

# 环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第38卷 第8期

Vol.38 No.8

2017

中国科学院生态环境研究中心 主办  
科学出版社 出版



目次

|                                                            |                                                                         |
|------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------|
| 用于滤膜称重的饱和氯化镁溶液恒湿系统搭建与评估 .....                              | 李晓晓, 张强, 邓建国, 蒋靖坤, 郝吉明 (3095)                                           |
| 钢铁工业排放颗粒物中碳组分的特征 .....                                     | 张进生, 吴建会, 马威, 冯银厂 (3102)                                                |
| 常州市大气 PM <sub>2.5</sub> 中 PAHs 污染特征及来源解析 .....             | 顾爱军, 刘佳澍, 罗世鹏, 毕承路, 苏亚兰, 叶招莲, 盖鑫磊 (3110)                                |
| 兰州河谷盆地大气多环芳烃干沉降通量及来源 .....                                 | 尉媛丽, 刘攀亮, 于周锁, 高宏, 毛潇萱, 马建民, 黄韬 (3120)                                  |
| 株洲市大气降尘中元素特征及来源分析 .....                                    | 王世豪, 张凯, 柴发合, 钟学才, 周广柱, 杨晴, 柯馨妹 (3130)                                  |
| 传统北京烤鸭烤制过程中大气污染物的排放特征 .....                                | 徐敏, 何万清, 聂磊, 韩力慧, 潘涛, 石爱军 (3139)                                        |
| 基于车载测试的重型柴油车尾气典型烷烃排放特征 .....                               | 史纯珍, 郝雪薇, 申现宝, 曹鑫悦, 张伟, 吴辉, 姚志良 (3146)                                  |
| 基于 wavelet-SVM 的 PM <sub>10</sub> 浓度时序数据预测 .....           | 王平, 张红, 秦作栋, 姚清晨, 耿红 (3153)                                             |
| 广州港船舶停泊工况排放因子实测及排放量初步估算 .....                              | 黄学良, 张洲, 杨威强, 李晟, 朱明, 方华, 何俊杰, 陈俊文, 万承浩, 张艳利, 刘国光, 黄祖照, 王宇骏, 王新明 (3162) |
| 沙尘天气对生物气溶胶中总微生物浓度及粒径分布的影响 .....                            | 李鸿涛, 祁建华, 董立杰, 高冬梅 (3169)                                               |
| 典型生活垃圾处理设施恶臭排放特征及污染评价 .....                                | 芦会杰 (3178)                                                              |
| 杭州地区城区降雪中全氟化合物的污染特征 .....                                  | 张明, 唐访良, 俞雅雲, 徐建芬, 陈金汉, 余波, 周姗, 张伟 (3185)                               |
| 黄浦江流域典型污水中不同粒径胶体的三维荧光光谱特征 .....                            | 聂明华, 晏彩霞, 杨毅, 周俊良, 刘敏 (3192)                                            |
| 漓江地表水体有机碳来源 .....                                          | 赵海娟, 肖琼, 吴夏, 刘凡, 苗迎, 蒋勇军 (3200)                                         |
| 夏季热分层效应对典型岩溶水库水化学及溶解无机碳的影响 .....                           | 吴飞红, 蒲俊兵, 李建鸿, 张陶, 李丽, 黄思宇 (3209)                                       |
| 城市不同功能区地表水重金属污染特性比较: 以宁波为例 .....                           | 徐美娟, 童桂华, 孙丹, 李建新, 虞效益 (3218)                                           |
| 地下水主要组分水化学异常识别方法对比: 以柳江盆地为例 .....                          | 张小文, 何江涛, 彭聪, 张昌延, 倪泽华 (3225)                                           |
