

磷化氢在胶州湾沉积物中的分布特征

母清林^{1,2}, 宋秀贤^{1*}, 俞志明¹

(1. 中国科学院海洋研究所海洋生态与环境科学重点实验室, 青岛 266071; 2. 中国科学院研究生院, 北京 100039)

摘要: 于 2003-09-06 现场采集样品, 调查分析了胶州湾沉积物中基质结合态磷化氢的含量和分布. 检测结果显示: 磷化氢最高浓度达 143.75 ng/kg (干重). 磷化氢在湾内沉积物中含量普遍高于湾外, 受人类活动影响污染较为严重的养殖区、河口区等海域沉积物中磷化氢的含量明显高于湾中心和湾外等海域. 分析磷化氢与其沉积环境的关系发现, 沉积物中磷化氢的含量和分布受到沉积物中有机磷和氧化还原电位、沉积物组成等因素的影响.

关键词: 胶州湾; 基质结合态磷化氢; 沉积物

中图分类号: X142 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2005)04-0135-04

Matrix-Bound Phosphine (PH_3) Distribution Characteristics in the Sediments of Jiaozhou Bay, China

MU Qing-lin^{1,2}, SONG Xiu-xian¹, YU Zhi-ming¹

(1. Key Laboratory of Marine Ecology & Environmental Science, Institute of Oceanology, Chinese Academy of Sciences, Qingdao 266071, China; 2. Graduate School of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China)

Abstract: The distribution of matrix-bound phosphine in sediments was investigated in some selective sea areas of Jiaozhou Bay on Sep. 6, 2003. Results show that the peak concentration of phosphine reaches to 143.75 ng/kg (dry weight). Moreover, an obvious regularity of distribution is observed that phosphine concentration in coastal sediments is higher than that in offshore's, and concentration within the Bay is higher than that of outside Bay. Results also reveal that phosphine concentration in such seriously polluted areas as culture farm and estuary is significantly higher than that in other investigated places. On the other hand, the relationship between phosphine and its sedimentary environment suggest that the phosphine concentration and distribution are mainly affected by the organic phosphorous, the redox potential and the sediment composition.

Key words: Jiaozhou Bay; matrix-bound phosphine; sediment

在上个世纪初较长一段时期, 人们对于海洋沉积物中磷的生物地球化学循环研究主要集中在磷酸盐类化合物的研究^[1~2]. 随着 1988 年 Devai 等人^[3]首次在污泥的处理过程中检测到了磷的新形态——磷化氢气体以来, 国内外众多科研工作者相继在陆地土壤、稻田、大气、湖泊及海洋沉积物中检测到了磷化氢^[4~8]. 目前, 磷化氢是环境中一种广泛存在的磷化合物已经得到了普遍的认同.

胶州湾邻近青岛市西部, 人类活动对其影响很大, 近海污染特别是富营养化现象比较严重. 沈志良^[9]对胶州湾营养盐结构的时空变化进行了研究, 发现水体中磷酸盐平均浓度为 $0.3 \mu\text{mol/L}$, N/P 为 33.7, 远远高于 Redfield 值, 为典型的磷限制水域. 在 2002 年俞志明等^[10]首次在胶州湾典型养殖海域沉积物中检测到了 ng/kg (干重) 数量级的基质结合态磷化氢, 其浓度最高可达 685 ng/kg . 由于沉积物中磷化氢与其他形态磷化合物可以相互转化, 因此沉积物中磷化氢是否是水体中磷的一种重要补充途径, 这对于“磷限制水域”尤为重要. 为此, 本文进一

步研究了胶州湾不同沉积环境中磷化氢的分布及其与各种环境因子的关系, 以期对磷化氢在水域磷循环中的地位有更深入的了解.

1 样品的采集与分析

1.1 沉积物样品的采集

2003-09-06 利用柱状采泥器在胶州湾海域 A~F 站采集了沉积物样品, 采样点分布于河流入海口、湾中心、湾口和湾外 (如图 1). 样品采集后分为上层 (6~8 cm)、中层 (46~48 cm) 和下层 (84~86 cm) 共 18 个样品, 立即密封, 蔽光于 -20°C 保存, 另取样品在现场分别测定其氧化还原电位. 另外于 2003-11-09, 利用柱状采泥器在李村河口的 G 站采集了沉积物样品, 并将沉积物样品分为表层 (0~

收稿日期: 2004-10-09; 修订日期: 2005-01-10

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (20177024); 国家杰出青年基金资助项目 (40025614); 中国科学院知识创新工程项目 (KZCX3-SW-214)

作者简介: 母清林 (1980~), 男, 四川剑阁县人, 硕士生, 主要从事海洋环境化学研究.

