## 粤东柘林湾柱状沉积物中氮、磷的垂直分布

杜 虹1,李 金1,黄长江2,董巧香2

(1. 汕头大学生物系, 广东 汕头 515063; 2. 温州医学院, 浙江 温州 325035)

摘要:对柘林湾代表性水区柱状样沉积物中不同形态氮、磷的含量进行了分析,研究了其垂 直分布规律及其历史演变趋势。研究结果显示,除湾西北三百门(S2站)和湾中央大规模网 箱渔排养殖区中心(S6站)外,其余各测站柱状沉积物中的有机氮(TOM)、凯氏氮(TKN)及 各形态磷含量基本呈现"沉降降解-堆积"三阶段的分布特征,反映了成岩作用的结果。S2、 S6测站柱状沉积物中的多项氮磷指标,在表层10 cm以深不降反升与这两测站的高污染压 力和弱水体交换能力导致的污染物快速堆积有关。底栖动物对沉积物垂直方向的扰动可能 是各氮磷指标在沉降和降解阶段产生波动变化的重要原因之一,但生物扰动对 NH4 的垂直 变化影响最大。自生磷(AuP)与有机磷(OP)在表层以下随深度呈一定的镜像关系,与 Au P和 OP 在成岩过程中的相互转化有关。Au P 随深度的变化幅度比 OP 的大,表明磷在 Au P和 OP 之间的转移并不是磷再分配的唯一途径,其它形态的磷也可能参与磷的再分配,而 两者在表层不呈镜像关系主要与微生物对两者的降解有关。

关键词:柘林湾; 沉积物;垂直分布; 氮;磷 中图分类号: P762.33 文献标识码: A

近海沉积物是陆地生态系统中氮、磷的主要归 宿场所,是海域氮、磷的重要蓄积库<sup>[1,2]</sup>。Slomp<sup>[3]</sup>等 指出,近海沉积物中储存着整个海洋 80%的有机物, 每年接纳其上覆水体初级生产力的10% ~ 50%。海 洋沉积物又是海域水体中氮、磷的重要补给源。海底 沉积物中氮、磷的再生与再悬浮,对水体中氮、磷的收 支、循环动力学和初级生产力的维持都有着极为重 要的作用<sup>[4-7]</sup>。柘林湾是粤东地区规模最大的海水 增养殖区。近年来,不断增长的养殖规模使该湾水体 富营养化情况日益加重,赤潮频繁发生,给水产养殖 业和海湾生态环境带来了极大的危害。作者通过对 该湾柱状沉积物中氮磷含量的分析,探讨了该区域 氮磷的地球化学特征及其反映的环境意义。

1 材料与方法

1.1 采样站位

采样站位的布设如图 1 所示,其中  $S_1$ 位于黄冈 河河口, $S_2$ , $S_5$ , $S_7$ 位于渔排养殖区边缘, $S_3$ 为牡蛎养 殖区和渔排养殖区的过渡区, $S_4$ 为牡蛎养殖区中心,  $S_6$ 为渔排养殖区中心, $S_8$ 为养殖区与非养殖区的过渡 区, $S_9$ 位于湾外主航道上。由  $S_1$ 至  $S_9$ 基本上形成了 从黄冈河河口至湾外的站位布局。 文章编号:1000 3096(2007) 06 0043 09

1.2 柱状沉积物样品的采集与预处理

沉积物柱状样采集于 2002 年 9 月 24 日,使用直 径 5 cm,长 50 cm 的单管重力型柱状采泥器(K-B<sup>™</sup>, Cole Parmer, USA),有效采样深度为 30 cm。每一站 位采 3 根平行柱样。柱样采集后立即用塑料盖将采样 时套装柱样的 PVC 管两端封好,尽量减少柱样与空气 接触的机会,竖直放置(表层朝上)于带冰块的保温箱 中。运回实验室后,立即以 1 cm(0~ 5 cm 深度),2 cm (5~ 11 cm 深度),3 cm(11~ 20 cm 深度),5 cm(20~ 30 cm 深度)的厚度对柱样进行分割,每根柱样共得 13 个 分样。合并同一站位同一深度的 3 个分样,用玻璃棒 搅拌直到混和均匀为止。取样品置于温度为 50℃的 电热恒温鼓风干燥箱(10F F S,上海跃进医疗器械厂) 中风干 24 h,磨碎过 80 目筛后,装于用酸预处理过的 密封袋中保存于-20℃下待用。

收稿日期: 2005 07 02; 修回日期: 2006 01 23

基金项目:广东省自然科学基金资助项目(021260);广东省 重大科技兴海项目(A200005F02);广东省科技计划项目 (2006A36502001)

