

# 厦门同安湾红树林及临近光滩沉积物孔隙水中溶解活性磷和亚铁分布特征的对比分析

蔡宇<sup>1</sup>, 郭占荣<sup>1</sup>, 潘峰<sup>1</sup>, 刘花台<sup>2</sup>, 王博<sup>1</sup>, 李志伟<sup>1</sup>, 庄振杰<sup>1</sup>

(1. 厦门大学海洋与地球学院, 福建 厦门 361102; 2. 厦门大学环境与生态学院, 福建 厦门 361102)

**摘要:** 为了解红树林与光滩磷、铁地球化学行为的差异, 借助薄膜扩散梯度技术(ZrO-Chelex DGT), 对厦门同安湾红树林及临近光滩孔隙水中溶解活性磷(DRP)、 $\text{Fe}^{2+}$ 浓度进行了原位测量, 并采集了相应沉积物柱状样进行测定分析。结果表明: (1) $\text{Fe}^{2+}$ 与 DRP 呈现较好的线性正相关, 说明磷的吸附/解吸与铁氧化还原循环有关; (2)在不同深度, 光滩孔隙水中 DRP 浓度均高于对应深度红树林。在浅层, 由于溪水的补给造成光滩的磷富集; 在深层, 红树植物根部吸收导致磷浓度下降, 光滩有机质含量较多, 矿化释放 DRP 使其浓度较高; (3)孔隙水中的  $\text{Fe}^{2+}$ 浓度分布表明, 红树林区域随着深度的增加, 逐渐由好氧环境进入厌氧环境; 而光滩沉积物氧化还原环境可能受到红树林的影响, 孔隙水  $\text{Fe}^{2+}$ 在垂向上波动分布。

**关键词:** 磷、铁分布特征; DGT 取样技术; 泥质潮滩; 红树林; 孔隙水

中图分类号: P76 文献标识码: A 文章编号: 1000-3096(2019)07-0032-09

DOI: 10.11759/hyxx20190111002

磷是生命活动所必须的元素。在一些近岸海域, 溶解活性磷(Dissolved Reactive Phosphorus, DRP)的大量输入是导致富营养化的原因之一。孔隙水中二价铁离子的多寡可以反映沉积物氧化还原环境, 铁的氧化还原作用是影响沉积物中磷迁移能力的主要要素之一<sup>[1, 2]</sup>, 铁结合态磷(Fe-P)为沉积物中重要的潜在磷源<sup>[3]</sup>。河口是陆地物质进入海洋的重要通道, 而位于河口的红树植物湿地系统, 无疑会影响元素在河口中的地球化学行为, 进而影响临近海域的海洋环境。将红树林及其邻近光滩沉积物孔隙水中元素分布特征进行对比, 可以了解红树林的环境效应提供信息。

泥质沉积物具有异质性。传统的抽水取样方法容易破坏沉积物原状, 改变沉积物的氧化还原条件, 并且无法满足高分辨率的取样要求。此外, 孔隙水中的元素的存在形态复杂多样, 使用传统采样手段必然需要进行分离操作才能得到具体赋存形态的目标, 而且会增加样品污染的风险。例如, 孔隙水中铁可能以  $\text{Fe}^{2+}$ 、有机络合态、无机络合态等形态存在, 若不进行分离测定, 会对判断氧化还原环境造成干扰; 若进行形态分离, 分离方法繁琐, 而且  $\text{Fe}^{2+}$ 容易被氧化为  $\text{Fe}^{3+}$ , 降低数据的可信度。目前, 薄膜扩散梯度技术(DGT)这一原位采样技术迅速发展, 使得上述问题得到解决。Zhang 等<sup>[4]</sup>发明了 Fe-oxide DGT, 用来进行孔隙水中磷酸盐的监测分析。Ding 等<sup>[5]</sup>研发

出了 Zr-oxide DGT, 提高了薄膜固定相吸附的磷容量, 比 Fe-oxide DGT 高 50 倍以上, 并在此基础上发展 ZrO-Chelex DGT 技术, 实现了对水体中溶解活性磷(DRP)、亚铁离子( $\text{Fe}^{2+}$ )的原位、同步、选择性测量<sup>[6]</sup>。ZrO-Chelex DGT 技术目前在湖泊沉积物孔隙水中的磷、铁地球化学行为研究方面已经得到广泛应用, 然而, 在海洋方面的工作, 还有待进一步开展。

本文选择厦门同安湾的红树林潮滩, 利用 ZrO-Chelex DGT 技术, 对比研究红树林及其邻近光滩孔隙水中溶解活性磷 DRP、 $\text{Fe}^{2+}$ 的分布情况, 目的是了解泥质潮滩在有、无红树植物情况下, 元素生物地球化学行为差异。

## 1 材料与方法

### 1.1 研究区概况

研究地点位于厦门同安湾潮间带(图 1)。该研究

收稿日期: 2019-01-11; 修回日期: 2019-02-26

基金项目: 国家自然科学基金项目(41672226; 41372242)

[Foundation: National Natural Science Foundation of China, No. 41672226, No. 41372242]

作者简介: 蔡宇(1993-), 男, 福建漳州人, 硕士研究生, 研究方向为海岸带水文地球化学, E-mail: geologeek@foxmail.com; 郭占荣, 通信作者, 教授, 主要从事海岸带水文地质学和海洋地质学的教学和研究, E-mail: gzz@xmu.edu.cn

地点所在区域具典型的亚热带海洋性季风气候, 气候温暖潮湿, 多年平均气温 20.9℃, 年平均降水量 1 143.5 mm, 年平均蒸发量 1 910.4 mm<sup>[7]</sup>。西溪、东溪是流入同安湾的主要径流, 径流量分别为  $4.436 \times 10^8$ 、 $1.356 \times 10^8 \text{ m}^3$ <sup>[8]</sup>。2009 年~2013 年的水质监测结果表明, 东西溪水体污染程度逐年上升, 目前东西

