固界面交换作用的影响	143
9.1	天门冬氨酸对铅 (II) 与表层沉积物相互作用的影响.....	143
9.2	丙氨酸对铅 (II) 与表层沉积物相互作用的影响.....	147
9.3	甘氨酸对铅 (II) 与表层沉积物相互作用的影响.....	150
9.4	脯氨酸对 Pb (II) 与表层沉积物相互作用的影响	154
9.5	胱氨酸对黄河水中铅 (II) 与表层沉积物相互作用的影响.....	157
9.6	氨基酸对铅 (II) 与表层沉积物相互作用的影响.....	163

1 绪论

1.1 黄河

黄河 (the Yellow River), 发源于青海省巴颜喀拉山脉, 流经青海、四川、甘肃、宁夏、内蒙古、陕西、山西、河南、山东 9 个省区, 最后在山东省东营市垦利县注入渤海 (莱州湾)。干流河道全长 5 464 km, 仅次于长江, 为中国第二长河, 世界第五长河。流域面积 79.5 万 km^2 , 平均年径流总量 574 亿 m^3 , 多年平均输沙量 16.3 亿 t, 平均流量 1 775 m^3/s (世界大河中属于非常小的流量规模)。

黄河以含沙量高、输沙量多而闻名于世。黄河从源头到内蒙古托克托县河口镇为上游, 河长 3 472 km, 流域面积 38.6 万 km^2 , 占全流域面积的 51.3%。上游河段总落差 3 496 m, 河段汇入的较大支流 43 条, 径流量占全河的 54%, 其中兰州以上地区是黄河水量的主要来源。上游河段年来沙量只占全河年来沙量的 8%, 水多沙少, 是黄河清水来源。黄河干流青海省玛多县多石峡以上, 称河源段。从青海龙羊峡到宁夏青铜峡部分为峡谷段。该段河道流经山地丘陵, 有龙羊峡、积石峡、刘家峡、八盘峡、青铜峡等 20 个峡谷, 峡谷两岸均为悬崖峭壁, 河谷川峡相间, 水量丰沛, 落差集中, 是黄河水能资源开发的重点河段。从宁夏青铜峡到内蒙古托克托县河口镇为冲积平原段, 河道宽展平缓, 两岸分布着大面积的沙漠、干旱地和引黄灌溉区, 即著名的河套引黄灌区。内蒙古境内的乌兰布和沙漠和库布齐沙漠每年借风力向黄河输送大量的沙漠颗粒物, 是内蒙古河段河道泥沙淤积的主要来源。

河口镇至河南郑州桃花谷间为黄河中游, 河长 1 206 km, 流域面积 34.4 万 km^2 , 占全流域面积的 45.7%。中游河段总落差 890 m, 河段汇入的较大支流 30 条, 区间增加的水量占黄河水量的 42.5%, 增加沙量占全黄河沙量的 92%, 为黄河泥沙的主要来源。河口镇至禹门口是黄河干流上最长的一段连续峡谷——晋陕峡谷, 河段内支流绝大部分流经黄土丘陵沟壑区, 水土流失严重, 是黄河粗泥沙的主要来源, 全河输沙量大部分来源于此区间。禹门口至三门峡区间, 黄河流经汾渭地堑, 河谷宽展, 河段内有汾河、渭河两大支流相继汇入。两岸的渭北及晋南的黄土台塬, 共有耕地约 1.33 万 km^2 , 是晋陕两

省的重要农业区。三门峡至桃花谷区间的河段由小浪底分为两部分，小浪底以上，河道穿行于中条山、崤山之间，为黄河干流上的最后一段峡谷；小浪底以下，河谷渐宽，是黄河由山区进入平原的过渡地段。

桃花谷以下为黄河下游，河长 786 km，流域面积 2.3 万 km²，占全流域面积的 3%。下游河段总落差 93.6 m；区间增加的水量占黄河水量的 3.5%。由于黄河泥沙含量高，下游河段长期淤积形成举世闻名的“地上悬河”，黄河被约束在大堤内成为海河流域与淮河流域的分水岭。

利津以下为黄河河口段，河长约 104 km。黄河入海口因泥沙淤积，不断延伸摆动。其入海口河宽 1 500 m，一般为 500 m，较窄处只有 300 m，水深一般为 2.5 m，有的地方深度只有 1.2~1.6 m。目前黄河河口入海流路，是 1976 年人工改道后淤积塑造的新河道，位于渤海湾与莱州湾交汇处，是一个弱潮多沙、摆动频繁的陆相河口。