作者简介: 杜虹(1976), 女, 广东 澄海人, 助理研究员, 主要 从事海洋环境学研究, E mail: hdu@ stu. edu. cn



图 1 调查站位 Fig. 1 The map of sampling stations

1.3 分析方法

有机氮(TOM):称取 10g 新鲜泥样,于 105℃下 烘 24 h,用电子天平准确称取 1.0g,置于温度为 550℃的马弗炉(NEY 2-525,U.S.A)中灼烧 5 h,灼 烧前后的质量差即为泥样中有机物的质量,以泥样 干质量为基准计算有机物所占的百分率,即为 TOM。

凯氏氮(Kjeldhal nitrogen, 缩写为 TKN): 用电 子天平准确称取 0.5 g 置于 – 20℃冷冻保存的风干 泥样消化 后用 凯氏定 氮仪(Tecator Kjeltec Auto 1 035 Sampler System, Sweden)进行测定。

氨态氮(Ammonium, 缩写为 NH<sup>‡</sup>):用电子天平 准确称取 1.0g风干泥样于 100 mL 离心管中, 加入 浓度为 2 mol/L 的 KCl溶液 20 mL, 并将其置于振荡 器(IKA KS 250B, Germany)上振荡 1 h 后, 置于转速 为 4 000 r/min 的离心机(TDL-40B, 上海安亭科学仪 器厂)中离心, 分离出上清液, 用荷兰 Skalar 微量连 续自动分析 仪(SA4000, Netherlands) 测 定其中的 NH<sup>‡</sup> 的含量(次氯酸钠氧化靛酚蓝法)。氮含量以每 克干泥所含氮的质量( $\mu_g$ )表示。

不同形态磷的提取:称取0.5g风干泥样于100 mL离心管中,按如下步骤提取无机磷: (1) 可交换磷(Exchangeable phosphorus, 缩写为 Ex-P),往离心管中加浓度为1 mol/L的 MgCb溶液(pH为 8.0)50 mL,在振荡器上连续振荡提取2 h后,于4000 r/min离心分离出上清液,重复以上操作一次,再用 50 mL 去离子水代替 MgCb溶液,重复以上操作两次。合并4份离心出的上清液,沉淀物进入下一步实验。

(2) 铁结合磷(Irorr bound phosphorus, 缩写为 FeP): 往离心管中加 0.1 mol/L BD(0.1 mol/L NaHCO<sub>3</sub>+ 0.1 mol/L NaS<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, pH 为 7.0) 溶液 50 mL, 连续振荡提取 8 h, 离心分离上清液, 再依次用 50 mL MgCl<sub>2</sub>溶液和 50 mL 去离子水代替 BD 溶液 各提取 2 h。合并 3 次离心出的上清液, 沉淀物进入 下一步试验。

(3) 自生磷(Authigenic phosphorus, 缩写为 Aur P): 往离心管中加 1 mol/L 的 NaACHAC 缓冲液 (pH 为4.0)50 mL, 连续振荡提取 6 h, 离心分离上清 液, 再用 50 mLMgCl₂溶液代替 NaACHAC 缓冲液 提取 2 次, 提取时间各为 2 h。然后用 50 mL 去离子 水提取 2 h, 合并 4 次离心出的上清液, 沉淀物进入下 一步试验。

(4) 岩屑磷(Det rital phosphorus, 缩写为 De P):
 加入1 mol/L的 HCl 溶液 50 mL, 连续振荡提取 16 h,
 离心分离上清液, 沉淀物进入下一步试验。

(5) 有机磷(Organic phosphorus, 缩写为 OP):
将沉淀物全部转入 50 mL 消化管中, 加入酸性 K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>
(5%)溶液 10 mL, 置于 120℃的高压锅中反应 1 h, 离
心分离出上清液。

(6) 总磷(TP):为无机磷与有机磷之和。

由于风干泥样仍然含有少量水分,因此以上风干 泥样需另取一份测定其含水量,扣除风干泥样水分的 质量,即为泥样的干质量。

各步骤中上清液都用荷兰 Skalar 微量连续自动 分析仪(SA 4000, Netherlands) 测定其中的正磷酸盐 ( $PO \leftarrow P$ )的含量(磷钼兰法)。

1.4 数据处理方法

所有数据的处理均使用 Excel 2000 完成。表层 沉积物各项指标的时空分布图均使用 Origin 7.0 完 成。沉积物中各项指标之间以及各项指标与理化因 子之间的相关关系采用双变量相关分析,相关系数采 用彼尔森相关系数,所有数据均为实测数据。