溪水质为劣 V 类( $\text{PO}_4^{3-} > 1.22 \text{ mg/L}$ )<sup>[9]</sup>。同安湾潮汐为正规半日潮, 平均潮差为 4.10 m。湾内水流动力较弱, 挟沙能力较低, 沉积物淤积, 泥滩发育, 属溺谷型强潮海湾。研究地点近岸一侧是红树林潮滩, 距离岸上约 150 m。该红树林从 2005 年开始种植, 主要品种为秋茄。2015 年 7 月平均树高 1.3 m。

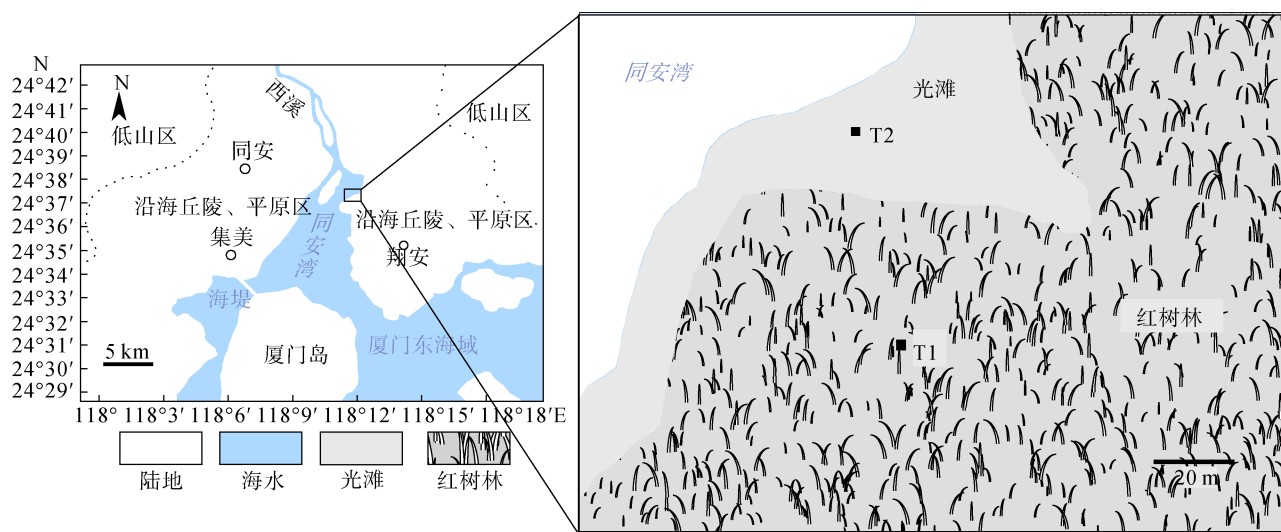


图 1 研究地点及采样点示意图  
Fig. 1 Location map of sampling sites

## 1.2 样品采集与测定

### 1.2.1 孔隙水样品采集与 DRP、 $\text{Fe}^{2+}$ 浓度的测定

采样工作于 2015 年 7 月进行, 共设置两个取样点(图 1), 分别位于红树林和泥质光滩, 取样点编号为 T1 和 T2。DGT 装置由南京智感环境科技有限公司提供, 固定膜长 35 cm, 宽 1.8 cm。为了去除游离氧, 使用前先将装置放入低浓度 NaCl 溶液中充氮气 16 h, 之后保湿, 置于充氮自封袋中运至现场。在低潮时, 将 DGT 装置依次插入 T1、T2 点位沉积物中。24 h 后取出装置, 并将附着在 DGT 装置上的淤泥清洗干净, 用湿滤纸保湿, 迅速带回实验室分样。在实验室, 将固定膜按照 2 mm(0~5 cm)和 1 cm(6~30 cm)间隔用陶瓷排刀切成条状, 依据薄膜间距分别放入装有 0.8 mL(2 mm)和 4 mL(1 cm)的 1 mol/L  $\text{HNO}_3$  的离心管中, 浸泡 16 h 提取  $\text{Fe}^{2+}$ , 吸出提取液待分析; 用去氧水洗涤每条固定膜, 再分别加入 0.8 mL(2 mm)和 4 mL(1 cm)的 1 mol/L NaOH 浸泡 16 h 提取 DRP。

提取液中 DRP 和  $\text{Fe}^{2+}$ 的测定采用 96 孔微量比色法, 分别加入显色剂后恒温震荡, 完全显色后使用

Epoch 多功能酶标仪测定吸光值, 分别根据 DRP 和  $\text{Fe}^{2+}$ 显色标准曲线将提取液的吸光值换算成浓度  $C_e$ <sup>[10]</sup>。根据公式(1)将浓度换算成每个固定膜分样的固定量  $M$ , 根据公式(2)计算得出  $C_{\text{DGT}}$ :

$$M = \frac{C_e(V_g + V_e)}{f_e}, \quad (1)$$

式中,  $M$  是每个固定膜分样的积累量(mg);  $C_e$  是提取液 DRP(或  $\text{Fe}^{2+}$ )浓度(mg/L);  $V_g$  为固定膜体积;  $V_e$  为提取液体积( $\mu\text{L}$ );  $f_e$  是提取效率。 $\text{Fe}^{2+}$ 的提取效率为 0.88, DRP 的提取效率为 0.98<sup>[6]</sup>。

$$C_{\text{DGT}} = \frac{M \Delta g}{DA t}, \quad (2)$$

式中,  $\Delta g$  是扩散层厚度(mm);  $D$  是溶质在扩散层中的扩散系数( $\text{cm}^2/\text{s}$ );  $t$  是 DGT 装置在沉积物中的放置时间(s);  $A$  是 DGT 开口的膜面积( $\text{cm}^2$ )。

### 1.2.2 沉积物样品采集与部分参数的测定

在 DGT 取样装置旁边, 使用 PVC 管采集沉积物柱状样, 柱状样在现场进行快速分样, 每根柱状样在顶部 10 cm 分为 5 个样, 10 cm 以深分 3 个样, 共 8 个样。含水率、有机碳按照海洋监测规范(2007)测量,

盐度按水土比 5 : 1 测定、总磷(磷形态)使用 SMT 法测定<sup>[11]</sup>、总铁按照磺基水杨酸分光光度法测定<sup>[12]</sup>、粒度采用激光散射法(Marvin Mastersizer 2000)测定, 并采用图解法分析<sup>[13]</sup>。