| 人为扰动背景下城郊溪流底质磷的生物-非生物吸收潜力分析 .....                          | 李如忠, 叶舟, 高苏蒂, 郑悦 (3235)                                                 |
| 长江口低氧区沉积物中磷的形态及其环境意义 .....                                 | 刘军, 臧家业, 冉祥滨, 赵晨英, 刘季花, 王小静 (3243)                                      |
| 三峡库区小流域不同土地利用类型“土壤-水体”氮磷含量特征及其相互关系 .....                   | 陈成龙, 高明, 木志坚, 倪九派, 祁乐 (3254)                                            |
| 黄土高原降雨驱动下流域碳输移特征及其碳流失评估: 以羊圈沟坝系流域为例 .....                  | 鄂馨卉, 汪亚峰, 高扬, 陈利顶, 陈世博, 陈维梁 (3264)                                      |
| 新型溴代苯酚类消毒副产物的氯化降解机制 .....                                  | 李欢, 李正魁, 李爱民, 周庆, 王莹, 潘咏 (3273)                                         |
| 藻形态及混凝剂组成对混凝-超滤过程的影响 .....                                 | 张大为, 徐慧, 王希, 门彬, 王东升, 段晋明 (3281)                                        |
| 汝溪河浮游硅藻功能群特征及其与环境因子相关性分析 .....                             | 向蓉, 李巧玉, 喻焱, 张洪波, 董聪聪, 施军琼, 吴忠兴 (3290)                                  |
| 石岩水库叶绿素 a 时空分布及其影响因子分析 .....                               | 宋云龙, 张金松, 郭小雅, 朱佳, 王丽, 陶益, 张丽 (3302)                                    |
| 不同湿地模型中根系微生物的多样性 .....                                     | 王林, 李冰, 余家辉, 朱加宾, 朱健 (3312)                                             |
| 北海湖微生物群落结构随季节变化特征 .....                                    | 张雅洁, 李珂, 朱浩然, 张洪勋 (3319)                                                |
| 基于高通量测序的流化床生物滤器细菌群落结构分析 .....                              | 张海耿, 宋红桥, 顾川川, 单建军, 张宇雷, 倪琦 (3330)                                      |
| 高效反硝化菌和包埋填料性能及微生物群落分析 .....                                | 孟婷, 杨宏 (3339)                                                           |
| 基于城市污水资源化的微藻筛选与污水预处理 .....                                 | 韩松芳, 金文标, 涂仁杰, 陈洪一 (3347)                                               |
| 生物膜贴壁培养小球藻净化猪粪沼液废水的效果 .....                                | 王愿珠, 程鹏飞, 刘德富, 刘天中 (3354)                                               |
| 微气泡臭氧催化氧化-生化耦合工艺深度处理煤化工废水 .....                            | 刘春, 周洪政, 张静, 陈晓轩, 张磊, 郭延凯 (3362)                                        |
| pH 冲击对海洋厌氧氨氧化菌处理含海水污水脱氮效能的影响 .....                         | 于德爽, 周同, 李津, 王晓霞, 吴国栋, 王骁静 (3369)                                       |
| 酒精废水部分亚硝化-厌氧氨氧化脱氮的可行性 .....                                | 周正, 林兴, 王凡, 顾澄伟, 沈婧, 袁砚, 金润 (3377)                                      |
| 模拟废水中钼的微生物回收及其对亚甲基蓝的催化特性 .....                             | 康乃馨, 朱能武, 郭雯颖, 何志心 (3385)                                               |
| 采用颜色空间表征 ANAMMOX 启动与冲击过程 .....                             | 王利君, 李志华, 韩冬, 张天宇, 杨成建 (3393)                                           |
