内蒙古沙漠与沙尘粒子中磷形态分布特征及其环境意义*

杨宏伟** 郭博书 李经纬

(内蒙古师范大学化学与环境科学学院, 呼和浩特, 010022)

摘要 根据我国中路沙尘暴的影响范围和移动路径,应用颗粒物中磷的连续浸提技术,选择研究了8个站位的颗粒物样品中磷的赋存形态和分布特征. 研究表明,各粒级样品中无机磷(IP)含量范围在 $300.16\text{--}1916.99\ \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$,占总磷(TP)比率 $86.11\%\text{--}99.84\%$,TP含量主要受IP控制,有机磷(P_{org})含量远低于IP,彼此之间表现为负相关关系;沙尘粒子 $Y_1\text{--}Y_4$ (呼和浩特,2005年—2010年沙尘暴期间收集)的TP、IP、生物可交换磷(BP)和可交换态磷(P_{ex})含量远高于沙尘暴源地及沿途地区地表颗粒物,这与沙尘暴源地及影响区域磷污染状况及地质环境条件关系密切;粒径小于 $57\ \mu\text{m}$ 的颗粒物样品的TP、IP、 P_{ca} 含量均高于自然粒径颗粒物样品.

关键词 内蒙古沙漠, 沙尘暴, 磷形态, 分布特征.

我国西北部干旱、半干旱地区以及内蒙古西部沙漠,已成为全球四大沙尘暴高发区之一——中亚沙尘暴的重要组成部分. 亚洲频繁发生的沙尘暴每年向大气中注入大量沙尘粒子,并且在随西风环流向东飘移的过程中,通过干湿沉降入海,对中国近海及北太平洋的海洋环境和生态系统产生影响^[1]. 沙尘粒子所携带的磷等营养物质沉降到海洋之后,会促进海洋初级生产力,而海洋初级生产力的变化,会引起 CO_2 等重要辐射活性气体交换量的变化,反过来影响气候变化. 据文献报道,北太平洋的初级生产力为铁限制^[2],东地中海为磷限制^[3]. 近年来,中国海附近浮游植物生长受到显著的磷限制^[4].

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公里至一万公里以外的太平洋上空并沉降到远离其来源的太平洋水面. 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之为沙尘暴. 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^[1],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. 然而,上述沙尘粒子携带的磷以哪种形态进入海洋? 哪些形态的磷可以储备在深海沉积物中? 近年来,这种沙尘输入又有了哪些新的变化? 缺乏系统的文献报道.

本文通过对内蒙古西部沙漠颗粒物与沙尘暴期间的沙尘粒子中磷的化学形态分析,特别是通过对生物可利用磷进行研究,探讨内蒙古西部沙漠与沙尘暴对我国东部近海及远洋磷循环的影响,这对深入研究沙尘暴对海-气界面碳循环和全球气候的影响具有重要意义,从源头上为区域磷循环的研究提供了科学依据.

1 实验部分

1.1 采样点的选择依据及样品的采集

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

2011年9月12日收稿.

* 内蒙古自然科学基金项目(2011MS0203)资助.

** 通讯联系人, Tel: 0471-4392442; E-mail: nsdyhw@163.com

是沙尘粒子的主要来源之一^[1]. 考虑到我国中路沙尘暴的发源地、移动路径及影响范围,我们选择 8 个站位进行样品的采集,采样信息见表 1.

表 1 采样信息

Table 1 Information of particulate samples

样品名称	编号	采样时间	采样位置		
呼和浩特沙尘粒子 (<57 μm)	Y ₁	2005-05	40°48'18.44" N	111°42'07.16" E	1293.0 m H
呼和浩特沙尘粒子(自然粒度)	Y ₂₋₁	2008-05	40°48'18.44" N	111°42'07.16" E	1293.0 m H
呼和浩特沙尘粒子 (<57 μm)	Y ₂₋₂	2008-05	40°48'18.44" N	111°42'07.16" E	1293.0 m H
呼和浩特沙尘粒子 (<57 μm)	Y ₃	2009-04	40°48'18.44" N	111°42'07.16" E	1293.0 m H
呼和浩特沙尘粒子 (<57 μm)	Y ₄	2010-03	40°48'18.44" N	111°42'07.16" E	1293.0 m H
乌兰布和沙漠颗粒物-磴口县 (<57 μm)	Y ₅	2007-10	40°15'25.44" N	106°56'32.16" E	1053.0 m H
腾格里沙漠颗粒物 (<57 μm)	Y ₆	2007-10	38°89'47.64" N	105°17'16.44" E	1293.0 m H
河西走廊颗粒物-甘肃省张掖市 (<57 μm)	Y ₇	2007-06	39°15'45.09" N	101°11'01.06" E	1392.0 m H
河西走廊颗粒物-阿拉善右旗 (<57 μm)	Y ₈	2007-06	39°15'04.03" N	104°40'18.02" E	1535.0 m H
巴丹吉林沙漠颗粒物 (<57 μm)	Y ₉	2007-06	42°01'50.04" N	101°18'0.42" E	914.8 m H
西居延海湖底颗粒物(自然粒度)	Y ₁₀₋₁	2010-10	42°23'49.08" N	101°07'21.09" E	904.04 m H
西居延海湖底颗粒物 (<57 μm)	Y ₁₀₋₂	2010-10	42°23'49.08" N	101°07'21.09" E	904.04 m H
东居延海沉积物(自然粒度)	Y ₁₁₋₁	2010-10	42°23'53.22" N	101°07'07.44" E	904.50 m H
东居延海沉积物 (<57 μm)	Y ₁₁₋₂	2010-10	42°23'53.22" N	101°07'07.44" E	904.50 m H