* 通讯联系人

4 cm)、中层(16 ~ 20 cm)和下层(32 ~ 36 cm) 3 个样品, 2 次采样共计 21 个沉积物样品。

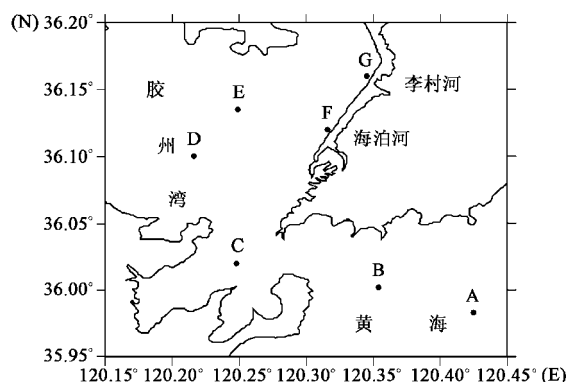


图 1 采样站位分布图

Fig. 1 Location of the sampling stations

1.2 沉积物样品的分析测定

利用气相色谱氮磷检测器(GC/NPD)测定沉积物中基质结合态磷化氢的含量^[5,11]。称取 1.0 g 左右的沉积物样品,用 5 mL 1 mol/L 的 H_2SO_4 于 100 °C 消解 5 min 后,消解气体经由一个填充有特制 NaOH 的干燥管进样,经过六通阀的转换并经 2 次冷阱富集后被载气吹扫入色谱柱检测,每个样品平行测定 3 ~ 5 次。另外称取 1.0 g 左右的样品做干湿比,方法参照 GB 17378.5-1998,每个样品平行测定 2 次,含水率的差值不得大于 1%。沉积物中有机磷(OP)的含量通过总磷与无机磷相减得到。总磷(TP)的测定采用 550 °C 高温灼烧 1.5 h,然后用 50 mL 1 mol/L 的 HCl 在 25 °C 室温下震荡提取 16 h,取 4 mL 该提取溶液在 2 000 r/min 离心 5 min,取清液稀释后用磷钼蓝法测定;沉积物中无机磷(IP)的测定方法与总磷测定相似,仅取消高温灼烧步骤^[12]。沉积物粒度是将沉积物经超声波分散后利用 CILAS 激光粒度分析仪进行分析检测。本实验所用试剂均为分析纯。

2 结果与讨论

2.1 胶州湾沉积物中磷化氢含量分布

图 2 为本次现场调查 A ~ F 站不同层次沉积物样品中基质结合态磷化氢的含量分布。由图可以看出,本次调查所采集的沉积物样品中基质结合态磷化氢检出率超过 72%(图 2)。处于湾外的 A、B 2 个站位沉积物中基质结合态磷化氢的含量均低于其它站位,其中靠近湾口的 B 站沉积物中未检出磷化氢。湾中心的 C、D、E 3 个站位沉积物中磷化氢的浓度相当,但是在 D 站的上层和底层沉积物中未能检

出磷化氢的存在。磷化氢的高值出现在靠近岸边并且位于河口附近的 F 站。该站上、中层沉积物中磷化氢浓度明显高于其它站位,特别是上层沉积物中磷化氢含量最高达到 143.75 ng/kg。

另外,通过 2003 年冬季的现场调查发现位于 F 站东北方向的 G 站沉积物中磷化氢的含量更高,其最大浓度值达到 970.39 ng/kg(表 1)。虽然不同调查航次沉积物样品分层有差别,但综合分析检测结果可以看出,沉积物中磷化氢的含量最高值通常出现在污染较重、靠近岸边河口附近的区域。