| CSTR 和 MBR 反应器的短程硝化快速启动 .....                              | 张婷, 吴鹏, 沈耀良, 闫刚, 徐乐中, Samwine Thomas (3399)                             |
| 硫酸盐还原氨氧化体系中基质转化途径 .....                                    | 完颜德卿, 黄勇, 毕贞, 刘忻, 姚鹏程, 张文静 (3406)                                       |
| 不同 TOC/NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -N 对厌氧氨氧化脱氮效能的影响 ..... | 王凡, 刘凯, 林兴, 周正, 李祥, 黄勇 (3415)                                           |
| 盐度对 EGSB 反应器的运行及厌氧颗粒污泥的影响 .....                            | 谭潇, 黄靛, 杨平, 涂奔州 (3422)                                                  |
| CANON 颗粒污泥工艺的启动与负荷提高策略 .....                               | 孙延芳, 韩晓宇, 张树军, 李星, 曹相生 (3429)                                           |
| 胞外聚合物对活性污泥吸附去除全氟辛酸磺酸 (PFOS) 的影响 .....                      | 刘鑫彤, 尹华, 彭辉, 李浩榕, 杨萍萍, 曹雅娟 (3435)                                       |
| 不同施肥方式下紫色土 N <sub>2</sub> O 与 NO <sub>x</sub> 的排放特征 .....  | 胡磊, 刘韵, 朱波 (3442)                                                       |
| 地膜覆盖对蔬菜地甲烷排放的影响 .....                                      | 张凯莉, 郝庆菊, 冯迪, 石将来, 石孝均, 江长胜 (3451)                                      |
| 模拟的增温增雨对内蒙古温带草原土壤氨氧化微生物的影响 .....                           | 张翠景, 沈菊培, 孙翼飞, 王军涛, 杨中领, 韩红艳, 张丽梅, 万师强, 贺正 (3463)                       |
| 长期施肥酸性旱地土壤硝化活性及自养硝化微生物特征 .....                             | 徐白璐, 钟文辉, 黄欠如, 秦红益, 邓欢, 韩成 (3473)                                       |
| 施加碳酸钙对酸性土壤微生物氮循环的影响 .....                                  | 郭安宁, 段桂兰, 赵中秋, 唐仲, 王杨扬, 王伯勋 (3483)                                      |
| 水稻不同生育期根际与非根际土壤胞外酶对施氮的响应 .....                             | 魏亮, 汤珍珠, 祝贞科, 蔡观, 葛体达, 王久荣, 吴金水 (3489)                                  |
| 凋落物呼吸温度敏感性的变化特征及其影响因素 .....                                | 张彦军 (3497)                                                              |
| 西北干旱区农田土壤磁性特征及其环境意义 .....                                  | 王新, 夏敦胜, 王博, 陈红, 刘浩 (3507)                                              |
| 小麦秸秆驱动菱铁矿热解制备磁性生物炭及其吸附 Cd <sup>2+</sup> 活性 .....           | 张如玉, 刘海波, 邹雪华, 庆承松, 李梦雪, 陈冬, 陈天虎 (3519)                                 |
| 交通污染暴露对 DNA 甲基化的影响 .....                                   | 汪婷, 丁锐, 黄丹妮, 祝子逸, 章军, 叶怀庄, 徐迎春, 金永堂 (3529)                              |
| 外接菌种对污泥堆肥效能及堆体细菌群落的影响 .....                                | 杨萍萍, 尹华, 彭辉, 唐少宇, 卢妙, 刘皓 (3536)                                         |
| 中国电动自行车动力铅酸蓄电池生命周期评价 .....                                 | 刘巍, 田金平, 陈吕军 (3544)                                                     |
| 《环境科学》征稿简则 (3280) 《环境科学》征订启事 (3301) 信息 (3353, 3472, 3535)  |                                                                         |