2 结果

2.1 柱状沉积物中凯氏氮的垂直分布

柱状沉积物中 TKN 随深度的变化范围为 362.4~

44

1 819. 0 μg/g, 各测站平均值的变化范围为(487.6± 60.5) μg/g~(1 610. 3±117. 3) μg/g, 总平均值为 (1 176.6±374.9) μg/g。 平均值最高为 S<sub>6</sub>测站, 最 低为 S<sub>1</sub>测站。三百门的 S<sub>2</sub> 站柱状沉积物中的 T K N 随着深度的降低趋势最为显著, 最高值与最低值的 差值为 745. 7 μg/g, 标准差(SD) 为 283. 1。其次为 S<sub>5</sub> 和 S<sub>6</sub>, 差幅分别为 556. 2 μg/g 和 409. 6 μg/g, (SD)分别为 165.8 和 117. 3(图 2)。其余测站T K N 随深度的变化较小, 各柱样的差幅仅为 169. 3~ 286.9 μg/g, SD < 90.0。由实测值和曲线变化趋势来看, 在 表层 0~ 10 cm 之间, 除 S<sub>7</sub>外的其余各站均呈降低趋 势。其中, 以 S<sub>2</sub>, S<sub>5</sub>和 S<sub>6</sub> 三测站为最高。在 10 cm 以 深就比较复杂, 各柱的变化趋势有所不同。S<sub>2</sub>, S<sub>5</sub>和 S<sub>7</sub>呈降低趋势, S<sub>6</sub>呈波动升高趋势, 其余测站呈稳定 的波动变化。



16.9 µg/g, 各测站平均值的变化范围为(6.7±0.6) µg/g~(14.9±1.4) µg/g, 总平均值为(11.3±2.6) µg/g。平均值最高的为 S<sub>2</sub>测站, 最低的为 S<sub>7</sub>测站。 各测站 NH<sup>‡</sup> 的垂直变化规律相差较大:S<sub>1</sub>, S<sub>7</sub>, S<sub>8</sub>和 S<sub>9</sub>测站随深度的变化较小,且 S<sub>1</sub>, S<sub>7</sub>和 S<sub>9</sub>略呈降低趋势, S<sub>8</sub>略呈升高趋势, S<sub>2</sub>, S<sub>3</sub>和 S<sub>4</sub>随深度的变化波动 较大; S<sub>5</sub>测站随深度亦呈较大的波动变化, 但总体上 呈直线降低趋势(P < 0.000 1); S<sub>6</sub>测站波动较小,呈 明显的直线升高趋势(P < 0.000 1); S<sub>6</sub>测站波动较小,呈 明显的直线升高趋势(P < 0.000 1)(图 3)。由实测 值和曲线变化趋势来看, 在表层 0~10 cm 之间, S<sub>1</sub>, S<sub>2</sub>, S<sub>3</sub>和 S<sub>9</sub>测站呈下降趋势, S<sub>6</sub>呈上升趋势, 其余的 则呈波动变化。在 10 cm 以深, S<sub>4</sub>, S<sub>5</sub>, S<sub>7</sub>和 S<sub>9</sub>呈降低 趋势, S<sub>6</sub>和 S<sub>8</sub>呈升高趋势, S<sub>2</sub>和 S<sub>3</sub>呈较大幅度的波动 变化。





1 208.5µg/g,各测站平均值的变化范围为(273.3±

20.5)  $\mu_{g}/g \sim (941.7 \pm 165.7)$   $\mu_{g}/g$ , 总平均值为 (603.7±200.1)  $\mu_{g}/g$ 。平均值最高为 S<sub>6</sub>测站, 最低 为 S<sub>1</sub>测站。位于大规模网箱渔排养殖区中心的 S<sub>6</sub>测 站 TP 随深度的变化最大, 差幅达 477.0  $\mu_{g}/g$ , SD 为 168.0; 其次为 S<sub>5</sub>, 差幅为 410.4  $\mu_{g}/g$ , SD 为 128.0 (图 4)。其余测站则变化较小, 特别是 S<sub>3</sub>, S<sub>9</sub>两站, 差 幅仅为 34.5  $\mu_{g}/g$  和 35.9  $\mu_{g}/g$ 。由实测值和曲线变 化趋势来看, 在表层 0~10 cm 之间, 除 S<sub>8</sub> 外的其余 最。在 10 cm 以深, S<sub>2</sub>和 S<sub>6</sub>呈升高趋势, S<sub>4</sub>和 S<sub>5</sub>呈降 低趋势, 其余的变化不大。



图 4 柱状沉积物中 TP 的垂直分布 Fig. 4 Vertical distributions of TP in sediment cores 2.4 柱状沉积物中可交换磷的垂直分布