## 2 结果

### 2.1 沉积物部分物理、化学参数分布特征

表 1、表 2 分别为红树林、光滩沉积物基本理化分布特征。从粒度分布情况来看, 光滩的平均粒径小于红树林, 分选性较好。红树林和光滩的平均粒径  $\varphi$  ( $\varphi = -\log_2 M$ ,  $M$  为颗粒直径/mm) 分别为 5.82 和 6.72, 平均分选系数分别为 2.78 和 1.88。红树林沉积物以粉

砂为主(51.25%), 砂次之(24.87%), 粘土最少(23.88%), 砂与粘土所占比例相近, 总体岩性为砂-粉砂-黏土(谢帕德分类法); 光滩沉积物较细, 以粉砂为主(66.08%), 粘土次之(25.18%), 砂最少(8.03%), 整体岩性为粘土质粉砂。粒度分布特征说明光滩沉积物源较远, 红树林内的细颗粒沉积物碎屑被潮水带到光滩上。从含水率来看, 光滩沉积物含水率大于红树林。红树林含水率平均值为 28.43%, 光滩含水率平均值为 37.92%。盐度在垂向上的分布基本与含水率一致, 光滩沉积物的盐度均值(9.06 g/kg)大于红树林沉积物盐度均值(7.75 g/kg)。含水率和盐度特征说明光滩上覆海水时间长于红树林。

表 1 红树林沉积物理化参数统计表

Tab. 1 Statistical data of properties of the sediments at mangrove

深度/ cm	沉积物粒度组成及命名						总磷/ (mg/kg)	总铁/ (g/kg)	含水率/ %	盐度	总有机碳/ (g/kg)
	砂/%	粉砂/%	粘土/%	粒径	分选系数	样品定名					
0~2	27.54	51.37	21.09	5.54	2.86	砂-粉砂-黏土	275.72	7.73	28.58	10.00	0.73
2~4	26.38	50.06	23.56	5.72	2.84	砂-粉砂-黏土	283.55	7.18	28.44	7.00	0.72
4~6	21.47	53.77	24.76	6.08	2.6	砂-粉砂-黏土	286.68	8.67	30.07	8.00	0.85
6~8	24.10	51.61	24.29	5.82	2.82	砂-粉砂-黏土	285.11	6.61	30.24	8.00	0.74
8~10	22.47	54.49	23.04	5.9	2.66	砂-粉砂-黏土	266.33	6.82	29.19	8.00	0.72
10~15	19.67	55.25	25.08	6.2	2.58	黏土质粉砂	260.07	15.27	27.95	7.50	0.77
15~20	21.06	51.91	27.03	6.11	2.76	砂-粉砂-黏土	225.65	8.80	26.57	7.00	0.82
20~25	36.28	41.54	22.19	5.21	3.11	砂-粉砂-黏土	214.69	12.94	26.40	6.50	0.52
平均值	24.87	51.25	23.88	5.82	2.78	砂-粉砂-黏土	262.23	9.25	28.43	7.75	0.73

表 2 光滩沉积物理化参数统计表

Tab. 2 Statistical data of properties of the sediments at bare mudflat

深度/ cm	沉积物粒度组成及命名						总磷/ (mg/kg)	总铁/ (g/kg)	含水率/ %	盐度	总有机碳/ (g/kg)
	砂/%	粉砂/%	粘土/%	粒径	分选系数	样品定名					
0~2	7.19	66.71	26.10	6.78	1.84	黏土质粉砂	411.86	13.01	38.78	9.50	0.76
2~4	13.75	63.82	22.44	6.39	2.17	黏土质粉砂	435.34	12.12	40.08	9.00	0.88
4~6	6.22	65.47	28.31	6.90	1.82	黏土质粉砂	360.22	12.07	40.45	9.50	1.06
6~8	6.92	66.57	26.51	6.80	1.83	黏土质粉砂	416.56	13.03	40.74	10.00	1.07
8~10	5.11	71.00	23.89	6.79	1.64	黏土质粉砂	430.64	11.36	36.27	9.50	0.80
10~15	6.92	64.91	28.18	6.89	1.84	黏土质粉砂	447.85	9.54	33.34	8.00	0.87
15~20	10.43	67.22	22.35	6.58	2.04	黏土质粉砂	269.46	11.64	36.60	8.50	0.86
20~25	7.69	68.66	23.65	6.63	1.82	黏土质粉砂	261.64	6.73	37.07	8.50	1.42
平均值	8.03	66.80	25.18	6.72	1.88	黏土质粉砂	379.20	11.19	37.92	9.06	0.97

光滩总铁含量(11.19 g/kg)大于红树林(9.25 g/kg), 总磷含量(379.20 mg/kg)大于红树林(262.23 mg/kg), 总有机碳含量(0.97 g/kg)也高于红树林(0.65 g/kg)。另外值得注意的是, 光滩浅层 15 cm 以浅总磷含量较高(平均含量为 417.08 mg/kg), 15 cm 以深的总磷含量则和红树林相近(平均值为 265.55mg/kg)。综合

以上信息, 可以推断潮水将红树林内的沉积物和凋落物等有机质搬运到光滩上。

### 2.2 孔隙水 $Fe^{2+}$ 的分布特征

#### 2.2.1 红树林湿地孔隙水 $Fe^{2+}$ 的分布特征

红树林湿地孔隙水  $Fe^{2+}$  在垂向上的分布具有浅层(8 cm 以浅)浓度低、深部浓度高的特点(图 2)。浅

层孔隙水中的  $\text{Fe}^{2+}$  浓度较低, 平均浓度 0.027 mg/L, 在 8~12 cm 范围内, 孔隙水  $\text{Fe}^{2+}$  浓度快速升高, 从

0.044 mg/L 升高到 0.654 mg/L。在 12 cm 以深, 孔隙水  $\text{Fe}^{2+}$  浓度基本维持稳定, 平均浓度 0.654 mg/L。