样品的采集利用全球卫星定位系统(GPS)定位. 样品采集后,置于聚乙烯塑料袋中运回,冷冻保存. 实验前,经自然干燥后过筛分级,选择自然粒度和粒径小于 57 μm 的颗粒物进行了对比研究. 因为已有研究指出^[5],不同地表类型产生的沙尘砾大小不同,只有粒径小于 70 μm 能够发生悬浮、漂移,形成长距离传输的沙尘暴天气.

沙尘粒子的采样站位设在呼和浩特市赛罕区内蒙古师范大学化学楼顶,沙尘暴期间(沙尘暴刚开始不易取样,最佳取样时间是沙尘暴达到高峰时,取样具体时间见表 1),将沙尘粒子收集在砂样器中,取样的相关仪器和材料经过酸处理. 此外,在强风条件下沙漠内部的颗粒物由于密度大,呈整体沿风的方向向前推进,这样在沙漠边缘地区,地面沙尘粒子粒径小厚度薄,对于深居内陆通过沙尘暴向海洋输沙的内蒙古西部沙地(巴丹吉林沙漠、腾格里沙漠以及居延海等)颗粒物,在其边缘采集样品. 所有采样操作过程均采用严格质量控制,排除一切人为污染.

1.2 实验方法

磷的连续浸提方法是在综合 Ruttenberg^[6]、刘素美^[7]、朱广伟^[8]、李北罡^[9]等提出的沉积物中磷的连续浸提法的基础上做了改进而使用的. 具体改进为:(1)由于文献[4]报道 5 h 灼烧后磷更稳定,所以有机磷提取前的灼烧时间定为 6 h;(2)由于可交换态磷具有生物有效性,研磨样品会使 P_{ex} 数据不准,因此用自然粒度和过筛分级后的样品分别实验;(3)为避免提取液中胶体的影响,提取液均用 0.45 μm 孔径滤膜过滤,具体实验步骤见表 2.

为了保证各步提取效率,每一步用饱和 NaCl 溶液和纯水各洗涤一次;每次提取后提取液均用 Anke-40B 台式离心机离心 20 min,上清液用钼锑抗法显色,用 722N 型可见分光光度计测定其中的磷含量,残渣进入下一步提取. 每个样品做 4 个平行试验,结果用其平均值表示.

此外,对样品提取方法进行了可靠性实验,分别对自然粒度和 <57 μm 的东居延海沉积物 Y₁₁₋₁ 和 Y₁₁₋₂ 按文献[10]采用 HClO₄-H₂SO₄ 消化法测定了 TP,结果分别为 616.16 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 676.22 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$,与之相对应的各形态磷之和分别为 573.24 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 635.80 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$,与 HClO₄-H₂SO₄ 消化法测定 TP 的相对误差分别为 7% 和 6%,表明方法比较可靠.

表 2 颗粒物中磷的连续提取方法

Table 2 Sequential extraction methods of phosphorus in the particles

提取态	代码	步骤	提取方法
可交换态磷	P_{ex}	1	样品 0.5 g + 1.0 mol·L ⁻¹ MgCl ₂ 溶液 30 mL, 振荡 2 h, 离心, 提取液测定磷含量.
铝结合态磷	P_{Al}	2	将第 1 步残渣 + 0.5 mol·L ⁻¹ NH ₄ F 溶液 30 mL, 振荡 1 h, 离心, + 25 mL 饱和硼酸溶液过夜, 测定磷含量.
铁结合态磷	P_{Fe}	3	将第 2 步残渣 + 0.1 mol·L ⁻¹ NaOH 和 0.5 mol·L ⁻¹ Na ₂ CO ₃ 混合提取液 30 mL, 振荡 4 h, 离心, 测定磷含量.
闭蓄态磷	P_{Obs}	4	将第 3 步残渣 + 混合提取液 (柠檬酸钠-NaHCO ₃ -Na ₂ S ₂ O ₄) 25 mL, 搅拌 15 min 后, + 10% H ₂ O ₂ 溶液 10 mL, 温火加热, 待氧化作用完成后, 移至水浴蒸干溶液, + 2 mol·L ⁻¹ NaOH 溶液 10 mL, 水浴煮沸 5 min, 离心, 上清液转移至比色管中, 定容至 20 mL, 测定其中磷含量.
钙结合态磷 $P_{Ca} = P_{aut} + P_{De}$			
自生钙结合磷	P_{aut}	5	将第 4 步残渣 + 0.5 mol·L ⁻¹ HAc-NaAc 30 mL, 振荡 6 h, 离心, 提取液测定磷含量.
碎屑磷	P_{De}	6	将第 5 步残渣 + 0.25 mol·L ⁻¹ H ₂ SO ₄ 30 mL, 再用 30 mL 纯水提取 2 次, 合并提取液, 测定磷含量.
有机磷	P_{Org}	7	将第 5 步残渣转移到瓷坩埚中, 灼烧 6 h (550 °C), + 1 mol·L ⁻¹ HCl 溶液 30 mL, 振荡 16 h, 测定磷含量.