柱状沉积物中 Ex P 随深度的变化范围为 11.5~ 130.7 μg/g, 各测站平均值的变化范围为(15.8± 2.9) μg/g~(76.2±24.9) μg/g, 总平均值为(45.6± 46 21. 4)  $\mu_{g}/g_{o}$  平均值最高为 S<sub>2</sub> 测站,最低为 S<sub>1</sub>测站。 各测站 Ex P 均随深度均呈降低趋势(图 5)。S<sub>2</sub> 的降低幅度最大,达 74.4  $\mu_{g}/g$ ,其次为 S<sub>6</sub>(34.0  $\mu_{g}/g$ ) 和 S<sub>5</sub>(33.5  $\mu_{g}/g$ )。由实测值和曲线变化趋势来看, 在表层 0~ 10 cm 之间,各站均呈显著的降低趋势。 在 10 cm 以深,S<sub>2</sub>和 S<sub>6</sub>呈升高趋势,S<sub>4</sub>和 S<sub>5</sub>呈降低趋势, 其余的变化不大。







2.5 柱状沉积物中铁结合磷的垂直分布

柱状沉积物中 Fe P 随深度的变化范围为 20.8~ 138.0  $\mu$ g/g,各测站平均值的变化范围为(27.5 ± 5.9)  $\mu$ g/g~(100.9±19.6)  $\mu$ g/g,总平均值为(45.0±23.8)  $\mu$ g/g。平均值最高为 S<sub>6</sub>,最低为 S<sub>7</sub>。Fe P 随深度变化最大的测站为 S<sub>1</sub>, S<sub>2</sub>, S<sub>5</sub>和 S<sub>6</sub>,最高值与最低值的差幅为 22.6~59.1  $\mu$ g/g;其余测站均较小,差幅为 11.1~17.9  $\mu$ g/g(图 6)。由实测值和曲线变 化趋势来看,在表层  $0 \sim 10 \text{ cm}, S_1, S_2, S_5, S_6 \text{和} S_7$ 站 Fe P 随深度加深而降低,  $S_3, S_4, S_8 \text{ 和} S_9$ 站则呈小幅 波动变化; 10 cm 以深,  $S_2, S_3 \text{ 和} S_6$ 站的 Fe P 随深度 呈升高趋势,  $S_4, S_5, S_7, S_8 \text{ 和} S_9$ 站则随深度呈降低趋 势。 到 15~ 20 cm 深呈显著降低趋势, 15~ 20 cm 以深  $S_2, S_6$ 转呈升高趋势。而  $S_7$ 则几乎为直线向下。 $S_3$ 测 站随深度的变化不显著,  $S_5$ 在 0~ 20 cm 大幅波动, 20 cm 以深则呈显著降低趋势。



Fig. 6 Vertical distributions of FeP in sediment cores 2.6 柱状沉积物中自生磷的垂直分布

图 6 柱状沉积物中 FeP的垂直分布

柱状沉积物中 Aur P 随深度的变化范围为 122.4~ 679.7  $\mu$ g/g, 各测站平均值的变化范围为(135.0± 13.1)  $\mu$ g/g~(533.1±122.5)  $\mu$ g/g, 总平均值为 (294.9±132.1)  $\mu$ g/g。平均值最高为 S<sub>6</sub>测站, 最低 为 S<sub>1</sub>测站。渔排养殖区各测站(S<sub>2</sub>, S<sub>5</sub>, S<sub>6</sub>和 S<sub>7</sub>)的 Aur P 随深度变化最为显著, 特别是 S<sub>6</sub>, 其最高值与 最低值的差幅高达 302.0  $\mu$ g/g(图 7)。由实测值和 曲线变化趋势来看, S<sub>8</sub>, S<sub>9</sub>随深度呈直线小幅升高的 趋势, 而 S<sub>4</sub>则呈小幅降低的趋势。S<sub>2</sub>, S<sub>6</sub>, S<sub>7</sub> 由表层



## 图 7 柱状沉积物中 Au P 的垂直分布



2.7 柱状沉积物中岩屑磷的垂直分布

柱状沉积物中 De- P 随深度的变化范围为 31.3~ 191.5 μg/g, 各测站平均值的变化范围为(35.3 ± 2.8) μg/g~(135.5 ± 13.1) μg/g, 总平均值为 (103.6 ± 30.5) μg/g。平均值最高为 S<sub>5</sub>测站,最低为 S<sub>1</sub>测站。S<sub>6</sub>测站 De- P 随深度变化最大, 差幅达 84.9 μg/g,其次为 S<sub>5</sub>(44.6 μg/g)和 S<sub>2</sub>(36.7 μg/g), 其余的变化很小,差幅为 7.0~16.5 μg/g(图 8)。由 实测值和曲线变化趋势来看, S<sub>2</sub> 随深度呈下降趋势, S<sub>3</sub>,S<sub>8</sub>则整体波动幅度很小。其余的在表层0~10 cm 均随深度呈降低趋势,幅度以 S<sub>6</sub>的最为显著。在 10 cm以深, S<sub>4</sub>和 S<sub>6</sub>变化不大, S<sub>5</sub> 呈较大幅度的波动 降低趋势, S<sub>7</sub>和 S<sub>9</sub>在 10~25 cm 呈升高趋势, 25 cm 以深转呈降低趋势。