黄河横贯我国北方，它携带着黄土高原的大量泥沙、两岸入河沙漠（乌兰布和沙漠和库布齐沙漠）颗粒物以及沙尘天气刮入的沙尘粒子入海。而上述颗粒物携带着来自源地和流域内许多重要城市和工、矿企业的重金属污染物、营养盐磷，这些物质将会对黄河水质及海洋生态环境产生一定影响。因此，黄河颗粒物是物质循环的重要载体，也是水体自净的重要载体或污染物的吸附剂。本书着重研究：（1）黄河颗粒物中污染物重金属（铅、锰、铁、钴、镍、铜、锌、镉）和营养物质磷的存在形态以及对上覆水的影响；（2）黄河颗粒物与微量元素交换作用，与营养盐磷的吸着作用；（3）氨基酸对黄河水中微量元素与颗粒物交换作用的影响，希望能对磷的地球化学循环提供科学依据，以及对黄河水环境质量评价提供科学依据。

1.2 颗粒物

黄河颗粒物是指黄河水体沉积物与悬浮粒子，其中包括入河的黄土高原的黄土，黄河两岸的乌兰布和沙漠和库布齐沙漠每年借风力向黄河输送大量的沙漠颗粒物，沙尘暴源地沙漠颗粒物及沿途地表颗粒物等沙尘粒子。本书主要研究黄河上游内蒙古段主要入河颗粒物以及黄河沿程各段沉积物。

沙尘天气分为扬沙、沙尘暴和强沙尘暴，其中影响我国的主要沙尘来源为：河西走廊、南疆的塔克拉玛干沙漠、柴达木盆地、蒙古国、内蒙古西部沙地和黄土高原。内蒙古西部沙地主要指巴丹吉林沙漠、腾格里沙漠和乌兰布和沙漠等。不同年份沙尘粒子的来源不尽相同，但总体上内蒙古的沙漠、荒漠和戈壁是沙尘粒子的主要来源之一。内蒙古西部黄河上游地区分布着巴丹吉林沙漠、腾格里沙漠、乌兰布和沙漠、库布齐沙漠和毛乌素沙地，这些沙漠也是黄土高原黄土的主要源区，沙漠及黄土高原每年借水力和风

力向黄河输送 16 亿 t 沙泥；另一方面，每年的 3、4 月份西北风向的沙尘暴活动向黄河中下游输送了大量的沙漠颗粒物。我国西北部远距离输送而来的沙尘几乎每年春天都形成沙尘高峰，只是强度不同而已，强大可见的沙尘高峰被称为沙尘暴。内蒙古西部沙地及居延海是我国中路沙尘暴的发源地，研究表明：沙尘暴经过巴丹吉林沙漠、河西走廊、腾格里沙漠、乌兰布和沙漠等地区时得以加强，最后经呼和浩特到京津地区、辽东半岛入渤海，或经辽东半岛入黄海及更远的海域。

海洋中的磷是由河流和沙尘输入，其中河流输入是海水中磷的主要来源，成为有机生命存在和发展的基础。但是河流输入往往只能影响到近岸水域，有相当部分在河口和大陆架沉积，对距离陆地较远的海域作用较小。高空飞尘和大气沉降则不同，矿物质和营养盐能够被输送到数千千米至 1 万 km 以外的太平洋上空，并沉降到远离其来源的太平洋水面。所以我们选择研究与之相关的沙尘暴源地颗粒物、沙漠颗粒物、河西走廊-张掖颗粒物、河西走廊-阿右旗颗粒物、沙尘粒子（呼和浩特收集）和黄河水体沉积物。

颗粒物是营养盐磷和重金属，包括铅、锰、铁、钴、镍、铜、锌、镉在内的污染元素迁移转化的载体，它们的存在形态直接影响上覆水的质量。

1.2.1 河水沉积物

天然水体沉积物是水体营养物质的重要蓄积库，也是水体内源性磷的主要来源，许多研究已证实沉积物是内陆水域磷循环的一个重要环节，对水域营养水平有着不容忽视的影响，许多水域中磷的内输入占了相当比重，其对水域生产力起着举足轻重的作用。

黄河是世界上泥沙含量最大的河流，泥沙对黄河水质影响巨大，成为黄河居首的天然污染物，同时又对人为排入黄河的众多污染物，特别是重金属、有毒有机物和放射性核素等具有显著的吸附效应而成为污染物的载体，从而使泥沙对黄河水质影响呈现突出的“两重性”的特点。本书结合这个特点完成了两个研究内容。一是泥沙对重金属的吸附；二是沉积物中重金属的形态分布。虽然研究表明“吸附自净”，具有增大水环境重金属容量的作用，但不同河段在不同时期含沙量变化较大，利用这一容量效应有很大的困难。我们的研究正是为了弄清有关问题，为将来能够开发利用这一容量效应创造条件。

黄河流经的内蒙古段两岸分布着农业发达的河套平原、包头工业区、鄂尔多斯露天煤矿等地区，因此有较多农业、工业的面源、点源磷输入。因此，考察黄河沉积物磷形态的分布特征和变化规律，对于了解黄河流域，乃至更大范围内磷的地球化学循环有着重要意义，为水环境管理和决策提供有价值的环境信息。