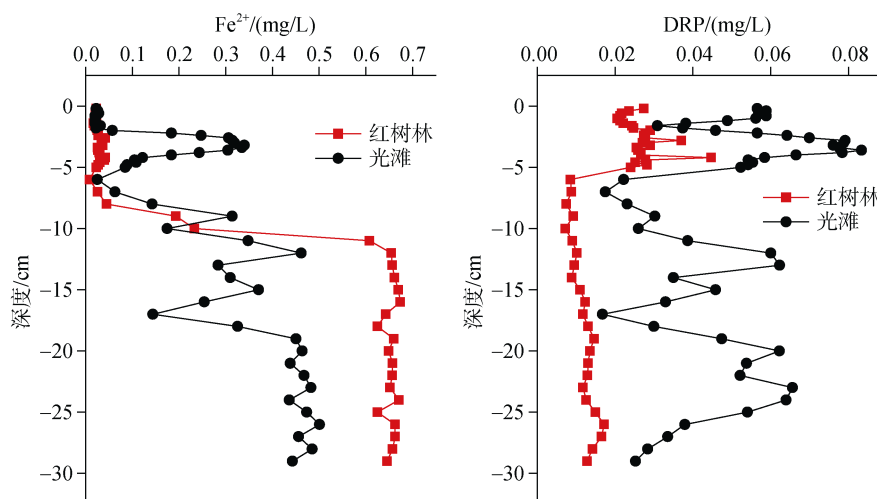


图2 红树林湿地与光滩孔隙水中亚铁、溶解无机磷分布特征的对比

Fig. 2 Difference between  $\text{Fe}^{2+}$  and DRP in the porewater in the mangrove and bare mudflat

### 2.2.2 光滩孔隙水 $\text{Fe}^{2+}$ 的分布特征

光滩孔隙水  $\text{Fe}^{2+}$  在垂向上随着深度的增加不断变化(图 2)。1.8 cm 深度以浅, 光滩孔隙水中  $\text{Fe}^{2+}$  浓度处于较稳定低值, 平均浓度 0.023 mg/L; 1.8~20 cm 深度范围内,  $\text{Fe}^{2+}$  浓度在 0.025~0.463 mg/L 之间波动分布, 出现多个峰值。在 20 cm 以深,  $\text{Fe}^{2+}$  维持较高的浓度, 平均浓度为 0.464 mg/L。

## 2.3 孔隙水 DRP 的分布特征

### 2.3.1 红树林湿地孔隙水 DRP 的分布特征

由图 2 可以发现, 红树林湿地孔隙水 DRP 浓度在垂向上的分布具有浅层浓度高、深部浓度低的特点。红树林浅层孔隙水中的 DRP 浓度较高, 最高 DRP 浓度达到 0.44 mg/L, 在 5~6 cm 范围内, 红树林孔隙水 DRP 浓度急剧下降, 由 0.024 mg/L 降到 0.008 mg/L, 随后维持较稳定的低浓度直至底部, 平均浓度为 0.012 mg/L。

### 2.3.2 光滩孔隙水 DRP 的分布特征

光滩孔隙水 DRP 在垂向上具有和  $\text{Fe}^{2+}$  相似的分布特点(图 2)。0.8 cm 深度以浅, DRP 维持较高的浓度, 平均浓度为 0.058 mg/L; 从 0.8 cm 深度开始至 1.6 cm 深度, DRP 的浓度随着深度增加不断降低, 从 0.058 mg/L 降到 0.030 mg/L; 1.6~20 cm 深度范围内 DRP 浓度在 0.017~0.083 mg/L 的范围内波动分布, 在 20 cm 以深随着深度增加而降低, DRP 浓度由 0.062 mg/L 降低到 0.025 mg/L。

## 3 讨论

### 3.1 孔隙水 DRP 与 $\text{Fe}^{2+}$ 的同步变化

在红树林内, 6 cm 以浅, 孔隙水中 DRP 与  $\text{Fe}^{2+}$  之间显著正相关(图 3, 图 4), 相关系数达到 0.786,  $P < 0.01$ ; 在光滩内, 1.6~6 cm、7~20 cm, DRP 与  $\text{Fe}^{2+}$  有极显著正相关关系, 相关系数分别为 0.920 和 0.816,  $P < 0.01$ 。

前人研究表明, 铁的氧化还原是控制沉积物吸附/解吸磷的主要要素之一<sup>[1, 2, 14]</sup>。在氧化环境下, 铁一般为三价铁, 难溶于水, 对磷具有吸附作用; 在还原环境下, 三价铁被还原生成  $\text{Fe}^{2+}$ 。铁异化还原是沉积物中铁还原的重要途径, 铁异化还原菌以铁氧化物为电子受体, 氧化有机物, 并在这一过程中获取能量, 铁以  $\text{Fe}^{2+}$  离子的形式存在, 三价铁的羟基氧化物或氢氧化物被溶解, DRP 被释放出来<sup>[15]</sup>。当铁磷比大于 15 时可以表明铁控制下的释磷现象显著<sup>[16]</sup>。经过计算, 发现研究区域沉积物铁磷比大于 20(表 3), 符合铁控制沉积物内源磷的释放所需条件, 解释了孔隙水中 DRP 浓度和  $\text{Fe}^{2+}$  浓度具有良好同步变化这一现象。