图 8 柱状沉积物中 De P 的垂直分布 Fig. 8 Vertical distributions of De P in sediment cores 2.8 柱状沉积物中有机磷的垂直分布

柱状沉积物中 OP 随深度的变化范围为 41.8~ 157.9µg/g, 各测站平均值的变化范围为(52.9±5.0) µg/g~(143.6±6.2)µg/g, 总平均值为(119.2± 35.9)µg/g。平均值最高为 S<sub>5</sub>测站, 最低为 S<sub>7</sub>测站。 S<sub>2</sub>, S<sub>4</sub>, S<sub>6</sub>和 S<sub>9</sub>测站的 OP 随深度变化较大, 最高值与 最低值的差幅为 36.8~ 54.2µg/g, 其它测站变化较 小, 差幅为 7.6~ 28.0µg/g。由实测值和曲线变化 趋势来看, 在表层 0~10 cm, S<sub>1</sub>, S<sub>2</sub>变化幅度很小, S<sub>4</sub> 大幅波动, S<sub>3</sub>, S<sub>5</sub>, S<sub>8</sub>和 S<sub>9</sub>呈较低趋势, S<sub>6</sub>呈升高趋势。 10 cm 以深, S<sub>3</sub>, S<sub>4</sub>, S<sub>8</sub>和 S<sub>5</sub>呈升高趋势, S<sub>6</sub>, S<sub>7</sub>, S<sub>8</sub>和 S<sub>9</sub>呈 降低趋势, S<sub>2</sub>在 10~15 cm 呈升高趋势, 15 cm 以深 转呈降低趋势(图9)。



图 9 柱状沉积物中 OP 的垂直分布

Fig. 9 Vertical distributions of OP in sediment cores

 2.9 柱状沉积物中各项指标之间的相关关系 将柱状沉积物中的TKN, NH¼, Ex P, Fe P, Au P, De P, OP 和 TP 等指标进行双变量相关分析, 所得的 彼尔森相关系数(r)列于表 1。

表 1 柱状沉积物中各项指标之间的 Pearson 相关系数

Tab. 1 Pearson correlations of targets in sediment cores

指标	NH‡	TKN	Ex P	Fe P	Aur P	De P	OP	ТΡ
NH‡	1.00							
TKN	0.69ª	1.00						
Ex-P	0.34ª	0. 62 <sup>a</sup>	1.00					
Fe P	0.02	0. 57 <sup>a</sup>	0. 53 <sup>a</sup>	1.00				
Au P	0.17	0. 66 <sup>a</sup>	0. 63 <sup>a</sup>	0. 80 <sup>a</sup>	1.00			
De P	0.36ª	0. 73 <sup>a</sup>	0. 30 <sup>a</sup>	0. 62 <sup>a</sup>	0. 70 <sup>a</sup>	1.00		
OP	0.68 a	0. 60 <sup>a</sup>	0.02 -	• 0. 22 <sup>b</sup>	0.15	0. 65 <sup>a</sup>	1.00	
ΤP	0.32 ª	0. 79 <sup>a</sup>	0. 63 <sup>a</sup>	0. 81 <sup>a</sup>	0. 96 <sup>a</sup>	0. 84 <sup>a</sup>	0. 39 <sup>a</sup>	1.00

注: a. 显著性水平为0.01, b. 显著性水平为0.05; 进行相关分析 的样本数为111 NH<sup>‡</sup> 与 TKN 呈极显著的正相关关系, *r*= 0.69。 NH<sup>‡</sup> 与 Ex P、De P、OP和 TP 均呈显著的正相关关 系, 其中与 OP 的相关性最为显著, *r* 值达到 0.68。 TKN 与各形态的磷均呈极显著的正相关关系, *r* 值 均大于 0.5。

不同形态磷之间也存在相关关系。除 OP 与 Ex P和 Aur P之间无显著的相关关系,且 OP 与 Fe P之间呈显著的负相关关系(r= -0.22)外,各形态磷之间均呈极显著的正相关关系。

3 讨论

氮、磷是海洋水体中浮游生物正常生长所必需 的营养元素,但生物对不同形态的氮、磷的吸收利用 率差别很大。这表明,沉积物中不同形态的氮、磷具 有不同的生物有效性和地球化学行为,其含量与分 布特征包含着许多生物地球化学信息。因此,对氮、 磷的形态研究具有重要的生物地球化学意义。