2 结果与讨论

2.1 内蒙古沙漠颗粒物与沙尘粒子中磷的赋存形态

将 8 个站点 14 个样品中各形态磷进行分级提取, 实验数据及处理结果列于表 3、表 4.

表 3 颗粒物中各形态磷的分析及占总磷的比率

Table 3 Analytical results of the various forms of phosphorus and their ratio to TP in the particulates

编号	P_{ex}		P_{Al}		P_{Fe}		P_{Obs}		$P_{Ca} = P_{aut} + P_{De}$		IP		P_{Org}		TP
	$\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	%	$\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	%	$\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	%	$\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	%	$\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	%	$\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	%	$\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	%	
Y_1	99.27	8.60	43.27	3.74	85.91	7.43	2.16	0.19	788.75	68.26	1019.36	88.20	136.34	11.80	1155.70
Y_{2-1}	132.97	7.12	213.77	11.44	16.01	0.86	2.48	0.13	1499.48	80.27	1864.71	99.83	3.21	0.17	1867.92
Y_{2-2}	106.22	5.54	171.24	8.94	15.58	0.81	2.52	0.13	1621.43	84.62	1916.99	99.84	3.15	0.16	1920.14
Y_3	103.28	7.52	36.00	2.62	4.67	0.34	0.47	0.03	1149.46	83.66	1293.88	94.18	80.03	5.82	1373.91
Y_4	123.77	7.87	69.43	4.42	101.01	6.42	7.35	0.47	1142.94	72.70	1444.50	91.88	127.27	8.12	1572.22
Y_5	2.61	0.85	1.03	0.33	5.32	1.73	0.72	0.23	290.48	94.28	300.16	97.42	7.96	2.58	308.12
Y_6	12.93	3.69	24.95	7.11	5.06	1.44	1.50	0.30	257.65	73.44	302.09	86.11	48.72	13.89	350.81
Y_7	12.52	0.87	2.48	0.17	6.49	0.45	0	0	1303.09	90.77	1324.58	92.26	111.07	7.74	1435.65
Y_8	13.42	1.18	15.59	1.37	1.42	0.12	1.49	0.13	1047.42	91.72	1079.34	90.27	62.35	5.46	1141.69
Y_9	5.85	1.37	6.86	1.61	7.28	1.71	0.96	0.23	389.48	91.19	410.43	95.96	15.29	3.59	425.72
Y_{10-1}	0.75	0.11	15.33	2.22	13.90	2.01	2.32	0.34	610.84	88.45	642.83	93.08	47.78	6.92	690.92
Y_{10-2}	15.55	1.11	46.49	3.30	15.58	1.11	7.12	0.51	1229.23	87.39	1313.97	93.41	92.73	6.59	1406.70
Y_{11-1}	4.21	0.73	200.94	35.06	78.81	13.75	10.85	1.89	274.49	47.89	569.30	99.31	3.94	0.69	573.24
Y_{11-2}	8.81	1.36	125.61	19.43	14.94	2.31	9.96	1.54	471.81	73.00	631.13	99.28	4.67	0.72	635.80

样品中各形态磷含量占总磷 TP 比率由大到小依次为: P_{Ca} (47.89%—94.28%) > P_{Al} (0.17%—35.06%) > P_{Org} (0.16%—13.89%) > P_{Fe} (0.12%—13.75%) > P_{ex} (0.11%—8.60%) > P_{Obs} (0—1.89%); 占无机磷 IP 的比率由大到小依次为: P_{Ca} (48.22%—98.38%) > P_{Al} (0.19%—35.30%) > P_{Fe} (0.13%—13.84%) > P_{ex} (0.12%—9.47%) > P_{Obs} (0—1.91%), 见表 3、表 4.

可交换态磷 P_{ex} 指颗粒物表面通过物理吸附、化学吸附和离子交换松散结合的磷酸盐. P_{ex} 以磷酸氢盐为主, 在海水贫磷环境中释放并直接为海洋生物吸收利用. 因此, P_{ex} 含量的测定有重要的意义. 沙尘粒子 Y_1 — Y_4 (呼和浩特, 2005 年—2010 年沙尘暴期间收集) 的 P_{ex} 含量范围 99.27—132.97 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, 占 TP 比率 5.54%—8.60%; 内蒙古西部沙地颗粒物 (Y_5 — Y_{11}) P_{ex} 含量范围 0.75—15.55 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, 占 TP 比

率 0.11%—3.69%, 见表 3. 可见沙尘粒子 P_{ex} 含量明显高于沙尘暴源地及沿途地表颗粒物.