### 3.2 红树林湿地与光滩的对比

#### 3.2.1 孔隙水 $\text{Fe}^{2+}$ 分布特征的对比及原因解析

铁的还原作用是影响孔隙水中  $\text{Fe}^{2+}$  浓度高低的主导因素。在沉积物中, 随着深度的增加, 氧气和硝

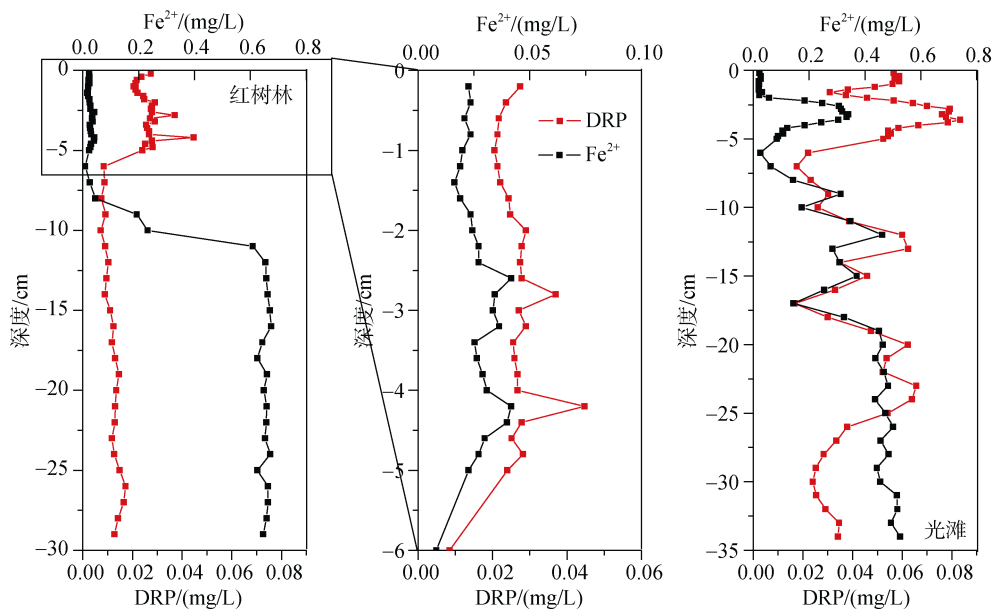


图3 红树林、光滩孔隙水  $Fe^{2+}$  和 DRP 分布剖面

Fig. 3 Depth profiles of  $Fe^{2+}$  and DRP in the porewater in the mangrove and bare mudflat

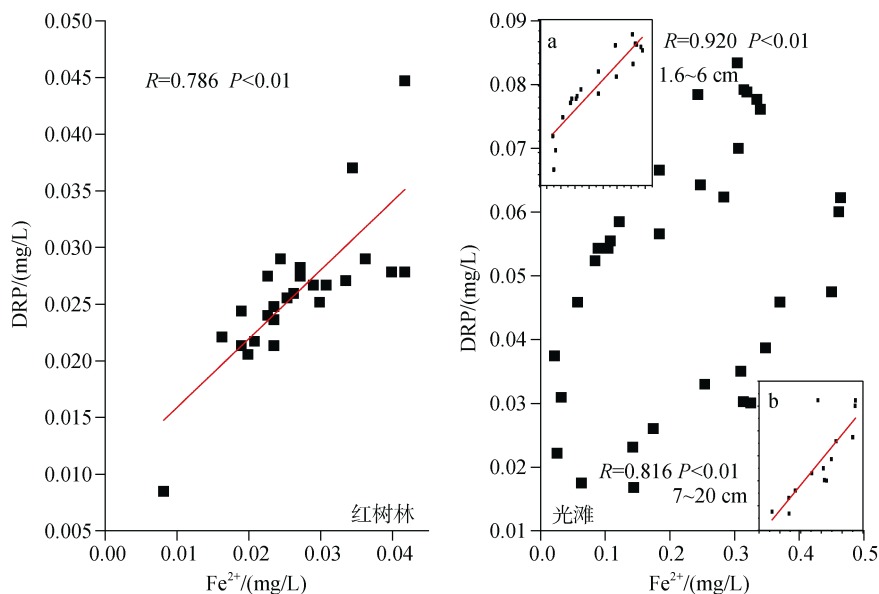


图4 红树林/光滩孔隙水  $Fe^{2+}$ 、DRP 相关性分析图

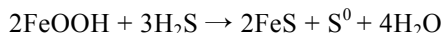
Fig. 4 Correlations between the  $Fe^{2+}$  and DRP concentrations in the porewater in the mangrove and bare mudflat

表3 沉积物磷、铁含量对比表

Tab. 3 Variations of iron and phosphorus contents in the sediment

采样点	样本数	数据类型	总磷/(mg/kg)	总铁/(mg/kg)	铁磷比
红树林(0~6 cm)	3	最大值	286.67	8.66	25.33~30.23
		最小值	275.72	7.18	
		平均值	281.98	7.86	
光滩(0~25 cm)	10	最大值	447.85	13.01	21.29~43.18
		最小值	261.64	6.57	
		平均值	344.47	9.44	

酸根由于有机质矿化等作用逐渐被耗尽, 沉积物由好氧环境逐渐进入厌氧环境, 三价铁被还原为二价铁,  $\text{Fe}^{2+}$ 浓度升高<sup>[17]</sup>。 $\text{Fe}^{2+}$ 浓度值跃升并保持高值的范围可以看成是进入了铁还原带。铁的还原作用可以分为生物还原(异化还原)和化学还原两种途径。异化还原是铁异化还原菌以铁氧化物为电子受体, 氧化有机质, 并获取能量的过程<sup>[14]</sup>, 化学还原是铁氧化物氧化负二价硫, 产生  $\text{Fe}^{2+}$ 的过程, 其化学方程式<sup>[18]</sup>为:



厌氧环境下, 铁异化还原和硫酸根异化还原是沉积物中有机质矿化的两个重要途径, 且他们之间具有相互竞争关系。在富含有机质和硫酸根的条件下, 硫酸根异化还原速率高, 产生大量溶解硫化物, 则铁被  $\text{H}_2\text{S}$  等负二价硫进行化学还原<sup>[18]</sup>。在这一过程中, 铁异化还原由于电子供体(有机质)和电子受体  $\text{Fe(III)}$ 被硫酸根还原作用消耗, 受到了抑制。孔隙水中  $\text{Fe}^{2+}$ 浓度受到有机质含量、铁异化还原菌和硫酸根含量、活性铁含量的调控。

在不同水体环境中, 不同矿化途径对有机质矿化的贡献率不同。在海洋环境下, 由于沉积物富含硫酸根, 有机质矿化以硫酸根异化还原为主要途径; 在湖泊沉积物中, 由于硫酸根相对匮乏, 铁的异化还原为主要途径。在潮间带, 由于同时受到陆地和海洋的作用, 其有机质矿化途径既有可能以铁异化还原为主, 也可能以硫酸盐异化还原为主, 而红树植物可能通过改变沉积物中微生物群落和有机质含量, 影响红树林及其邻近光滩沉积物氧化还原环境, 进而影响  $\text{Fe}^{2+}$ 和  $\text{DRP}$  的浓度。