# 长江口低氧区沉积物中磷的形态及其环境意义

刘军<sup>1,2,3</sup>, 臧家业<sup>1\*</sup>, 冉祥滨<sup>1,3</sup>, 赵晨英<sup>1</sup>, 刘季花<sup>2,3</sup>, 王小静<sup>2</sup>

(1. 国家海洋局第一海洋研究所海洋生态研究中心, 青岛 266061; 2. 国家海洋局第一海洋研究所海洋沉积与环境地质国家海洋局重点实验室, 青岛 266061; 3. 青岛海洋科学与技术国家实验室, 海洋地质过程与环境功能实验室, 青岛 266237)

**摘要:** 磷是长江口外邻近海域潜在的限制性营养元素, 沉积物中磷的转化与保存对于指示区域环境变化和物质循环具有重要的作用. 通过对长江口外低氧区和非低氧区柱状沉积物中磷和氧化还原敏感参数的分析, 探讨了沉积物中磷的形态、分布及其环境意义. 研究表明, Detr-P 是沉积物中磷主要的赋存形态; 其次是 Org-P、Fe-P 和 Auth-P, Exch-P 对总磷的贡献 < 5%; 磷的含量与分布受陆源输入和早期成岩作用的影响; 活性磷组分在沉积-保存过程中发生了明显的形态转化, Auth-P 主要来源于 Fe-P 和 Org-P 的转化. 长江口低氧区沉积物中磷的保存与陆源输入和水体环境变化密切相关, 磷的形态能够较好地反映区域环境变化. 低氧区与非低氧区沉积物中活性磷的分布具有一定的差异性, 突出表现在低氧区沉积物具有更高的 C/P 值. 研究区域内 DRP 的释放通量为  $0.90 \sim 1.13 \mu\text{mol} \cdot (\text{cm}^2 \cdot \text{a})^{-1}$ ; 磷的埋藏效率高于 70%, 其中 Detr-P 的埋藏效率约为 100%, Fe-P 和 Org-P 分别为 38% 和 26%. Auth-P 是活性磷最主要的埋藏形态, 大约 51% 的 Auth-P 来源于 Fe-P 和 Org-P 的转化. 长江口低氧区磷的埋藏效率低于东海内陆架海域, 低氧现象降低了磷的埋藏效率, 并可能对富营养化等生态环境问题产生深远影响. 陆源输入的变异显著影响长江口沉积物中磷的组成, 流域磷的输入与河口初级生产和低氧等一起深刻影响着长江口磷的循环模式.

**关键词:** 磷形态; 低氧; 富营养化; 沉积物; 长江口

中图分类号: X55 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2017)08-3243-11 DOI: 10.13227/j.hjxx.201701140

## Sedimentary Phosphorus Speciation in the Coastal Hypoxic Area of Changjiang Estuary and Its Environmental Significance

LIU Jun<sup>1,2,3</sup>, ZANG Jia-ye<sup>1\*</sup>, RAN Xiang-bin<sup>1,3</sup>, ZHAO Chen-ying<sup>1</sup>, LIU Ji-hua<sup>2,3</sup>, WANG Xiao-jing<sup>2</sup>

(1. Research Center for Marine Ecology, First Institute of Oceanography, State Oceanic Administration, Qingdao 266061, China; 2. Key Laboratory of Marine Sedimentology and Environmental Geology, First Institute of Oceanography, State Oceanic Administration, Qingdao 266061, China; 3. Laboratory for Marine Geology, Qingdao National Laboratory for Marine Science and Technology, Qingdao 266237, China)

**Abstract:** Phosphorus (P) is a potential limiting nutrient in Changjiang Estuary. Sedimentary P preservation and regeneration play an important role in indicating regional environmental changes and buffering P limitation in the water column. A series of coring experiments was implemented in the hypoxic area of Changjiang Estuary to explore sedimentary P speciation and distribution and their environmental significance. The results showed that the contents and distributions of P in the cores were largely influenced by terrestrial loading, and Detr-P was the dominant P form in the sediments, followed by Org-P, Fe-P, and Auth-P, whereas Exch-P was the minor phase of Tot-P (< 5%). Auth-P was predominantly yielded by Org-P and Fe-P transformations. P preservation in Changjiang Estuary was significantly related to terrestrial inputs and environmental changes in the water column. P speciation in cores tracked the regional environmental changes effectively. Distribution of reactive P in the hypoxic area was significantly different from that in the oxic area, with fairly high C/P ratios. The benthic diffusive flux of DRP in the study area ranged from  $0.90$  to  $1.13 \mu\text{mol} \cdot (\text{cm}^2 \cdot \text{a})^{-1}$ . Tot-P burial efficiency (PBE) was higher than 70% and the PBE for Detr-P was nearly 100%, whereas the PBEs for Fe-P and Org-P were 38% and 26%, respectively. Auth-P was the dominant fraction of reactive P preserved in the sediments, and about 51% of Auth-P originated from Fe-P and Org-P transformations. The PBE in the hypoxia area of Changjiang Estuary was fairly lower than that in the continental shelf of the East China Sea. Hypoxia leads to a decrease in the PBE, which would have long-term influence on ecological environmental problems, especially eutrophication. Changes in terrestrial inputs played a key role in P composition in the sediments; the P loads of Changjiang River coupled with primary production and hypoxia greatly affected the P cycling in the Estuary.