一般来说,近海沉积物中有机碳(OC)和 TP 的 垂直变化均呈现明显的"沉降降解堆积"三阶段的 分布特征<sup>[8~10]</sup>。沉降阶段(0~5 cm)主要是水体中 颗粒物质的沉降过程,各形态氮、磷含量呈波动变化 状态。在降解阶段、伴随着有机物的降解、各形态 氮、磷含量急剧降低,构成了沉积物的氧化带(5~ 10 cm)。堆积阶段发生在沉积物的还原带(10~ 20 cm 以下),为稳定的积累过程,TOM 和各形态 氮、磷含量通常均低于前两阶段。本调查结果表明. 除 $S_2$ 和 $S_4$ 外,柘林湾各测站柱状沉积物中的TOM、 TKN 及各形态磷含量基本都呈现这种分布的特征。 有机物的矿化分解是磷释放的驱动力<sup>[11]</sup>,这是因为 有机物的分解会引起沉积物 pH 降低,进而加速 Ex P 的释放。因此,柘林湾各测站柱状沉积物中 Ex-P 垂直变化的三阶段分布特征比其它形态的氮、磷更 为明显。Ex-P中的磷主要是通过吸附作用而沉积, 其结合力远比其它化学结合形式的磷弱,是沉积物 中最容易溶解并释放到水体的磷形态<sup>[12]</sup>。因此,它 的垂直变化均呈现降低趋势。

人类养殖生产中由残饵、排泄物等对沉积物造 成大量污染,最终导致富营养化,关于这方面的研究 已见报道。王文强等<sup>[13]</sup>比较了哑铃湾网箱养殖对沉 积物的影响,结果发现养殖网箱下已养殖区沉积物 氮、磷含量均高于非养殖区。本研究结果也体现了这 一点。S<sub>2</sub>测站位于三百门港,受网箱渔排养殖和陆源 排污双重污染的影响。S<sub>6</sub>测站位于柘林湾的最大规 模网箱渔排养殖区的中央,该养殖区位处该湾向湾 外过渡的最大的中央湾口,水质条件优越,是该湾养 殖历史最悠久的网箱渔排养殖区。因此这两站是柘 林湾受污染最严重的区域,各种污染物质及其所携带 的氮、磷远较其它测站多。另外,三百门港远离黄冈 与中央湾口构成的主航道,为柘林湾内最为封闭的区 域,水流速度很小。而渔排养殖区的网箱、浮筒等对 水流有强大阻碍作用。因而,这两处水体中的颗粒物 质沉降速率较高,沉积物的堆积速率也较其它测站的 高,容易产生快速沉积,有机物及其携带的各种氮、磷 来不及转化就被埋藏,导致各形态氮、磷的大量积累。 因此,在这两测站的柱状沉积物中TKN、TP、FeP、 Aur P、De-P和 OP 的垂直变化呈现表层(0~10 cm) 降低、表层以下升高的趋势。

沉降和降解阶段各项指标的波动变化会受到底 栖动物,特别是穴居动物(如蟹、沙蚕等)的生物扰动 的影响。生物扰动是指底栖动物,特别是沉积食性的 大型动物由于摄食、建管、筑穴等生物活动对沉积物 初级结构产生的影响。生物扰动既可以增大氧化层 的下渗深度,也会把某些还原性的化合物从沉积物还 原带垂直输送到氧化带,或把有机物含量丰富的新近 沉积物颗粒垂直输送到沉积物深层,或排出一些酸性 新陈代谢产物,改变沉积物的 pH 值<sup>14,19</sup>。生物扰动 对无机氮(特别是NH<sup>‡</sup>)的影响最为显著,因为细菌 等微生物控制着氮在沉积物中的多种化学转化(有机 物矿化、固氮、硝化和反硝化等),这些微生物有的是 好氧的,有的是厌氧的,底栖动物的扰动会造成沉积 物中含氧量的变化,促进或是抑制微生物的活动<sup>[12]</sup>。 因而,与这些微生物相联系的氮的交换过程也相应地 得到加速或减缓<sup>[15]</sup>。这应是柘林湾沉积物中 NH4 的垂直变化波动较大,且规律性差的重要因素。