1.2.2 沙漠颗粒物

在内蒙古西部黄河上游地区,分布着巴丹吉林沙漠、腾格里沙漠、乌兰布和沙漠、库布齐沙漠和毛乌素沙地,这些沙漠也是黄土高原黄土的主要源区,沙漠及黄土高原每年借水力和风力向黄河输送 16 亿 t 沙泥。

(1) 黄河两岸沙漠乌兰布和沙漠和库布齐沙漠

黄河西岸的乌兰布和沙漠(Ulan Buh desert)主要借风力使大量流沙直接入河,其次是形成沙尘暴的沙尘粒子及源地、沿途加强的沙尘粒子进入黄河中下游。

乌兰布和沙漠位于内蒙古西部,地处我国西北荒漠和半荒漠的前沿地带,地理区域为东经 $106^{\circ}09'$ — $106^{\circ}57'$,北纬 $39^{\circ}16'$ — $40^{\circ}57'$ 。东北部以河套绿洲为界,西部以阿拉善左旗的吉兰泰—图库木公路为界,西北部以狼山为界,东至黄河,南至贺兰山,总面积为 129.8 km^2 ,是我国的第八大沙漠。由于地处中纬度内陆,终年受西风环流控制,上源裸露的沙尘物质丰富极易造成恶劣的沙尘天气。乌兰布和沙漠地下水埋深在地下 7~15 m,沙漠内流动沙丘约占总面积的 36.9%,固定沙丘占 29.8%。磴口县位于乌兰布和沙漠东北缘,东临黄河,三面环沙,风沙危害十分严重,仅磴口县境内乌兰布和沙漠 15 km 的东南边缘,每年向黄河输送泥沙量约为 940.5 万 t。该区属温带典型大陆性气候区,降水稀少,年降水量为 105.0~144.6 mm,年蒸发量为 2 110.8~2 966 mm,极端干旱;年平均气温为 6.7~7.6℃;风势强烈,平均风速 3 m/s,大风频繁,8 级以上大风日数为 7.9~28.3 d,年沙暴日 20 d。

黄河南岸库布齐沙漠(Qubqi desert),冬季西北风将沙漠颗粒物吹入黄河支流十大孔兑(沟谷)并堆积,汛期山沟洪水将孔兑内大量的泥沙输入黄河,平均年输入量为 0.523 1 亿 t 左右。库布齐沙漠是我国第七大沙漠,位于鄂尔多斯高原的北缘,呈带状分布,东西走向;西、北、东三面均以黄河为界,地势南高北低;南部为构造台地,中部为风成沙丘,北部为河漫滩地,总面积约为 145 万 hm^2 ,流动沙丘约占 61%,形态以沙丘链和格状沙丘为主。气候类型属于温带干旱、半干旱区,气温高,温差大,气候干燥,年大风天数为 25~35 d。东部属于半干旱区,雨量相对较多;西部属于干旱区,热量丰富;中东部有发源于高原脊线北侧的季节性川沟 10 余条,沿岸土壤肥力较高;西部地表水少,水源缺乏。沙漠西部和北部因其地靠黄河,地下水位较高,水质较好,可供草木生长。

(2) 腾格里沙漠(Tengger desert)和毛乌素沙地(Ordos desert)

腾格里沙漠是我国第四大沙漠,位于阿拉善地区的东南部,贺兰山与雅布赖山之间。面积为 42.700 km^2 ,海拔为 1 200~1 400 m。腾格里的蒙古语为天,意为茫茫流沙如渺无边际的天空。沙漠内部,沙丘、湖盆、盐沼、草滩、山地及平原交错分布,其中沙丘

占 71%，其中 7% 属于固定、半固定沙丘。流动沙丘以格状沙丘和格状沙丘链为主，一般高 10~20 m，也有复合型沙丘链高 10~100 m，常向东南移动。

毛乌素沙地（沙漠）亦称鄂尔多斯沙地，亦作 Maowusu Shamo。位于陕西省榆林市和内蒙古鄂尔多斯市之间，北纬 37°27.5′—39°22.5′，东经 107°20′—111°30′，面积达 4.22 万 km²，海拔为 1 100~1 300 m，西北部稍高，达 1 400~1 500 m，个别地区可达 1 600 m 左右，东南部河谷低至 950 m。沙区年均温为 6.0~8.5℃，年降水量为 250~440 mm，集中于 7—9 月，占全年降水的 60%~75%，尤其以 8 月为多；毛乌素沙区处于几个自然地带的交接地段，植被和土壤反映出过渡性特点。除向西北过渡为棕钙土半荒漠地带外，向西南到盐池一带过渡为灰钙土半荒漠地带，向东南过渡为黄土高原暖温带灰褐土森林草原地带。