表 4 颗粒物中各形态磷占无机磷的比率(%)

Table 4 The ratio of various forms of phosphorus to IP in the particulates

编号	P_{ex}	P_{Al}	P_{Fe}	P_{Obs}	P_{Ca}	P_{aut}		P_{De}		IP $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$
						$\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	%	$\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	%	
Y_1	9.47	4.24	8.43	0.21	77.38	116.00	11.38	672.75	66.00	1019.36
Y_{2-1}	7.13	11.46	0.86	0.13	80.41	309.87	16.62	1189.67	63.80	1864.71
Y_{2-2}	5.54	8.93	0.81	0.13	84.58	321.84	16.79	1299.59	67.79	1916.99
Y_3	7.98	2.78	0.36	0.04	88.84	192.33	14.86	954.87	73.80	1293.88
Y_4	8.57	4.81	6.99	0.51	79.12	159.86	11.07	983.06	68.06	1444.50
Y_5	0.87	0.34	1.77	0.24	96.78	90.48	30.14	200.00	66.63	300.16
Y_6	4.28	8.26	1.67	0.50	85.29	33.96	11.24	223.54	74.70	302.09
Y_7	0.95	0.19	0.49	0	98.38	44.18	3.34	1258.91	95.04	1324.58
Y_8	1.24	1.44	0.13	0.14	97.04	59.12	5.48	988.30	91.57	1079.34
Y_9	1.43	1.67	1.77	0.23	94.90	14.52	3.54	374.96	91.36	410.43
Y_{10-1}	0.12	2.38	2.16	0.36	95.02	59.02	9.18	551.82	85.84	642.83
Y_{10-2}	1.18	3.54	1.19	0.54	93.55	78.84	6.00	1150.39	87.55	1313.97
Y_{11-1}	0.74	35.30	13.84	1.91	48.22	38.95	6.84	235.54	41.37	569.30
Y_{11-2}	1.40	19.90	2.37	1.58	74.76	83.47	13.23	392.34	62.15	631.13

样品中铝结合态磷 P_{Al} 含量范围在 1.03—213.77 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, 由于样品采集于辽阔的地域, 种类繁多, 有干枯的湖底颗粒物、湖水沉积物、沙漠颗粒物、城镇附近地表和上空颗粒物, 所以样品 P_{Al} 含量空间差异较大. 此外, P_{Al} 含量还受颗粒物粒度、沙漠化时间及成因等因素影响.

铁结合态磷 P_{Fe} 是指铁与氧化物或氢氧化物(如水铁矿、针铁矿等)发生共沉淀的磷酸盐, 也是颗粒物进入水体后最易解析的部分, 而且 P_{Fe} 含量受外源磷的输入影响较大, 其来源主要是市政污水和工业废水, 以及部分农业面源流失的磷, 所以 P_{Fe} 含量可以反映出区域磷污染的情况^[11-12]. 除 Y_3 外, 沙尘粒子 P_{Fe} 含量较高, 范围在 15.58—101.01 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, 占 TP 比率 0.81%—7.43%, 沙尘粒子除了受到各种复杂因素影响外, 沿途各地及城市污染是 P_{Fe} 含量增高的重要因素; 内蒙古西部沙地颗粒物(Y_5 — Y_{10}) P_{Fe} 含量较沙尘粒子低, 范围在 1.42—15.58 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, 占 TP 比率 0.12%—2.01%. 所有样品中 Y_{11-1} 的 P_{Fe} 含量最高为 78.81 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, 占 TP 比率 13.75%, 这与其地质环境及区域污染状况关系密切. Y_{11-1} 是东居延海自然粒径沉积物, 由于 2004 年以来的连续注水, 东居延海已经形成了 40 亩的湖面, 成了旅游胜地, 人类活动是 P_{Fe} 含量高的因素.

钙结合态磷 P_{Ca} 主要包括两部, 一部分是用 pH=4 的 HAc-NaAc 缓冲溶液提取的称为自生钙结合磷 P_{aut} , 主要指碳酸钙结合磷、自生磷石灰以及生物成因的含磷矿物有关的沉积磷. 由表 4 可见, 沙尘粒子 Y_1 — Y_4 中 P_{aut} 含量范围 116.00—321.84 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, 占 IP 比率 11.07%—16.79%, 差异不大; 而内蒙古西部沙地颗粒物 Y_5 — Y_{10} 的 P_{aut} 含量范围 14.52—90.48 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, 占 IP 比率 3.34%—30.14%, 差异较大, 说明沉积环境对 P_{aut} 的影响是主要的, 同时说明呼和浩特地表垂直刮起的沙尘粒子是 Y_1 — Y_4 中 P_{aut} 的主要组成部分; 另一部分是用 1 mol·L⁻¹ H₂SO₄ 溶液提取的称为碎屑磷 P_{De} , 主要指原生矿物晶格中结合力强的残留磷, 这部分是颗粒物中较惰性的磷组分, 通常被认为是生物难利用磷. 由表 4 可见, 沙尘粒子 Y_1 — Y_4 中 P_{De} 含量范围 672.75—1299.59 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, 占 IP 比率 63.80%—73.80%, 差异不大; 内蒙古西部沙地颗粒物 Y_5 — Y_{10} 的 P_{De} 含量范围 200.00—1258.91 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, 占 IP 比率 66.63%—95.04%, 与沙尘粒子相比差异较大. 所有样品中东居延海自然粒径沉积物 Y_{11-1} 的 P_{De} 含量占 IP 比率最低仅为 41.37%. 由此可见 P_{De} 是 IP 的主要组成部分, 也是钙磷的主要成分, 这从一个侧面反映了早期成盐作用的结果, 同时说明此时土壤侵蚀的贡献率最大. P_{aut} 和 P_{De} 的总和 P_{Ca} , 其含量范围在 257.65—1621.43 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, 在 TP 中占绝对优势(47.89%—94.28%), 这与我国北方是石灰性土壤, 其中 P_{Ca} 含量很高相一致. 另外, 内蒙古西部沙漠处于干旱、半干旱及荒漠地区, 年降水量少, 钙、镁等碱土金属离子淋出少, 含磷原生矿物分