FeP在沉积物中的含量可以作为污染的指标之 -[16,17]。本研究中 S<sub>6</sub>站的 Fe P 含量最高,也反映了 这一结果。FeP在次表层以上(表层至 10~15 cm 以深)的垂直变化,主要是沉积物中氧化还原电位随 深度变化的结果<sup>[8,14]</sup>。因为随着沉积物深度的增加, 含氧量降低会引起氧化还原电位的下降,促使  $Fe^{3+}$ 还原为 Fe<sup>2+</sup>,从而释放其所结合的磷,导致 Fe P 随 深度降低。在次表层以下的深层沉积物中的 FeP. 受氧化还原条件影响较小,其含量的变化与活性铁在 深层沉积物中的转化有关。在沉积物深层,活性铁可 能会发生以下的转化: 1) 硫酸盐被还原为  $S^{-}$ , 铁氧 化物与 S<sup>2-</sup> 反应生成难溶 FeS. 进而形成黄铁矿 (FeS<sub>2</sub>); 2) 形成稳固的铁氧化物晶体,如赤铁矿(Fe<sub>2</sub> O<sub>3</sub>); 3) 转变成不能被化学试剂(BD 或者 CDB) 提取 的矿物质, 如菱铁矿 ( $FeCO_3$ ) 或富铁硅酸盐; 4) 在细 菌分解有机碳过程中作为电子受体。Anschutz<sup>[18]</sup>在 研究中发现,随着圣劳伦斯海湾(Gulf of St. Lawrence, Canada) 柱状沉积物中 CDB提取态铁(CDB提 取 Fe P 溶液中的铁含量)含量的降低,  $FeS_2$ 在这一深 度的含量有所增加。在加拿大和葡萄牙的大陆边缘 沉积物的垂直剖面中亦发现,随着 CDB 提取态铁的 消失,可溶性铁在这一深度出现峰值[18]。活性铁经 过以上转化后失去对活性磷的结合能力,并释放其 所结合的磷。因此、深层沉积物中 FeP 的含量一般 低于表层和次表层的[19]。本调查海区,多数站位柱 状沉积物中的 FeP 含量随深度而降低应该是以上机 制作用的结果。然而,沉积物中的 Fe P 含量还与有 机物的分解有关。在沉积物深层,由于厌氧细菌对有 机物的矿化分解作用, OP 转变为无机可溶性磷, 在 间隙水中与铁结合形成 FeP,导致 FeP 的增加。 $S_2$ 和 S<sub>6</sub>两测站柱状沉积物中 FeP 含量在次表层以下 不降反升,与 OP 的变化趋势恰好相反(图 6、图 9), 可能就是厌氧细菌对 OP 的矿化分解起主导作用导 致的结果。相关分析结果也表明. 柱状沉积物中 Fe P 与 OP 呈显著差异(P < 0.05) 的弱负相关关系。

本调查中柱状沉积物 Au P 与 OP 在表层以下的 垂直变化趋势相反,呈现出一定的镜像关系(图7、图 9),这与AuP和OP在成岩过程中的相互转化有关。 Rut tenberg<sup>[8]</sup> 指出,在早期成岩过程中, OP 通过微生 物的矿化分解作用释放到间隙水,并以自生钙氟磷 灰石(AurP的一种)的形式保存。宋金明<sup>[20]</sup>的研究 结果表明,微生物对生物磷灰石(AurP的主要形式) 的再成矿作用会导致 Au P 向间 隙水的释放, 最终形 成有机硫化物结合磷。由于有机硫化物结合磷中的 大部分是惰性磷化合物,不易被细菌降解,从而导致 OP 的不断聚集。从垂直分布上看, 柘林湾底层沉积 物 Aur P 随深度的变化幅度大于 OP 随深度的变化幅 度,这说明磷在 Aur P 和 OP 之间的转移并不是磷再 分配的唯一途径,其它形态的磷(如 Fe P)也可能参 与再分配过程。同时,溶解磷从间隙水中的扩散损失 也影响了磷的再保存。在沉积物表层 $(0 \sim 10 \text{ cm})$ , Aur P与OP的垂直分布不呈镜像关系,而是呈现波 动降低趋势,这是由于微生物对表层沉积物 Aur P(主 要是生物磷灰石)和 OP 的共同降解作用所致。呈波 动变化的主要原因是底栖生物的扰动作用导致不同 深度含氧量的波动变化,进而引起微生物的生物量 及活动强度呈波动变化。

## 参考文献:

 Jensen H S, Mortensen P B, Andersen F Ø, et al. Phosphorus cycling in coastal marine sediment, Aarhus Bay, Denmark [J]. Limnology and Oceanography, 1995, 10 (5): 908 917.