**Key words:** phosphorus speciation; hypoxia; eutrophication; sediment; Changjiang Estuary

收稿日期: 2017-01-17; 修订日期: 2017-03-02

基金项目: 中央级公益性科研院所基本科研业务费专项 (GY0216Q03); 国家自然科学基金项目 (41376093); 国家自然科学基金委员会-山东省人民政府海洋科学研究中心联合资助项目 (U1606401)

作者简介: 刘军 (1985 ~), 男, 博士, 主要研究方向为海洋生物地球化学, E-mail: liu009@fio.org.cn

\* 通信作者, E-mail: zjy@fio.org.cn

富营养化是全球性的环境问题<sup>[1,2]</sup>；近岸富营养化加剧的水体低氧现象是近几十年来海洋科学研究的重点和热点<sup>[2~4]</sup>。低氧显著地影响了海洋生物地球化学过程,突出表现在改变区域生源要素循环过程及生态系统的功能<sup>[3~5]</sup>,并诱发一系列的生态环境问题<sup>[3~6]</sup>。

磷(P)是海洋环境中限制性的营养元素<sup>[7~9]</sup>,对海洋初级生产的作用关键。水体中溶解态磷酸盐的浓度由外源输入和来自沉积物释放的内源供给所共同维持,在大多数海洋系统中内源释放的磷是水体磷的主要来源<sup>[10,11]</sup>。底层水体溶解氧水平往往是控制沉积物-水界面磷循环的关键因素,特别是在低溶解氧环境中沉积物中的磷更容易被活化,释放到水体<sup>[7,12~14]</sup>。可见,低氧环境对沉积物氧化还原性质的影响往往会改变海洋磷的循环模式,加剧上层水体富营养化趋势,继而为低氧的维持和强化提供物质基础<sup>[3,4,15]</sup>。

长江口外低氧区是迄今发现的世界上最大的近岸低氧区之一<sup>[16~18]</sup>,也是中国近海富营养化和赤潮频发的陆架边缘海之一<sup>[5,19,20]</sup>,在区域物质循环中发挥着重要的作用。受长江淡水输入的影响,在长江口近岸水域氮(N)磷的不均衡的结构变化( $N/P \gg 16$ )和磷限制一直是影响该海域初级生产的主要因素<sup>[8,20]</sup>。低氧水体的存在,可能通过对磷循环的影响而进一步影响上层水体营养盐的结构,并可能强化低氧的强度,但类似的研究并不多见;因此对于低氧水域磷循环过程的研究具有特殊的环境意义,特别是在大河口陆架区陆源营养盐输入持续增加以及营养盐结构急剧变化的当前尤为必要。本研究通过分析长江口外低氧区和非低氧区沉积物柱状

样中磷的赋存形态,并结合陆源输入和区域水环境变化,探讨了河口低氧区磷的转化、保存和埋藏特点以及沉积物中磷对环境变化的指示意义,通过丰富低氧区磷的生物地球化学循环的研究,以期在近海环境演化研究提供科学基础。