化时,磷主要以与碳酸钙、碳酸镁共沉淀的形式沉淀出来.由文献[9,13]可以知道,不同的采样环境具有不同的磷酸盐形态分布,海相磷酸盐几乎全是 P_{Ca} ,相反 P_{Fe} 含量很小;而河湖泊相 P_{Ca} 的含量较少, P_{Fe} 含量相对较大.本文采样范围广,采样环境差别较大,因而样品 P_{Ca} 和 P_{Fe} 含量占 TP 比率差异较大.研究样品中 P_{Ca} 占 TP 比率的最高点出现在乌兰布沙漠颗粒物 Y_5 (94.28%),而其 P_{Fe} 占 TP 比率却很低,仅为 1.73%,显示的是海相沉积物的特征; P_{Ca} 占 TP 比率的最低点出现在东居延海沉积物 Y_{11-1} (47.89%),其 P_{Fe} 占 TP 比率为 13.75%,是研究样品中最高的,显示的是河湖泊相沉积物的特征,见表 3、表 4.

用酸提取的有机磷 P_{Org} 主要以磷酸酯、磷脂、核酸、磷蛋白和磷酸糖类为主.除 Y_2 , 沙尘粒子 Y_1 、 Y_3 — Y_5 P_{Org} 含量较高,范围在 80.03 — $136.34 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$,占 TP 比率 5.82%—11.80%;内蒙古西部沙地颗粒物 Y_5 — Y_{11} P_{Org} 含量范围在 3.94 — $111.07 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$,占 TP 比率 0.69%—13.89%,差异较大,其中最低点出现在东居延海自然粒径沉积物 Y_{11-1} 仅为 $3.94 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$,占 TP 比率为 0.69%.东居延海处于植被较稀的荒漠、戈壁,1992 年彻底干枯^[14],伴随着水域的消失、湖底一片砂砾,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形成中心之一,1993—1996 连续 4 年出现特大的沙尘暴天气.在国家的重视下 2002 年东居延海开始蓄水^[15],2004 年形成稳定的水面,但是湖中及周地带动、植物量累积极少,同时在持续高温、强烈干燥的气候因素下,土壤中有限的有机物质迅速被矿化分解,因此东居延海沉积物 P_{Org} 含量较低.

2.2 沙尘粒子、沙尘暴源地及沿途地表颗粒物中 TP、IP、 P_{Org} 的分布特征

2.2.1 沙尘暴源地及沿途地表颗粒物

沙尘暴源地及沿途地表颗粒物 Y_5 — Y_{11} TP 含量范围在 308.12 — $1435.65 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$,其中最小值和最大值出现在乌兰布和沙漠颗粒物 Y_5 和河西走廊颗粒物——甘肃省张掖市 Y_7 . 粒径小于 $57 \mu\text{m}$ 的颗粒物 TP 分布有如下特征: Y_5 (乌兰布和沙漠颗粒物) $< Y_6$ (腾格里沙漠颗粒物) $< Y_9$ (巴丹吉林沙漠颗粒物) $< Y_{11-2}$ (东居延海沉积物) $< Y_{10-2}$ (西居延海湖底颗粒物) $< Y_7$ (河西走廊颗粒物——甘肃省张掖市),即沙漠颗粒物 $<$ 居延海颗粒物 $<$ 河西走廊颗粒物.其中 3 个沙漠颗粒物 Y_5 、 Y_6 、 Y_9 的 TP 含量分别为: $308.12 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 、 $350.81 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 、 $425.72 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$,介于我国西北沙漠剖面 3 种类型风成沙中 TP 含量之间 (280 — $527 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)^[4];居延海颗粒物 Y_{10-2} 和 Y_{11-2} TP 含量高于上述 3 个沙漠颗粒物,分别为 $1406.70 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $635.80 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$,其原因是居延海是初级生产力较沙漠生态系统高的湖泊生态系统;河西走廊颗粒物——甘肃省张掖市 Y_7 TP 含量最高为 $1435.65 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$,其原因一是与张掖的地质环境条件有关,二是与该地区人类活动频繁有关,样品采集地不但农业规模较大,而且还有一定的工业规模.

上述颗粒物 P_{Org} 含量较少,IP 是 TP 的主要组成部分,含量范围在 300.16 — $1324.58 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$,占 TP 比率的 86.11%—99.31%.IP 中 P_{Ca} 含量所占的比率最大为 48.22%—98.38%.

西居延海湖底颗粒物 Y_{10} TP、 P_{Org} 含量较东居延海沉积物 Y_{11} 高,见表 3,因为样品 Y_{10} 采集于干枯了的西居延海湖底,其颗粒物中含有曾经水中动物和植物腐败风化的残渣.

2.2.2 沙尘粒子

沙尘粒子 Y_1 — Y_4 中 TP 含量较高,范围在 1155.70 — $1920.14 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$,其中 P_{Org} 含量较少,IP 含量范围在 1019.36 — $1916.99 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$,占 TP 比率的 88.20%—99.84%,是 TP 的主要组成部分,IP 中 P_{Ca} 占的比率最大为 77.38%—88.84%,见表 3、表 4.