- [2] Danielsson A, Carman R, Rahm L, et al. Spatial estimation of nutrient distributions in the gulf of riga sediments using okriging [J]. Estuarine, Coastal and Shelf Science, 1998, 46: 713 722.
- [3] Slomp C P, Malschaert J F P, Raaphorst W V. The role of adsorption in sediment water exchange of phosphate in North Sea continental margin sediments[J].
   Limnology and Oceanography, 1998, 43 (5): 832-846.
- [4] Zabel M, Dahmke A, Schulz H D. Regional distribution of diffusive phosphate and silicate fluxes through the sediment water interface: The eastern south Atlantic[J]. Deep Sea Research, 1998, 45 (3): 277-300.
- [5] 焦念志.关于沉积物释磷问题的研究[J].海洋湖沼通 报,1989,2:80 84.
- [6] 蒋凤华,王修林,石晓勇,等. 胶州湾海底沉积物海水 界面磷酸盐交换速率和通量研究[J]. 海洋科学, 2003, 27(5):50-54.
- [7] 王汉奎, 董俊德, 黄良民, 等. 三亚 湾沉积物中磷释放 的初步研究[J]. 热带海洋学报, 2003, 22(3): 1-8.
- [8] Ruttenberg K C. Development of a sequential extraction method for different forms of phosphorus in marine sediments [J]. Limnology and Oceanography, 1992, 37: 1 460 1 482.
- [9] Jensen H S, McGlathery K J, Roxanne M, et al. Forms and availability of sediment phosphorus in carbonate sand of Bermuda seagrass beds[J]. Limnology and Oceanography, 1998, 43 (5): 799-810.
- [10] Koch M S, Benz R E, Rudnick D T. Solid phase phosphorus pools in highly organic carbonate sedir ments of Northeastern Florida Bay[J]. Estuarine, Coastal and Shelf Science, 2001, 52: 279-291.
- [11] Gonsiorczyk T, Casper P, Koschel R. Phosphorusbinding forms in the sediment of an oligotrophic and a eutrophic hardwater lake of the Baltic Lake District (Germany) [J]. Water Science Techology, 1998, 37 (3): 51-58.
- [12] Falcão M, Vale C. Sediment water exchanges of ammonium and phosphate in intertidal and subtidal areas of a mesotidal coastal lagoon (Ria Formosa) [J]. Hydrobiologia, 1998, 374: 193 201.
- [13] 王文强, 韦献革, 温琰茂. 哑铃湾 网箱养 殖对表 层沉 积物的污染[J]. 热带海洋学报, 2006, **25**(1):56 60.
- [14] Jensen H S, Tham drup B. Iror bond phosphorus in marine sediments as measured by bicarbonate dithionite extraction [J]. Hydrobiologia, 1993, 253: 47-

59.

- [15] Herbert R A. Nitrogen cycling in coastal marine ecosystems[J]. FEMS Microbiology Reviews, 1999, 23: 563-590.
- [16] 岳维忠,黄小平.近海沉积物中氮磷的生物地球化学 研究进展[J],台湾海峡,2003,22(3):407414.
- [17] 侯立军,刘敏,许世远.长江口岸带柱状沉积物中磷的存在形态及其环境意义[J].海洋环境科学,2001, 20(2):712.
- [18] Anschutz P, Zhong S, Sundby B, et al. Burial effi

ciency of phosphorus and the geochemistry of iron in continental margin sediments[J]. Limnology and Oceanography, 1998, 43 (1): 53 64.

- [19] Krom M D, Berner R. Adsorption of phosphate in an oxic marine sediments [J]. Limnology and Oceanography, 1980, 25 (5): 797 806.
- [20] 宋金明, 罗延馨. 渤海南部海域柱状沉积物中磷与硅的形态特征[A]. 中国科学院海洋研究所. 海洋科学集刊(43)[C]. 北京:科学出版社, 2001. 83 95.

## Vertical distributions of nitrogen and phosphorus in sediment cores of Zhelin Bay

DU Hong<sup>1</sup>, LI Jin<sup>1</sup>, HUANG Chang jiang<sup>2</sup> DONG Qiao xiang<sup>2</sup>

(1. Department of Biology, Shantou University, Shantou 515063, China; 2. Wenzhou Medical College, Wenzhou 325035, China)

Received: Jul., 2, 2005 Key words: Zhelin Bay; sediment; nitrogen; phosphorus

**Abstract:** The main objects of this thesis are to describe the vertical distributions and historical developmental tendency of nitrogen and phosphorus forms in the sediments at nine key sampling stations of Zhelin Bay. The results showed that except for  $S_2$  and  $S_6$  where are located in Sanbaimen northwest of the bay and the center of a large scale cage fish culture, respectively, vertical profiles of TOM (total organic nitrogen), TKN (Kjeldhal nitrogen) and phosphorus forms in all other stations generally presented such a characteristic with three stages of "deposition decomposition accumulation" resulted from diagenesis. Some nitrogen and phosphorus forms in  $S_2$  and  $S_6$  did not decrease but increase in the cores below 10 cm, indicating the fast accumulation of pollutants resulted from high pollution and weak water exchanging in these waters. Vertical bio disturber ance from zoo benthos might be one of the most important factors to cause fluctuant change of concentrations of nitrogen and phosphorus forms with depth in deposition and decomposition stages. However, vertical bio disturber urbance affected NH4 the most significantly. Au P (authigenic phosphorus) and OP (organic phosphorus) mirrored with each other below the subsurface, suggesting that a transformation between them is not the only way of phosphorus redistribution, and other forms may be related with that. No mirror relationship between Aur P and OP found in the subsurface might be because of the decomposition of microbials.

(本文编辑:张培新)