（3）巴丹吉林沙漠（Badain Jaran desert）和居延海

巴丹吉林沙漠是我国第三大沙漠，位于内蒙古自治区的西部，雅布赖山以西，北山以北，弱水以东，北纬 39°30′—42°，东经 98°30′—104°，面积约为 4.43 万 km²。地处阿拉善荒漠中心，气候干旱，流动沙丘占全部沙漠面积的 83%。中部有密集的高大沙山，一般高 200~300 m，最高的达 500 m。其地貌以复合型沙山为主。高大沙山的周围为沙丘链，一般高 20~50 m。巴丹吉林沙漠年降水量不足 40 mm，年蒸发量大于 3 500 mm，但是沙漠中的湖泊竟然多达 100 多个。海拔高度为 1 200~1 700 m，沙山相对高度可达 500 多 m。高大沙山间的低地有 144 个内陆小湖，主要分布在沙漠的东南部。由于蒸发强烈，湖泊积聚大量盐分，边缘生长芦苇、芨芨草等，为主要牧场。有些湖盆边缘有淡水泉出露，为治理沙漠提供了条件。年均风速为 4 m/s，8 级大风日为 30 d 左右，主要为西北风，以扬沙天气居多，是我国沙尘暴的发源地。

过去居延海主要是指西居延海（嘎顺诺尔，原有水面近 3 000 km²）；现在所说的居延海一般指东居延海（苏泊淖尔），位于内蒙古阿拉善盟额济纳旗达来呼布镇东北约 40 km 的巴丹吉林沙漠北缘，为古弱水的归宿地。据文献报道从 1961—1992 年东、西居延海先后彻底干涸。居延海干涸后，额济纳旗境内大小湖泊和泉水陆续竭泽，地下水位大幅下降，沿河 1 500 多眼筒井大多干枯，由此引发的居延海绿洲萎缩、沙化，大片胡杨林在枯死，湖底一片沙砾，一直被白茫茫的碱漠和荒沙覆盖，每到春天，流沙随风而起，这里逐渐变成北方沙尘暴的一个形成中心，1993—1996 年连续 4 年出现特大沙尘暴天气，额济纳旗的直接经济损失近千万元，甘肃、宁夏甚至山西、北京，也受到不同程度的影响。小小居延海，牵动中南海。额济纳生态环境恶化，引起党中央、国务院的高度重视。2001 年 2 月，国务院专题研究黑河流域问题，并批准《黑河流域近期治理规划》，要让居延海 3 年内波涛滚滚，再现昔日美景。东居延海 2002 年 7 月 17 日 10 年来首次进水，到如今东居延海湖水面积呈逐年增加趋势，已实现连续 10 年不干涸，目前水域

面积为 54.02 km^2 , 而且其东南面也出现了分支河流。据统计, 目前, 额济纳旗的戈壁和沙地面积比实施调水前减少了约 40 km^2 ; 而草地和灌木林面积增加了 40 多 km^2 ; 胡杨林面积由 30 多万亩增加到 40 多万亩; 植被覆盖率提高了约 30%, 达到约 70%。由于对东居延海治理效益日渐明显, 扬沙天气明显减少, 到 2006 年、2007 年、2011 年春季年没有再出现强沙尘暴天气了 (据中国天气网内蒙古站 2011-03-15 报道)。所以, 对沙尘粒子的研究在选择时间段上要与沙尘暴源地环境变化的时间相一致, 以判断源地环境改变对沙尘粒子磷形态分布和含量的影响, 因此我们选择研究了 2005 年 (东居延海 2004 年形成稳定的水面之后)、2008 年、2009 年、2010 年 (有沙尘暴发生), 扬沙天气发生时收集的沙尘粒子进行研究, 结果发现 2008 年沙尘粒子磷含量最高, 2009 年、2010 年明显减少, 这与源地生态环境的变化是一致的。这也是我们选择研究东居延海沉积物和西居延海湖底颗粒物的主要原因。由于沙尘暴源地巴丹吉林沙漠、腾格里沙漠、河西走廊和乌兰布和沙漠的生态环境变化不大, 因此我们选择了 2007 年的。

此外, 沙尘暴除了危害性还有它积极的一面, 如缓解酸雨、促进海洋生物生长速率、减缓全球变暖等作用。西居延海位于额济纳绿洲, 湖底具有丰富的营养物质, 尤其是小于 $63 \mu\text{m}$ 的颗粒物各形态磷含量更高, 对全球磷循环与铁循环作的贡献大, 因此沙尘暴对生态环境的影响值得我们进行深入研究。重点选择研究西居延海沙尘粒子、巴丹吉林沙漠、腾格里沙漠颗粒物, 它们主要是借风力向黄河下游和海洋输沙。

河西走廊颗粒物 (张掖、阿右旗)

长约 1200 km 的河西走廊, 处处可见戈壁荒漠。在河西走廊东部, 巴丹吉林和腾格里沙漠有合拢趋势, 给楔子一样镶嵌其中的民勤绿洲带来巨大压力; 在西边, 库木塔格沙漠正以每年 4 m 的速度逼近敦煌。有专家断言, 倘若任由形势恶化, 河西走廊生态环境有可能在 50 年内全面恶化, 成为主要的沙尘暴源区。