2001 年俞志明等^[10]对胶州湾东北部典型养殖区沉积物中基质结合态磷化氢进行了调查,在我国首次报道了海洋沉积物中基质结合态磷化氢(表 1)。为了进一步考察不同海域沉积物中磷化氢的含量和分布情况,在以往调查研究的基础上,本次调查站位涉及胶州湾不同的海域(图 1)。除了湾中心的 D 站、下层和靠近湾口的 B 站沉积物中磷化氢为未检出外,其它站位包括湾外的 A 站均检测出了 ng/kg(干重)级的基质结合态磷化氢。本次调查中位于湾中心、湾口和湾外 A ~ E 站上层(6 ~ 8 cm)沉积物中基质结合态磷化氢的含量与德国 Hamburg 港表层(0 ~ 10 cm)沉积物中磷化氢含量相当,但是明显低于胶州湾典型养殖区表层(0 ~ 4 cm)沉积物中所检测的结果^[10];相反靠近海泊河口的 F 站沉积物中磷化氢含量明显高于其它站位及德国 Hamburg 港^[8,13]沉积物中磷化氢含量,与胶州湾典型养殖区含量相当(如表 1 所示)。通过比较可看出,在受污染严重的养殖区、河口区域沉积物中磷化氢含量一般较高。

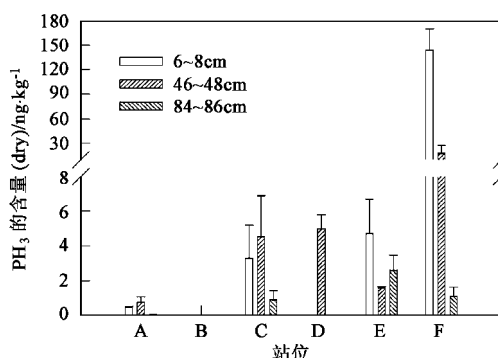


图 2 磷化氢在胶州湾沉积物中的分布

Fig. 2 Phosphine distribution in sediments of Jiaozhou Bay

2.2 沉积环境对磷化氢含量分布的影响

磷化氢是一种强还原性的气体,在通常的光照和空气中不稳定,可以被氧化为其它形态的磷化合物。而沉积物中的磷化氢主要有 2 种存在形式,1 种

表 1 沉积物中基质结合态磷化氢含量
Table 1 Concentration of matrix-bound phosphine in sediments

采样点	采样日期	采样深度/ cm	基质结合态 PH ₃ 浓度/ ng·L ⁻¹	参考文献
胶州湾典型养殖区	2001-12-23	0 ~ 4	124.62 ~ 591.19 (dry)	[10]
		10 ~ 20	191.76 ~ 545.45 (dry)	
			721.28 ± 152.88 (dry)	
		0 ~ 4	337.56 ± 71.54 (wet)	
胶州湾李村河口 G 站	2003-11-09	16 ~ 20	970.39 ± 642.62 (dry)	本次调查
			420.37 ± 278.38 (wet)	
		32 ~ 36	9.32 ± 2.78 (dry)	
			5.94 ± 1.77 (wet)	
德国 Hamburg 港	1991-08-12 ~ 1991-10-12	0 ~ 10	0.2 ~ 56.6 (wet)	[8]
德国 Hamburg 港	1992-08-05 ~ 1992-09-09	0 ~ 2	4 ~ 6.5 nmol/ L wet	[13]
		2 ~ 5	3.0 ~ 24.3 nmol/ L wet	

是以自由态形式存在于沉积物间隙中,另外 1 种是以吸附或与某种基团结合形式存在于沉积物中,通常称之为基质结合态磷化氢,这也是沉积物中磷化氢的主要存在形式.研究表明,沉积物中的磷化氢主要来源于有机磷的厌氧生物还原过程^[14].鉴于磷化氢的特性,其在沉积物中的存在也必然受着诸多因素的影响,沉积物的组成特性、沉积环境等因素都可能对其含量产生一定的影响,所以沉积物中磷化氢的含量分布应该是各种环境因素综合作用的结果.

在分析检测沉积物中磷化氢含量的同时,还对沉积物氧化还原电位、有机磷含量及沉积物中值粒径等进行了检测,调查结果如图 3 所示.由图 3 可以看出,靠近河口区域的 F 站有机磷含量明显高于其它站位,F 站各层沉积物中的有机磷含量分别为

128.03、162.78 和 76.62 mg/kg,其余各站含量相当.