如图2所示, 红树林和光滩孔隙水中  $\text{Fe}^{2+}$ 浓度在垂向上具有不同的分布特征。红树林具有浅部低、深部高的分布特征, 而光滩则在垂向上波动分布。在红树林浅层 8 cm 以内为好氧环境, 孔隙水中的铁主要以三价铁羟基氧化物或氢氧化物的形式存在,  $\text{Fe}^{2+}$ 浓度较低; 在 8 cm 以深厌氧环境下, 三价铁被还原为亚铁离子, 导致孔隙水中  $\text{Fe}^{2+}$ 浓度值较高。光滩 2 cm 以浅为好氧环境,  $\text{Fe}^{2+}$ 浓度较低(平均浓度为 0.023 mg/L); 但在光滩 2 cm 以深,  $\text{Fe}^{2+}$ 浓度快速升高, 说明 2 cm 以深, 光滩已进入铁还原带。由于光滩上覆海水时间较长, 有机质含量较高(表1、表2), 光滩铁还原带出现的深度比红树林浅。红树林与光滩沉积物在有机质种类、微生物菌落等方面均存在差异。从沉积物的理化特征可以推断(见 2.1), 潮水不断携

带红树林内的沉积物和有机质到光滩上, 这将导致光滩的化学环境在垂向上波动变化, 进而造成光滩孔隙水中  $\text{Fe}^{2+}$ 浓度在垂向上的波动分布。前人的研究也曾发现邻近红树林的光滩孔隙水  $\text{Fe}^{2+}$ 的浓度-深度剖面与本研究相似。例如, 在九龙江口红树林, 越靠近低潮线的光滩, 其氧化带越薄, 且孔隙水  $\text{Fe}^{2+}$ 在垂向上波动分布<sup>[19]</sup>; 而在远离红树林的光滩<sup>[2, 19]</sup>或者海岸带泥滩<sup>[20]</sup>中, 孔隙水  $\text{Fe}^{2+}$ 并无波动分布的特征。根据前人研究和本研究结果推断, 红树林的存在会影响其邻近光滩的氧化还原环境。

在铁还原带中, 红树林孔隙水中  $\text{Fe}^{2+}$ 平均浓度高于光滩。笔者推测, 这是由于铁异化还原强度差异和沉积物铁背景值差异所导致的。光滩更靠近低潮线, 被海水覆盖时间较长, 其沉积物中硫酸根含量较红树林高, 硫酸根异化还原强度较大, 抑制了铁的异化还原。另外, 在一些层位, 红树林沉积物的总铁含量高于光滩, 也在一定程度上造成了红树林和光滩孔隙水中  $\text{Fe}^{2+}$ 浓度差异。例如, 在 2~10 cm, 红树林孔隙水  $\text{Fe}^{2+}$ 平均浓度(0.047 mg/L)小于光滩(0.193 mg/L), 其对应深度沉积物总铁平均背景值(7.18 g/kg)亦小于光滩(12.14 g/kg); 在 20~25 cm 深度, 光滩孔隙水的  $\text{Fe}^{2+}$ 平均浓度(0.465 mg/L)低于红树林孔隙水(0.654 mg/L)。其对应深度沉积物总铁背景均值(6.73 g/kg)亦小于红树林(12.94 g/kg)。

### 3.2.2 孔隙水 $\text{DRP}$ 分布特征的对比及原因解析

红树林湿地孔隙水  $\text{DRP}$  在垂向上具有浅层浓度高、深部浓度低的特点(图2), 而光滩孔隙水  $\text{DRP}$  在垂向上则波动较大。光滩孔隙水中  $\text{DRP}$  浓度值整体大于红树林湿地。

沉积物中磷主要有两个来源, 一是上覆水体对沉积物的补给, 二是有机质矿化释磷。东溪、西溪水为劣 V 类水( $\text{PO}_4^{3-} > 1.22$  mg/L), 磷超标严重。红树林和光滩浅层孔隙水磷浓度较低, 氧化带平均浓度分别为 0.025 mg/L 和 0.049 mg/L。当潮水覆盖沉积物时, 磷将由潮水补给到沉积物中。由于光滩被水体淹没的时间较长, 其浅层沉积物磷的含量较高。另一方面, 由于光滩含有较多有机质, 其有机质矿化产生磷也较多。此外, 由于红树植物生长对磷的吸收, 也会使得红树林湿地孔隙水中的  $\text{DRP}$  浓度低于光滩。

红树林湿地在 5 cm 以浅, 孔隙水中的  $\text{DRP}$  浓度较高, 这是由于上覆潮水对浅层孔隙水  $\text{DRP}$  的补充所引起的。该海域海水<sup>[21]</sup>与东溪、西溪中活性磷酸盐浓度均大于红树林孔隙水  $\text{DRP}$  浓度, 当水体覆盖

红树林沉积物时, DRP 在分子扩散作用下由海水向孔隙水补充; 红树林在 5 cm 以深, 孔隙水 DRP 浓度的急剧下降并保持稳定低值。由于铁结合态磷的含量随着深度的增加并没有显著减少(图 5), 因此可以排除沉积物磷背景值改变导致孔隙水 DRP 值改变的可能性(沉积物中活跃态磷主要为铁结合态磷<sup>[22]</sup>)。光滩孔隙水 DRP 浓度在垂向上并没有浅高深低的特点, 而光滩和红树林在环境上的最大差异在于红树植物

是否存在。据此推测红树植物根系吸收 DRP 为导致红树林湿地孔隙水中 DRP 含量降低的原因。磷是生物生长所必要营养元素, 红树植物的生长需要大量的磷<sup>[23]</sup>, 且有研究发现植物根系泌氧会在水生植物根系表面形成铁膜, 增强植物根部对磷的吸收<sup>[24]</sup>。红树植物主要是通过根毛进行吸收作用, 而根毛一般集中在树根的较深处, 这也可能是红树林 5 cm 以浅孔隙水维持较高 DRP 浓度的原因之一。