1.2.3 沙尘粒子

沙尘天气分为扬沙、沙尘暴和强沙尘暴, 其中影响我国的主要沙尘来源为: 河西走廊、南疆的塔克拉玛干沙漠、柴达木盆地、蒙古国、内蒙古西部沙地和黄土高原。内蒙古西部沙地主要指巴丹吉林沙漠、腾格里沙漠和乌兰布和沙漠等。不同年份沙尘粒子的来源不尽相同, 但总体上内蒙古的沙漠、荒漠和戈壁是沙尘粒子的主要来源之一。我国西北部远距离输送而来的沙尘几乎每年春天都形成沙尘高峰, 只是强度不同而已, 强大可见的沙尘高峰称为沙尘暴。

每年的三四月份西北风向的沙尘暴活动向黄河中下游输送了大量的沙漠颗粒物。内蒙古西部沙漠是我国沙尘暴主要源地之一。对 2000 年我国发生的 12 次沙尘天气沙源地的研究表明, 其中起源于上述五大沙漠的沙尘占 48.6%, 这些沙尘会影响到我国西北、

华北和江淮等广大地区,部分沙尘粒子在强沙尘暴活动时还会经高空西北气流的长距离输运到达我国东部海域甚至太平洋,从而直接为海洋输送磷。这是我国北部海域内蒙古西部沙漠—沙尘暴—黄河—黄河口—渤海(黄海)—太平洋构成的全球磷循环的重要组成部分。内蒙古西部沙地的居延海是我国中路沙尘暴的发源地,研究表明:沙尘暴经过巴丹吉林沙漠、河西走廊、腾格里沙漠、乌兰布和沙漠等地区时得以加强,最后经呼和浩特到京津地区、辽东半岛入渤海,或经辽东半岛入黄海及更远的海域。

考虑到我国中路的发源地、移动路径及影响范围,我们选择8个站位进行样品的采集,所以我们选择研究呼和浩特沙尘粒子。

1.3 重金属

1.3.1 重金属的定义

重金属一般指密度在 4.5 kg/dm^3 以上的金属元素。环境科学中的重金属主要指生物毒性大,易对环境产生污染的元素,如镉、汞、铅等,另外还包括一些摄入量超过某一临界值时具有相当大毒性的金属元素,如铜、锌、锰、钴、镍等。这些重金属元素广泛分布于自然界中,在自然条件下进行着稳定的生物地球化学循环。

1.3.2 重金属的危害

铅的危害:由于人类活动及工业的发展,几乎在地球上每个角落都能检测出铅。矿山开采、金属冶炼、汽车尾气、燃煤、油漆、涂料等都是环境中铅的主要来源。岩石风化及人类的生产活动,使铅不断地由岩石向大气、水、土壤生物转移,从而对人类健康构成潜在的威胁。铅是重金属污染中毒性较大的一种,毒性长期而持久,主要通过消化道、呼吸道进入人体,然后以可溶性酸盐、蛋白复合物或离子等化学形态进入血液循环,其中95%的不溶性磷酸铅在骨骼内沉积。所以,铅一旦进入人体很难排除,直接伤害人的脑细胞,特别是胎儿的神经板,可造成先天大脑海沟回浅,智力低下,对老年人造成痴呆、脑死亡等。此外,铅具有很强的亲组织性,影响和损坏人体许多器官和系统,如肾脏、肝脏、生殖系统、泌尿系统、神经系统、免疫系统以及细胞的基本生理过程和基因表达。

镉的危害:镉是有毒元素,它主要通过食物、水和空气进入动物体。镉能与含羟基、氨基、巯基等高分子有机物结合,使许多酶系统受到抑制,影响肝、肾等器官中酶系统的正常功能,损伤肾小管、导致糖尿、蛋白尿、氨基酸尿,并使尿钙和尿酸的排出量增加,引起肾功能不全,进而影响维生素D₃的活性与吸收。长期食用镉植物会影响钙和

磷的代谢，引起肺、肾、肝等内脏器官的病理变化，诱发骨质疏松、软骨化和肾结石等疾病，并最终引起“骨痛病”，导致高血压，引起心脑血管疾病。对于哺乳动物，镉具有较强的致畸、致癌和致突变的作用，被有机体吸收后，自然排泄十分缓慢，生物半衰期高达 930 年。

铜的危害：铜是人体必需的一种微量元素，但它具有潜在毒性，过量会对人体表现出毒性作用。进入体内的铜主要蓄积在血液、肝、肾和脑中。体内的铜太多，会损伤细胞膜，引起血红蛋白变性，并且抑制一些酶的活性，造成溶血性贫血、肝和肾坏死、神经失常，红细胞破裂等症状。在生成环境中，如果长期接触微量的铜盐粉尘，会发生结膜炎、鼻出血和鼻炎，有时会引起食欲下降、恶心、呕吐、腹痛等胃肠道症状，或将皮肤和毛发染成黄绿色，引起皮肤瘙痒等。