不论是沙尘粒子还是沙尘暴源地及沿途地区颗粒物,其 TP 分布主要受 IP 控制, P_{Org} 含量远低于 IP,这与内蒙古西部沙漠和西部土壤中普遍较低的有机质含量有关.由于植株可以从表层土壤中吸收利用 IP,并将其转化成 P_{Org} .所以植被茂盛的地区土壤 P_{Org} 含量偏高,IP 含量偏低,对于植被较稀的地区则相反.因此,植被极稀的上述沙漠、荒漠及半干旱区域颗粒物中 IP 含量高, P_{Org} 含量低,彼此间表现为负相关关系.

2005 年至 2011 年间,只有 2008、2009、2010 年春季出现沙尘暴^[16].沙尘粒子 Y_1 — Y_4 (呼和浩特,2005—2010 年期间采集的)中, Y_2 (2008 年)的 TP、IP、 P_{Ca} 和 P_{Al} 含量最高,之后的 2009、2010 年沙尘粒子样品中 TP、IP、 P_{Ca} 和 P_{Al} 含量迅速减少,见表 3.东居延海注水后周边生态环境的改变无疑是 2009、2010 年沙尘粒子 TP、IP、 P_{Ca} 和 P_{Al} 含量明显减少的因素之一;同时,也是 2005 年至 2011 年沙尘天气出现的频率明显减少,强度明显减弱的重要因素.

近年来,中国海附近浮游植物生长受到显著的磷限制,这可能是由于黄河氮磷元素的输入源发生了变化,使黄河口内的氮/磷比发生变化^[4]. 本课题研究沙尘暴源地-居延海的生态环境变化导致颗粒物磷形态分布和含量的改变,以及这种变化对沙尘粒子含磷量的影响,对探索黄河或海洋磷元素输入源的变化影响具有重要意义.

2.2.3 不同区域、不同粒径颗粒物样品中各形态磷含量的比较

对不同区域颗粒物样品各形态磷含量分析发现:沙尘粒子的 TP(1155.70—1920.14 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)、IP(1019.36—1916.99 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)和 P_{ex} (99.27—132.97 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)远高于沙尘暴源地及沿途地区颗粒物的 TP(308.12—1435.65 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)、IP(300.16—1324.58 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)和 P_{ex} (0.75—15.55 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$). 因为沙尘天气发生时收集的沙尘粒子 Y_1 — Y_4 ,不仅含有强冷空气过境时地表垂直刮起的颗粒物,而且还有远距离输送而来的源地及沿途地区沙尘粒子,这些沙尘粒子在远距离输送的过程中,受到所经过区域如:包头工业区、鄂尔多斯露天煤矿、河套灌区等地区的污染,显然是沙尘粒子 Y_1 — Y_4 中 TP、IP 和 P_{ex} 含量高的主要因素. 此外,呼和浩特地区植被茂盛,其土壤本身可交换态磷含量较高为 71.22 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ^[17],是沙尘粒子 Y_1 — Y_4 上述形态磷含量高的主要因素.

对不同粒径颗粒物样品(即自然粒径 Y_{2-1} 、 Y_{10-1} 、 Y_{11-1} ;粒径小于 57 μm Y_{2-2} 、 Y_{10-2} 、 Y_{11-2})各形态磷含量分析发现,粒径小于 57 μm 的颗粒物样品的 TP、IP、 P_{Ca} (包括 P_{aut} 和 P_{De})含量均高于自然粒径颗粒物样品,其中 Y_{10-2} 、 Y_{11-2} 样品的 P_{ex} 和 P_{Org} 含量也高于其自然粒径颗粒物样品,见表 3. 居延海位于巴丹吉林沙漠北部边缘,是我国中路沙尘暴发源地,其中粒径小于 70 μm 的颗粒物(过筛分目时得到粒径最小的颗粒物的粒径 < 57 μm)可代表沙尘暴期间空中沙尘^[4,5]. 上述分析发现粒径小的颗粒物样品具有 TP、IP、 P_{Ca} 含量高的分布特征,原因之一是颗粒物粒径越小,表面积越大,越容易富集磷,而且粒径小的地表颗粒物在风力的作用下容易被卷到高空并随空气气流长距离漂移. 已有研究证明^[1,2],北太平洋沉积物的粉尘源之一是亚洲的沙漠和中国北方的黄土,矿物气溶胶浓度的季节变化与亚洲沙尘暴活动相一致,这些研究反应了沙尘自源地经内陆向海洋输送的事实. 所以居延海颗粒物和沙尘暴期间的沙尘粒子不仅是黄河、海洋的沙源,也是其磷“源”.

2.3 内蒙古沙漠颗粒与沙尘粒子中的生物可利用磷及环境意义

颗粒物中生物可利用磷(BP)的含量影响水体的营养状况和初级生产力,研究颗粒物样品中磷形态的一个重要目的就是计算其中的 BP. 在大多数此类研究中^[9,18], P_{ex} 、 P_{Fe} 、 P_{Al} 被认为是生物可利用磷 BP,因为它们适当的条件下可与水体进行磷交换而进入上覆水,被藻类利用,参与生物地球化学循环; P_{Org} 可以被降解转化成为 P_{ex} 影响水体磷含量,通常被认为是潜在的生物可利用磷. 本文把它们均归为生物可利用磷 BP,具体计算结果见表 5. P_{Ca} 和 P_{Oib} 是难溶的,不能释放到间隙水及上覆水中,结合磷形态分析就可以估算出潜在的生物可利用磷 BP 的上限^[18]. 14 个颗粒物样品 BP 含量占 TP 比率为 5.49%—50.22%,其中最高点出现在东居延海自然粒径沉积物 Y_{11-1} ,BP 含量为 287.90 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$,占 TP 比率 50.22%. 但是 Y_{11-1} 作为沙尘暴源地的自然粒径颗粒物,由于粒度大不能远距离漂移. 此外,实际 BP 在水体中释放的量还要受一些具体环境因素如水体 pH 值,氧化还原电位,生物活性等诸多因素的影响.