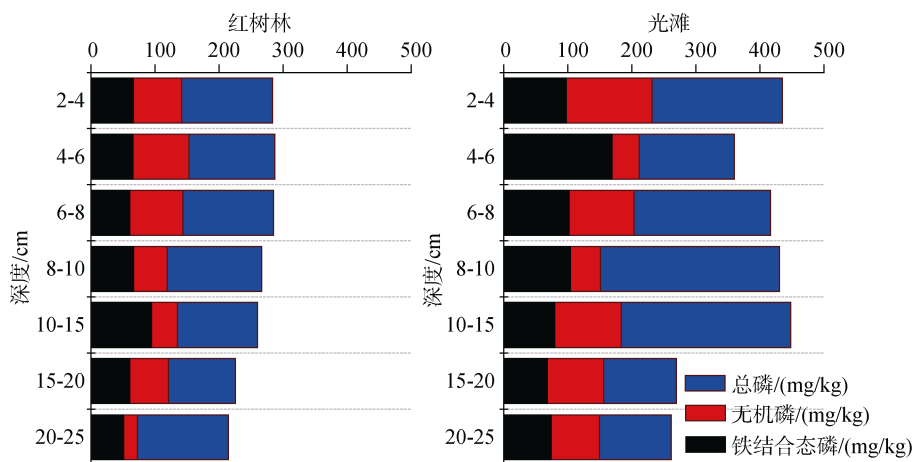


图 5 沉积物中不同形态磷分布特征

Fig. 5 Contents of TP, IP and Fe-P in sediment

在光滩 1.6 cm 以浅, DRP 浓度先维持较高的值, 然后随着深度的增加而减少。磷在分子扩散作用下由上覆水体向沉积物中扩散可能是造成这一现象的主要原因; 1.6 cm 以深, 由于铁异化还原控制沉积物内源磷的释放, 光滩孔隙水中 DRP 浓度和  $Fe^{2+}$  具有相似分布特征。

#### 4 结语

本文利用 ZrO-Chelex DGT 原位取样技术, 获得浅层沉积物孔隙水中 DRP、 $Fe^{2+}$  的高分辨率浓度-深度剖面, 通过对比红树林湿地和光滩孔隙水中 DRP、 $Fe^{2+}$  浓度剖面, 发现红树林沉积环境与光滩沉积环境中孔隙水的 DRP、 $Fe^{2+}$  分布情况存在明显差异。

红树林湿地浅层和光滩沉积物中磷的吸附/解吸受到铁氧化还原行为调控, 导致红树林浅层和光滩孔隙水中 DRP 与  $Fe^{2+}$  具有相似分布特征; 在红树林深层由于红树植物根部吸收磷, 导致孔隙水中的 DRP 浓度降低; 由于红树林内的凋落物等有机质和沉积物被退潮流搬运到光滩上, 导致光滩的化学环境在垂向上波动变化, 进而造成光滩孔隙水中  $Fe^{2+}$

浓度在垂向上波动分布。

潮滩同时受到海洋和陆地作用, 其沉积物中铁的地球化学行为不同于湖泊和海洋。虽然关于湖泊和海洋中铁的地球化学行为已有诸多报道, 但影响潮滩沉积物中铁氧化还原反应的因素尚不明确, 有待进一步研究。

致谢: 感谢厦门大学信息与网络中心邓文亮、厦门大学医学院中心实验室谢宝英和厦门大学环境与生态学院公共仪器管理中心吴芳的技术支持! 感谢厦门大学分析测试中心赵凯歌工程师在质量控制和质量保证方面给予的帮助!

#### 参考文献:

- [1] Pan F, Liu H, Guo Z, et al. Geochemical behavior of phosphorus and iron in porewater in a mangrove tidal flat and associated phosphorus input into the ocean[J]. *Continental Shelf Research*, 2017, 150: 65-75.
- [2] 潘峰, 郭占荣, 刘花台, 等. 潮滩沉积物-水界面磷、铁的高分辨率分布特征及生物地球化学行为[J]. *地球科学*, 2018, 43(11): 4109-4119.  
Pan Feng, Guo Zhanrong, Liu Huatai, et al. High-resolution distribution and biogeochemical behavior of phosphorus and iron at sediment-water interface of tidal