锌的危害：锌是人体必需的一种微量元素。但是锌浓度过高时，可以抑制机体的生长发育，损伤免疫功能，引起许多酶的正常活性，血清脂蛋白和细胞膜上的脂蛋白含量发生变化，从而影响生物膜的结构和功能，可以引起新生儿无脑畸形或脊柱裂、高血压及锌中毒等症状，还会有利于癌肿瘤的生长。锌过量时还会得锌热病。

锰的危害：锰是人体及动植物所必需的微量元素之一，但摄入过量的锰则会对人体产生不良作用。超量时会使人体的甲状腺机能亢进。慢性锰中毒重要表现为神经中毒、生殖中毒。锰也能引起肝脏、肾等脏器的损伤。由于锰不能被生物降解，在环境中只能发生各种形态之间的转化，所以锰造成的污染消除很困难，对人体引起的影响和危害成为人们更为关注的问题。

钴的危害：钴是动物必需的一种微量元素，但它具有潜在毒性，过量会对人体表现出毒性作用。钴可诱致心肌病，加拿大魁伯克、比利时和美国都曾有因在啤酒的酿造中加入氯化钴稳定啤酒的泡沫而诱发心肌病爆发的报道，这种严重的心肌病具有 50% 的死亡率。无机钴盐可致骨髓增生过盛，产生红细胞增多症，其机制认为是钴抑制骨髓中的氧化酶并产生组织缺氧而刺激红细胞生成。钴是制造维生素 B12 的必需金属，恶性贫血系由于维生素 B12 的缺乏所造成。此外，钴-60 对皮肤有放射性损伤。

镍的危害：镍是人体必需的一种微量元素。金属镍的毒性小，吞入大量的镍也不会产生急性中毒，而是由粪便排出。但经常接触镍制品会引起皮肤炎，吸入金属镍的粉尘易导致呼吸器官障碍，肺泡肥大。镍盐的毒性强，特别是羰基镍由呼吸道进入体内，首先伤害肺脏，引起肺水肿、急性肺炎，并诱发呼吸系统癌。每天摄入 250 mg 可溶性镍会引起中毒。有些人比较敏感，摄入 600 μg 即可引起中毒。依据动物实验，慢性超量摄取或超量暴露，可导致心肌、脑、肺、肝和肾退行性变。因此，接触或摄入过多的镍和镍盐，对人体健康危害很大。

铁的危害：铁是人体必需的一种微量元素，铁在人体内对氧化有催化作用，但过量

时会损伤细胞的基本成分,如脂肪酸、蛋白质、核酸等,导致其他微量元素失衡,特别是钙、镁的需求量。

1.3.3 重金属污染的特点

(1) 产生毒性范围的浓度较低。一般为 $1\sim 10\text{ mg/kg}$, 毒性较强的重金属如汞、镉等则约为 $0.001\sim 0.01\text{ mg/kg}$ 。不同生物对重金属的耐受力不一样,对水生物而言,重金属毒性大小一般顺序为: $\text{Cu} > \text{Cd} > \text{Zn} > \text{Pb} > \text{Ni} > \text{Co}$ 。

(2) 转化迁移形式多样。在天然水体复杂多变的开放体系中,重金属的迁移和转化几乎涉及水体中所有可能的物理、化学和生物过程;主要的化学过程如水合、水解、酸碱中和、配位-解离、氧化-还原、沉淀-溶解、吸附-解吸、离子交换和有机化等;主要物理过程如扩散、混合稀释、沉淀、再悬浮等;生物过程如生物摄取、富集、甲基化等,这些过程往往是几种作用同时发生,有些具有可逆性,重金属的实际存在形态,是这些综合作用的结果。

(3) 具有生物富集和放大作用。重金属元素进入生物体后,代谢过程十分缓慢,常常在生物体内累积,通过食物链的放大作用,有时可以浓缩几万至几十万倍。一次食用过多受过污染的水产品,可能引起金属中毒。

(4) 局部性污染。与有机物不同,环境中的重金属不易降解,只能通过物理、化学及生物过程使其迁移转化,这种迁移转化一般局限于污染源周围的小范围地区。因此,重金属造成的污染大多是局部性的。

1.4 磷元素及其地球化学循环

1.4.1 生源要素磷

生源物质的循环是全球生物地球化学过程研究的核心内容,是全球变化研究的重要组成部分。

磷是一种重要的生源要素,是海洋生物最基础的营养物质,也是引起水体富营养化的重要因素。富营养化本质上是氮、磷等生源要素增加、积累的过程。天然水体中,营养元素(如氮、磷)在水体中的迁移和转化是决定富营养化发生与发展的重要因素。在水生生态系统中,通常存在一两种起限制作用的营养盐,当其含量减少时会导致生物体之间的竞争。通常认为地球拥有丰富的碳资源,因此氮、磷元素往往成为海洋浮游植物生长的限制因素,由于氮不足,可由生物固定海水中的氮气获得,从而磷更易成为限制因素。