对于沉积物中磷化氢的存在和来源,目前普遍认为与沉积环境中有机磷含量和沉积环境的厌氧性关系最为密切.本次调查 6 个站位分布于胶州湾湾外、湾口、湾中心以及近岸的河口区域.其中 F 站位于海泊河河口附近,海泊河河水污染非常严重,上游有大量的生活废水、工业污水通过这些河流排入海中.F 站的特殊地理位置导致了其沉积物中有机磷含量较高(图 3),与此对应,本次调查沉积物中磷化氢含量的最高值也出现在 F 站,这可能与该处有机磷含量较高有关.相关分析表明(表 2),在上层(6 ~ 8 cm)沉积物中磷化氢含量与有机磷含量有一定线性相关性,中层(46 ~ 48 cm)沉积物中二者之间具有较好的线性相关性($R^2 = 0.7257$),而下层(84 ~ 86 cm)沉积物中二者相关性不明显.以往调查研究显示,在胶州湾内近岸典型养殖区底层(20 ~ 30 cm)沉积物中,基质结合态磷化氢含量与有机磷含量也有类似的线性相关关系,其 R^2 达 0.828 1^[10],这与本次调查所检测的中层(46 ~ 48 cm)比较接近,进一步证明了沉积物中磷化氢的含量与有机磷有较好的相关性.但因为磷化氢的特性,其在沉积物中的存在、含量分布往往是沉积环境中诸多因素共同作用的结果.而沉积物中有机磷的含量只是影响磷化氢的一个重要因素,而非唯一因素.以 F 站为例,其中层有机磷浓度高于表层,但是磷化氢的高值却出现在表层,这可能主要是因为该处沉积物中磷化氢的浓度还受到氧化还原电位等因素的影响.

由于磷化氢的性质决定了其适宜在还原环境中存在,较多的研究者认为沉积物中磷化氢的来源是由某些厌氧细菌分解有机磷化合物而产生^[14,15].通

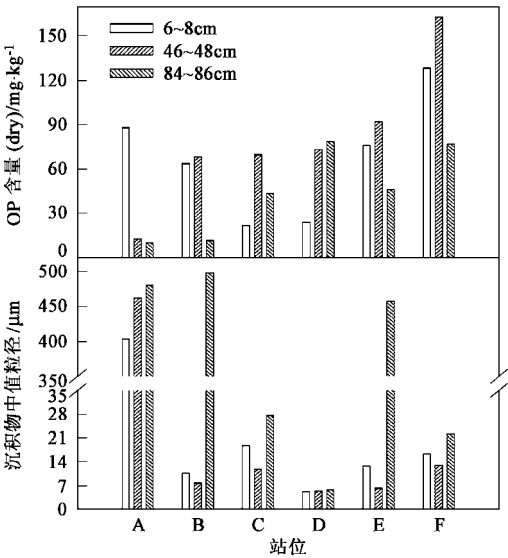


图 3 沉积物中有机磷含量及沉积物中值粒径大小
Fig.3 Concentration of organic phosphorus in sediments and the median particle diameter of the sediments

过对沉积物氧化还原电位与磷化氢含量的相关分析表明,在上层、中层沉积物中,磷化氢的含量与沉积物氧化还原电位有一定的线性相关关系(表2)。F站位于青岛市海泊河口附近,由于受到人类活动的影响,该河流上游有较多的工业、生活污水排放,导致沉积物的非自然沉积,致使F站上层沉积物氧化还原电位在各站位中最低,达到-296 mV,相对应的该站沉积物中磷化氢的含量也明显高于其它站位。其原因除了该层有机磷含量高的缘故外,氧化还原电位较低也应该是其磷化氢含量较高的一个重要因素。

表2 沉积物不同分层中磷化氢与有机磷、氧化还原电位相关分析 R^2 值

Table 2 The correlation analysis (R^2 value) between phosphine and organic phosphorus and redox potential in sediments with different layers

与磷化氢相关分析	上层 (6~8cm)	中层 (46~48cm)	下层 (84~86cm)
的参数			
有机磷	0.5524	0.7257	0.0613
氧化还原电位	0.5558	0.4616	0.0062