每年 3、4 月份西北风向的沙尘暴活动向黄河中下游和中国近海输送了大量的内蒙古西部沙漠颗粒物,所以本文选择分析粒径小于 57 μm 的颗粒物样品的 BP. 由表 5 可见,沙尘粒子 Y_1 — Y_4 BP 含量范围在 223.98—421.48 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$,约占 TP 比率 15.43%—31.56%;内蒙古西部沙地颗粒物 Y_5 — Y_{11} BP 含量范围在 16.92—170.35 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$,约占 TP 比率 5.49%—26.13%. 可见沙尘粒子的 BP 含量明显高于沙尘暴源地及沿途地表颗粒物,这意味着这些沙尘粒子沉降到黄河、渤海或黄海水面后,在环境条件允许的情况下可释放磷到水体中,其中的 BP 必将会对黄河、渤海或黄海的生态环境及区域磷循环产生重要的影响;另一方面,黄河西岸的乌兰布和沙漠还要借风力使大量流沙入河. 因此,不论是像黄河西岸乌兰布和沙漠那样直接向黄河输沙,还是像居延海、巴丹吉林、腾格里沙漠等通过沙尘暴活动沙尘沉降对黄河中下游或海洋输沙,进入黄河的上述颗粒物在水体中吸附或解吸磷后,一部分随黄河水体移动进入海洋最终成为海洋沉积物,另一部分则堆积在黄河河道,并在黄河水动力条件改变时再次悬浮最终成为海洋沉积物. 总之,这些包括各种形态磷的沙漠颗粒物和沙尘粒子进入海洋时,向海洋输送了营养物质磷,其

中生物可利用磷 BP 可能会直接或间接地被海洋生物利用,从而促进海洋初级生产力的提高,另外通过生物泵的作用将大气中的 CO₂转移到海底,进而影响气候和环境的变化。

表 5 颗粒物中生物可利用磷(BP)的含量($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)及占总磷的比率(%)

Table 5 Contents of bioavailable phosphorus (BP) and their ratio to TP in the particulates

编号	Y ₁	Y ₂₋₁	Y ₂₋₂	Y ₃	Y ₄	Y ₅	Y ₆	Y ₇	Y ₈	Y ₉	Y ₁₀₋₁	Y ₁₀₋₂	Y ₁₁₋₁	Y ₁₁₋₂
P _{ex}	99.27	132.97	106.22	103.28	123.77	2.61	12.93	12.52	13.42	5.85	0.75	15.55	4.21	8.81
P _{Al}	43.27	213.77	171.24	36.00	69.43	1.03	24.95	2.48	15.59	6.86	15.33	46.49	200.94	125.61
P _{Fe}	85.91	16.01	15.58	4.67	101.01	5.32	5.06	6.49	1.42	7.28	13.90	15.58	78.81	14.94
P _{Org}	136.34	3.21	3.15	80.03	127.27	7.96	48.72	111.07	62.35	15.29	47.78	92.73	3.94	4.67
BP	364.79	365.96	296.19	223.98	421.48	16.92	91.66	132.56	92.78	35.28	77.76	170.35	287.90	154.03
BP/TP(%)	31.56	19.59	15.43	16.30	26.81	5.49	26.13	9.23	8.13	8.28	11.26	12.11	50.22	24.23

3 结论

(1) 不论是沙尘粒子还是沙尘暴源地及沿途地区地表颗粒物其 TP 分布主要受 IP 控制, P_{Org} 含量远低于 IP, 彼此间表现为负相关关系。

(2) 沙尘粒子的 TP ($1155.70\text{—}1920.14 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)、IP ($1019.36\text{—}1916.99 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) 和 P_{ex} ($99.27\text{—}132.97 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) 含量远高于沙尘暴源地及沿途地区地表颗粒物的 TP ($308.12\text{—}1435.65 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)、IP ($300.16\text{—}1324.58 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) 和 P_{ex} ($0.75\text{—}15.55 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) 含量, 这与沙尘暴源地及影响区域磷污染状况及地质环境条件关系密切。

(3) 对不同粒径颗粒物样品(Y₂、Y₁₀、Y₁₁) 磷含量分析发现, 粒径小于 57 μm 的颗粒物样品(Y₂₋₂、Y₁₀₋₂、Y₁₁₋₂) 的 TP、IP、P_{Ca} (包括 P_{aut} 和 P_{de}) 含量均高于自然粒径颗粒物样品(Y₂₋₁、Y₁₀₋₁、Y₁₁₋₁), 其中 Y₁₀₋₂、Y₁₁₋₂ 样品的 P_{ex} 和 P_{org} 含量也高于其自然粒径颗粒物样品 Y₁₀₋₁、Y₁₁₋₁。