水体的富营养化状态或者富营养化状态的发展在很大程度上强烈地受到沉积物中磷含量及其存在形态的影响,因为沉积物在不同环境条件下充当着磷“源”或磷“汇”的双重角色。在天然水体中,大部分磷以有机态方式存在。在有机磷中,约70%以上是以颗粒态磷的形式存在。磷的这种颗粒态特性使其进入水体后,绝大多数容易沉降在湖底,使得湖底沉积物中营养盐的含量远高于上覆水。在一定的条件下,营养物质就会释放进入上覆水而形成内源负荷。有许多研究证实沉积物是内陆水域磷循环的一个重要环节,沉积物释磷作为内输入磷源,对水域营养盐水平有着不可忽视的影响。

因此,要深入研究认识富营养化现象,实现对水体磷的控制,必须首先认识磷的地球化学循环过程。

1.4.2 磷元素的来源以及在水体中的存在形式

(1) 来源

天然水中的磷是通过矿石风化侵蚀、淋溶、细菌的同化和异化作用等自然因素引入的;城市污水中的合成洗涤剂含磷组分,则是主要的人为来源。

(2) 存在形式

①溶解态磷,即溶解态总磷(DTP),包括溶解态无机磷(DIP)和溶解态有机磷(DOP)两类,为DIP和DOP之和。前者包括正磷酸盐,无机缩聚磷酸盐。

正磷酸盐:水中正磷酸盐的存在形式主要有 PO_4^{3-} 、 HPO_4^{2-} 、 H_2PO_4^- 、 H_3PO_4 ,各部分的相对比例随pH的不同而异。在pH为6.5~8.5的正常天然淡水中以 HPO_4^{2-} 和 H_2PO_4^- 为主;而在海水中 HPO_4^{2-} 为可溶性磷酸盐的主要存在形式,游离 H_3PO_4 的含量极微。正磷酸盐可作为营养物质被水中藻类大量摄取,所以这种形态的磷具有重要的环境意义。

无机缩聚磷酸盐:在受工业废水或生活污水污染的天然水中可含无机缩聚磷酸盐,如 $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ 、 $\text{P}_3\text{O}_{10}^{5-}$ 等,它们是某些洗涤剂的主要成分,随着多聚磷酸盐分子量的增大,溶解度变小。无机多聚磷酸盐很容易水解成 PO_4^{3-} 。在某些生物及酶的作用下,反应速度加快。据研究,在酸性磷钼蓝法中约有1%~10%的多聚磷酸盐因水解而被测得。

溶解有机磷(DOP):溶于天然水中的有机结合态磷的性质还不完全清楚,主要有葡萄糖-6-磷酸,2-磷酸甘油酸、磷肌酸等形态。可溶性有机磷如果是来自有机体的分解,其成分应该包括磷蛋白、核蛋白、磷脂和糖类磷酸盐(酯)。由单胞藻释放出的某些有机磷,能被碱性磷酸酶所水解,因此这些分泌物中含有单磷酸酯。此外,许多研究者认为天然水中可溶性有机磷包括生物体中存在的氨基磷酸与磷核苷酸类化合物。研究发现,某些不稳定的溶解有机磷化合物是海洋循环中十分活跃的组分。

②颗粒态磷(PP),包括颗粒态无机磷酸盐和颗粒态有机磷两类。

颗粒态无机磷(PIP),主要是 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 、 FePO_4 等溶度极其小的不溶性无机磷酸盐,

某些悬浮的黏土矿物和有机体表面上可能吸附的无机磷。

颗粒态有机磷 (POP), 主要指存在于生物有机体内、有机碎屑中的各种磷化合物。前者主要存在于海洋生物细胞原生质, 例如, 遗传物质核酸 (DNA、RNA)、高能化合物三磷酸腺苷 (ATP)、细胞膜的磷脂等。

(3) 活性磷与有效磷

①活性磷 (SRP)。天然水中的含磷量通常以酸性钼蓝法测定。根据能否与酸性钼酸盐反应, 可将水中的磷化合物分为两类: 活性磷化合物和非活性磷化合物。凡能与酸性钼酸盐反应的, 包括磷酸盐, 部分溶解态有机磷, 吸附在悬浮物表面的磷酸盐以及一部分在酸性中可以溶解的悬浮无机磷 [如 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 、 FePO_4] 等, 统称为活性磷化合物; 由于活性磷化合物主要以可溶性磷酸盐的形式存在, 所以通常称为活性磷酸盐, 以 $\text{PO}_4\text{-P}$ 表示。