- flat[J]. *Earth Science*, 2018, 43(11): 4109-4119
- [3] 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.  
Jiao Nianzhi. On the problem of phosphorus release from the sediment[J]. *Transactions of Oceanology and Limnology*, 1989, 2: 80-84.
- [4] Zhang H, Davison W, Gadi R, et al. In situ measurement of dissolved phosphorus in natural waters using DGT[J]. *Anal Chim Acta*, 1998, 370(1): 29-38.
- [5] Ding S, Xu D, Sun Q, et al. Measurement of dissolved reactive phosphorus using the diffusive gradients in thin films technique with a high-capacity binding phase[J]. *Environmental Science & Technology*, 2010, 44(21): 8169-8174.
- [6] Xu D, Chen Y F, Ding S M, et al. Diffusive gradients in thin films technique equipped with a mixed binding gel for simultaneous measurements of dissolved reactive phosphorus and dissolved iron[J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, 47(18): 10477-10484.
- [7] 孟东平. 厦门市同安湾海域水质现状评价及趋势预测研究[D]. 成都: 西南交通大学, 2009.  
Meng Dongping. Water quality assessment and trend prediction of Xiamen Tongan Bay[D]. Chengdu: Southwest Jiaotong University, 2009.
- [8] 鲍晶晶, 蔡锋, 任建业, 等. 厦门同安湾地貌特征研究[J]. *应用海洋学学报*, 2013, 4: 499-508.  
Bao Jingjing, Cai Feng, Reng Jianye, et al. Geomorphological characteristics of Tong'an Bay (Xiamen)[J]. *Journal of Applied Oceanography*, 2013, 4: 499-508
- [9] 汪清. 厦门市东西流域城镇污水处理规划要点[J]. *厦门科技*, 2016, 3: 29-31.  
Wang Qing. Key points of urban sewage treatment planning in xixi watershed of xiamen city[J]. *Xiamen Technology*, 2016, 3: 29-31
- [10] Xu D, Wu W, Ding S, et al. A high-resolution dialysis technique for rapid determination of dissolved reactive phosphate and ferrous iron in pore water of sediments[J]. *Science of The Total Environment*, 2012, (421-422): 245-252.
- [11] Ruban V, Lopez-Sanchez J F, Pardo P, et al. Development of a harmonised phosphorus extraction procedure and certification of a sediment reference material[J]. *Journal of Environmental Monitoring*, 2001, 3(1): 121-125.
- [12] 孙骏. 磺基水杨酸分光光度法测定土壤、沉积物中铁量[J]. *现代科学仪器*, 2010, 5: 117-119.  
Sun Jun. Determination of iron content in soil or sediment by sulfosalicylic acid spectrophotometric method[J]. *Modern Scientific Instruments*, 2010, 5: 117-119.
- [13] 傅雨瑶, 李志忠, 靳建辉, 等. 福建晋江颜厝海岸沙丘粒度参数记录的环境演变[J]. *海南师范大学学报* (自然科学版), 2017, 30(2): 185-92.  
Fu Yuyao, Li Zhizhong, Jin Jianhui, et al. Environment evolution record in the Grain-Size parameters of coastal dune profile in Yancuo of Jinjiang county in Fujian Province[J]. *Journal of Hainan Normal University (Natural Science)*, 2017, 30(2): 185-192.
- [14] Lukkari K, Leivuori M, Vallius H, et al. The chemical character and burial of phosphorus in shallow coastal sediments in the northeastern Baltic Sea[J]. *Biogeochemistry*, 2009, 94(2): 141-162.
- [15] 范成新, 周易勇, 吴庆龙. 湖泊沉积物界面过程与效应[M]. 北京: 科学出版社, 2013.  
Fan Chengxin, Zhou Yiyong, Wu Qinglong. *The Sediment-water Interface of Lakes: Process and Effects*[M]. Beijing: Science Press, 2013.
- [16] Jensen H S, Kristensen P, Jeppesen E, et al. Iron: phosphorus ratio in surface sediment as an indicator of phosphate release from aerobic sediments in shallow lakes[J]. *Hydrobiologia*, 1992, 235: 731-743.
- [17] 朱茂旭, 史晓宁, 杨桂朋, 等. 海洋沉积物中有机质早期成岩矿化路径及其相对贡献[J]. *地球科学进展*, 2011, 4: 355-364.  
Zhu Maoxu, Shi Xiaoning, Yang Guipeng, et al. Relative contributions of various early diagenetic pathways to mineralization of organic matter in marine sediment: An overview[J]. *Advances in Earth Science*, 2011, 4: 355-364.
- [18] 张璐. 胶州湾沉积物中硫酸盐还原和铁异化还原的影响因素研究[D]. 青岛: 中国海洋大学, 2014.  
Zhang Lu. Study on factors influencing sulfate reduction and microbial iron reduction in Jiaozhou Bay sediments[D]. Qingdao: Ocean University of China, 2014.
- [19] Pan F, Liu H T, Guo Z R, et al. Effects of tide and season changes on the iron-sulfur-phosphorus biogeochemistry in sediment porewater of a mangrove coast[J]. *J Hydrol*, 2019, 568: 686-702.
- [20] Gao Y, Lesven L, Gillan D, et al. Geochemical behavior of trace elements in sub-tidal marine sediments of the Belgian coast[J]. *Mar Chem*, 2009, 117(1-4): 88-96.
- [21] 陈文花. 福建省近岸海域环境水质及富营养化评价[J]. *海峡科学*, 2015, 6: 3-6.  
Chen Wenhua. Evaluation of water quality and eutrophication in coastal waters of fujian province[J]. *Straits Science*, 2015, 6: 3-6.
- [22] 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]. *Journal Of Environmental Monitoring*, 1999, 1(4): 403-407.
- [23] Feller I C. Effects of nutrient enrichment on growth and



herbivory of dwarf Red Mangrove (*Rhizophora mangle*)[J].  
Ecological Monographs, 1995, 65(4): 477-505.  
[24] Zhong S, Wu Y, Xu J. Phosphorus utilization and

microbial community in response to lead/iron addition  
to a waterlogged soil[J]. Journal of Environmental Sciences,  
2009, 21(10): 1415-1423.

## Difference in dissolved reactive phosphorus and ferrous iron distribution between the porewater of mangrove wetlands and bare mudflats in Tongan Bay

CAI Yu<sup>1</sup>, GUO Zhan-rong<sup>1</sup>, PAN Feng<sup>1</sup>, LIU Hua-tai<sup>2</sup>, WANG Bo<sup>1</sup>, LI Zhi-wei<sup>1</sup>,  
ZHUANG Zhen-jie<sup>1</sup>

(1. College of Ocean and Earth Sciences, Xiamen University, Xiamen 361102; 2. College of The Environment and Ecology, Xiamen University, Xiamen 361102)

**Received:** Jan. 11, 2019

**Key words:** distribution of phosphorus and iron; diffusive gradients in thin film (DGT) technique; tidal mudflat; mangrove; porewater

**Abstract:** To better understand the geochemical behavior of phosphorus and iron in mangrove wetlands and bare mudflats, we conducted an in situ measurement of phosphorus and iron in the porewater in Tongan Bay, Xiamen, using the technique of diffusive gradients in thin films (DGT). For measuring the total organic carbon (TOC) content, salinity, total iron, and particle size, we sampled the sediment using a DGT device. The result demonstrates the following: (1) the concentrations of dissolved reactive phosphorus (DRP) and ferrous iron ( $\text{Fe}^{2+}$ ) exhibited a positive correlation, verifying the key role of iron-redox cycling in controlling DRP variation. (2) The concentration of DRP in bare mudflats is higher than that in mangrove wetlands, which can be attributed to river contamination, mangrove plant adsorption, and the decomposition of organic matter (OM). (3) The distribution of the  $\text{Fe}^{2+}$  concentration in the mangrove porewater indicates that with increasing depth, the oxic condition in shallow wetlands gradually becomes anoxic; the variation of  $\text{Fe}^{2+}$  implies that the OM flushed from the mangrove affected the redox environment in the nearby bare mudflats and thus influenced iron-redox cycling.

(本文编辑: 康亦兼)