(4) 粒径小于 57 μm 的颗粒物样品中, 沙尘粒子 Y₁—Y₄ BP 含量范围在 $223.98\text{—}421.48 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, 约占 TP 比率 15.43%—31.56%; 内蒙古西部沙地颗粒物 BP 含量范围在 $16.92\text{—}170.35 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, 约占 TP 比率 5.49%—26.13%。可见沙尘粒子的 BP 含量明显高于沙尘暴源地及沿途地表颗粒物。

参 考 文 献

- [1] 张凯, 高会旺, 张仁健, 等. 我国沙尘暴的来源、移动路径及对东部海域的影响[J]. 地球科学进展, 2005, 20(6): 627-636
- [2] 庄国顺, 郭敬华, 袁蕙, 等. 2000 年我国沙尘暴的组成、来源、粒径分布及其对全球环境的影响[J]. 科学通报, 2001, 46(3): 191-197
- [3] Pan G, Krom M D, Herut B. Adsorption-desorption of phosphate on airborne dust and riverborne particulates in East Mediterranean Seawater[J]. Environ Sci Technol, 2002, 36: 3519-3524
- [4] 郭博书, 杨宏伟, 周新革, 等. 内蒙古西部黄河入河沙漠颗粒物磷形态研究[J]. 环境化学, 2009, 28(6): 930-933
- [5] 高先庆, 李令军, 张运刚, 等. 我国春季沙尘暴研究[J]. 中国环境科学, 2000, 20(6): 495-507
- [6] Ruttenberg K C. Development of a sequential extraction method for different forms of phosphorus in marine sediments [J]. Limnology and Oceanography, 1992, 37(7): 1460-1482
- [7] 刘素美, 张经. 沉积物中磷的化学提取分析方法[J]. 海洋科学, 2001, 25(1): 22-25
- [8] 朱广伟, 秦伯强. 沉积物中磷形态的化学连续提取法应用研究[J]. 农业环境科学学报, 2003, 22(3): 349-352
- [9] 李北罡, 郭博书. 库布齐沙漠恩格贝沙洋中磷的化学赋存形态[J]. 中国沙漠, 2005, 28(1): 73-76
- [10] 日本工业用水协会编, 陈履安译. 水质分析法[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1990: 220
- [11] Ruban V, Brigault S, Demare D, et al. An investigation of the origin and mobility of phosphorus in freshwater sediments from Bort-les-Orgues Reservoir, France[J]. J Environ Monit, 1999a, (1): 403-407
- [12] Ruban V, Brigault S. Harmonized protocol and certified reference material for the determination of extractable contents of phosphorus in freshwater sediments-A synthesis of recent works[J]. Fresenius J Anal Chem, 2001, 3(2): 224-228
- [13] 林荣根, 吴景阳, 黄河口沉积物中无机磷酸盐的存在形态[J]. 海洋湖沼, 1992, 23(4): 21-24
- [14] 高前兆, 李福兴, 黑河流域水资源合理开发利用[M]. 兰州: 甘肃科学技术出版社, 1991: 20, 104

- [15] 罗桂环, 近 80 年来额济纳河流域的环境变迁[J]. 自然科学史研究, 2007, 26(增刊): 31-42
- [16] 中国天气网内蒙古站, 内蒙古自治区气候中心, 2011 年 3 月 12 日—14 日内蒙古西部地区沙尘天气概况分析 [EB/OL]. [2011-3-15]. <http://www.weather.com.cn>
- [17] 杨宏伟, 郭博书, 嘎日迪. 除草剂草甘膦在土壤中的吸附行为[J]. 环境科学, 2004, 25(5): 158-162
- [18] 王晓丽, 包华影, 郭博书. 黄河中下游表层沉积物磷的赋存形态和生物有效性[J]. 生态环境学报, 2009, 18(5): 1620-1624

Distribution characteristics of phosphorus forms in the sand-dust and the desert particles in Inner Mongolia and its environmental significance

YANG Hongwei* GUO Boshu LI Jingwei

(Chemistry & Environment Science College, Inner Mongolia Normal University, Huhhot, 010022, China)

ABSTRACT

Based on the covered area and the movement route of the middle-path sandstorms, 8 sampling sites were selected for collecting sand dust and desert particles. Phosphorus forms and distributions in the samples were analyzed with the sequential extraction methods. The results showed that the concentration of inorganic phosphorus (IP) in the samples was in the range of 300.16 to 1916.99 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, with a ratio of 86.11%—99.84% to total phosphorus (TP), indicating that the samples were predominated by IP. Organic phosphorus (P_{org}) concentrations in the samples were lower than IP, and exhibited a negative correlation with each other. The contents of TP, IP, BP (bioavailable phosphorus) and P_{ex} (exchangable phosphorus) in the sand-dust particles (Y_1 — Y_4) collected during sandstorm in Hohhot in the period of 2005—2010 were higher than that of the particulates from the areas of the sandstorm source and routes. The high contents were closely associated with the phosphorus pollution in the sandstorm source area and the condition of geologic environment; The contents of TP, IP and P_{ca} (calcium bound phosphorus) in the particles of $<57 \mu\text{m}$ sizes were higher than those of the particles of the natural sizes.

Keywords: the deserts in Inner Mongolia, sandstorm, phosphorus forms, distribution characteristics.