其他不与酸性钼酸盐反应的统称为非活性磷化合物。

②有效磷。以上各种形式的磷化合物中, 凡能被水生植物吸收利用的部分称为有效磷, 溶解无机正磷酸盐是对各种藻类普遍有效的形式。某些藻类在一定条件下, 只能利用无机多聚磷酸盐及某些有机磷酸酯类作为有效磷源。目前一般把活性磷酸盐视作有效磷。

1.4.3 磷的地球化学循环

(1) 无机循环

磷的无机循环速度很慢, 其周期以 10^9 年计。火成岩受风化作用后, 其中磷化合物经由岩石、土壤, 河流而转入海洋。由于海水偏碱性且含大量 Ca^{2+} 离子, 所以多数磷又以磷酸钙形式沉积于海底。在深海沉积物中, 这些磷酸盐几乎被永久封闭而不易复出。只有通过人类采掘活动或海底鱼类的食用 (再经食物链) 才有可能少量地重返陆地。而沉积在陆地沿海或大陆架中的磷酸盐可通过地面隆起等地质过程再次成为新陆地的组成部分。

(2) 生物循环

水生植物的吸收利用: 在一切天然地表水的真光层中, 大量的有效磷在水生植物生长繁殖过程中被吸收利用, 构成水中磷循环的重要环节之一。

研究发现, 水中活性磷的含量不仅与藻类生长繁殖有密切关系, 而且对水产动物的增养殖也有密切关系。当 $\text{PO}_4\text{-P}$ 从 0.08 mg/L 上升到 0.12 mg/L 时, 鲤鱼孵化率从 48% 上升到 88%, 但当浓度大于 0.12 mg/L 时, 孵化率下降; 在高 $\text{PO}_4\text{-P}$ 时, 由于磷酸盐干扰细胞分化和形态发育, 幼体出现畸形, 死亡率高。

水生生物的分泌与排泄: 研究表明, 天然水中浮游植物在分泌出有机磷酶等有机态

磷,并使之重新参与磷的地球化学循环方面起着重要的作用;淡水绿藻在其分裂周期的某一特定阶段会分泌出相当数量的有机磷酸盐;海洋浮游植物可能分泌出大量的有机磷酸盐。

浮游动物排泄磷酸盐常常是有效磷的重要的再生途径。虽然细菌由于代谢和需要基质而将有机磷氧化,导致无机磷的释放。但是,在由碎屑物质再生磷酸盐方面,原生动物的重要作用不亚于细菌,因为细菌与原生动物的混合种群对无机磷的再生速率大于单独细菌或无菌原生动物的再生速率,可能由于碎屑有机磷被细菌同化及细菌组织进一步被原生动物的消化比由细菌本身直接矿化更为重要;也可能由于原生动物排泄的物质能刺激细菌的生长。在适当的条件下,浮游动物排泄的再生有效磷可在相当程度上满足浮游植物对磷的要求。

生物有机残体的分解矿化:在天然水中水生生物的残体以及衰老或受损的细胞由于自溶作用而释放出磷酸盐,同时因悬浮于温跃层和深层水暗处受微生物的作用而迅速地再生无机磷酸盐,从而构成水体中有效磷的重要来源。

在大多数地表水体,其沉积物为上覆水有效磷的一个巨大的潜在贮源。例如湖泊沉积物中磷的丰度比上覆水层高 600 倍之多。海洋沉积物的研究表明,生物残体骨骼中的固体磷酸钙再生为可溶性磷酸盐的过程中,细菌也起着重要作用;此外,沉积物被吸附的磷在一定条件下与溶液间发生离子交换解吸作用,有利于磷酸盐的再生。上述过程的进行依赖于环境条件,一般而言,降低 pH 值,出现还原性条件以及增大配位剂的浓度,有利于难溶磷酸盐的溶解。而增高 pH 值,好气性条件则有利于有机态磷的矿化和交换解吸。以上作用过程使沉积物间隙水中有效磷的含量增大。一旦间隙水中可溶性有效磷的浓度大于底层水中的浓度时,由于扩散作用或沉积物释放气体(如 CH_4)、底栖动物活动以及深层水的湍流运动等的搅动,促进可溶性有效磷从沉积物向上覆水的迁移。若水体处于垂直对流的条件下,可溶性有效磷可由底层水向表层水迁移,从而影响真光层生物的产量和生长速率。显然从沉积物释放可溶性有效磷的速率受制于多种因素,但一般认为主要是通过间隙水的扩散速率控制的。水-底界面两侧的浓度梯度越大,则磷的释放速度也增大。例如有些缺氧条件下的湖底沉积物释放磷的速率变化为 $4.0 \sim 10.8 \text{ mg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ 。

1.4.4 水中磷的分布变化规律

(1) 水平分布

受生物活动、大陆径流、水文状况、沉积作用、人为活动等各种因素的影响,海洋中磷的含量通常也表现为沿岸、河口水域高于大洋;太平洋、印度洋高于大西洋;开阔大洋中高纬度海域高于低纬度海域。但有时因生物活动和水文条件的变化,在同一纬度