另外,通过对沉积物成分分析发现,本次调查位于湾外的A站及B、E 2个站位下层沉积物为砂质,中值粒径较大,其余站位各层沉积物多为软泥,中值粒径相对较小。A站沉积物中磷化氢含量很低且下层未检出,B站沉积物中未能检出磷化氢。从沉积物中值粒径来看这2个站位沉积物多为砂质,不利于磷化氢结合在沉积物上,可能是导致该海域沉积物中磷化氢含量较低的重要因素。

3 结论

本次调查结果显示,基质结合态磷化氢是胶州湾沉积物中1种广泛存在的磷化合物,磷化氢在沉积物中的含量分布主要受沉积物中有机磷含量、氧化还原电位及沉积物的组成等多种因素共同的影响。通常近岸区域沉积物中磷化氢含量高于远岸区域,湾内海域高于湾外海域,而养殖区、河口等受人类活动影响较大、污染较重的区域沉积物中磷化氢含量明显高于其它地点。本研究表明:沉积物中有机磷含量越高,沉积物氧化还原电位越低,沉积物粒径越小越有利于磷化氢的存在。上述结果为胶州湾磷的生物地球化学循环和补充机制提出了新的思考,不同环境条件下磷化氢与其他形态磷化合物的相转化机制及其转化通量正在进一步的研究探讨中。

致谢:感谢本单位曹西华和李玉在样品采集过程中的全力协助,感谢宋金明研究员提供氧化还原电位数据,也感谢南京大学王晓蓉教授和耿金菊、王强同学在样品分析测试过程中给予的大力帮助。

参考文献:

[1] 林荣根,吴景阳.黄河口沉积物对磷酸盐的吸附与释放[J].海洋学报,1994,16(4):83~90.

[2] Carignan P. Vaithiyanathan Phosphorus availability in the Parana floodplain lakes (Argentina):Influence of pH and phosphate buffering by fluvial sediments[J]. Limnol. Oceanogr. , 1999,44(6):1540~1548.

[3] Devai I, Felföldy L, Wittner I, Plosz S. Detection of phosphine: new aspects of the phosphorus cycle in the hydrosphere [J]. Nature, 1988, 333:343~345.

[4] Eismann F, Glindemann D, Bergmann A, Kusch P. Soils as sources and sink of phosphine[J]. The atmosphere, 1997,35(3):523~533.

[5] Han Shen-hui, Zhuang Ya-hui, Liu Ji-rang, Glindemann D. Phosphorous cycling through phosphine in paddy fields[J]. The Science of the Total Environment, 2000, 258:195~203.

[6] Glindemann D, Edwards M, Kusch P. Phosphine gas in the upper troposphere [J]. Atmospheric Environment, 2003, 37:2429~2433.

[7] Niu Xiao-jun, Geng Jin-ju, et al. Temporal and spatial distributions of phosphine in Taihu Lake, China[J]. Science of the Total Environment, 2004, 323:169~178.

[8] Gassmann G, Schorn F. Phosphine from harbor surface sediment[J]. Naturwissenschaften, 1993, 80:78~80.

[9] Shen Zh-liang, Historical changes in nutrient structure and its influences on phytoplankton composition in Jiaozhou bay[J]. Estuarine, Coastal and Shelf Science, 2001, 52:211~224.

[10] Yu Zh-ming, Song Xi-ran. Matrix-bound phosphine: A new form of phosphorus found in sediment of Jiaozhou Bay[J]. Chinese Science Bulletin, 2003, 48(1):31~35

[11] Glindemann D, Bergmann A. Spontaneous emission of phosphine from animal slurry treatment processing [J]. Zbl. Hyg, 1995, 198:49~56

[12] Aspila K I, Agegian H, Chau A S Y. A semi-automated method for the determination of inorganic, organic and total phosphate in sediments[J]. Analyst, 1976, 101:187~197.

[13] Gassmann G. Phosphine in the fluvial and marine hydrosphere [J]. Marine Chemistry, 1994, 45:197~205.

[14] Cao Hai-feng, Liu Ji-rang, et al. Emission sources of atmospheric phosphine and simulation of phosphine formation[J]. Science in China (Series), 2000, 43(2):162~168.

[15] Han Shen-hui, Zhuang Ya-hui, et al. Phosphine and methane generation by the addition of organic compounds containing carbon-phosphorus bonds into incubated soil [J]. The atmosphere, 2002, 49:651~657.