## 1 材料与方法

### 1.1 样品采集

于2015年6月下旬在长江口外低氧区及其外围采集了两个柱状沉积物样品(图1),采样站位信息见表1。水体温度( $T$ )、盐度( $S$ )和溶解氧( $DO$ )采用温盐深仪(Seabird 911 CTD Plus, America)现场观察。沉积物使用箱式采泥器采集,上覆水使用聚醚砜针头过滤器采集,用于溶解态磷酸盐(DRP,分析前 $-20^{\circ}\text{C}$ 保存)的分析。之后使用PVC管(酸洗处理,内径8 cm)垂直插入箱式采泥器中采集柱状沉积物。各站位取两根沉积物,并在充氮气的手套箱内现场分割,间隔为1~3 cm。分割后的沉积物一部分转移到75 mL的聚乙烯离心管中,密封后取出放入离心机内离心20 min(转速为 $4\,000\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ ),然后立即放回手套箱内,之后用聚醚砜针头过滤器收集间隙水,用于DRP的分析(分析前 $-20^{\circ}\text{C}$ 保存);另一部分沉积物置于密封袋内抽真空后低温( $4^{\circ}\text{C}$ )保存,用于沉积物中的磷形态和总元素含量的分析。另在DH3-2站位取沉积物柱状样的平行样,按1~3 cm的间隔分样;一部分用已称重的不锈钢环刀( $50\text{ cm}^3$ )装满并压实,用于沉积物密度和含水率的分析;另一部分沉积物样品 $-20^{\circ}\text{C}$ 冷冻保存,用于沉积物中放射性核素铅( $^{210}\text{Pb}$ )、有机碳和碳稳定同位素( $\delta^{13}\text{C}$ )的分析。

表1 研究区域采样站位及基本观测信息<sup>1)</sup>

Table 1 Sediment sampling sites and characteristics for this study

| 采样站位  | 经度(E)/(°) | 纬度(N)/(°) | 水深/m | 温度/°C | 盐度   | DO/ $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ | 沉积速率/ $\text{cm}\cdot\text{a}^{-1}$ |
|-------|-----------|-----------|------|-------|------|---------------------------------------|-------------------------------------|
| DH3-2 | 123.0     | 30.0      | 52   | 19.1  | 33.8 | 97                                    | 0.60                                |
| DH3-3 | 123.5     | 30.0      | 69   | 19.9  | 34.0 | 106                                   | 0.53 <sup>[21]</sup>                |

1) 温度、盐度和DO为底层水数据

### 1.2 分析方法

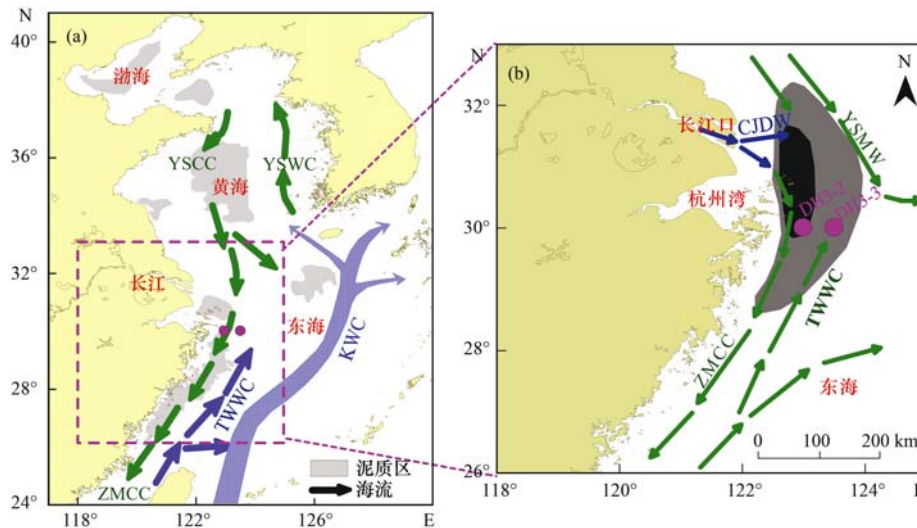
#### 1.2.1 $^{210}\text{Pb}$ 和沉积速率

冷冻干燥后的沉积物样品研磨过200目筛,充分混合后,用伽玛谱仪(Canberra Be3830)测定总的 $^{210}\text{Pb}$ 的活度,再通过测定 $^{214}\text{Pb}$ 和 $^{214}\text{Bi}$ ,最终得到 $^{226}\text{Ra}$ 的活度,最后过剩 $^{210}\text{Pb}$ 的活度由总的 $^{210}\text{Pb}$ 活度减去 $^{226}\text{Ra}$ 得到<sup>[23]</sup>。根据过剩 $^{210}\text{Pb}$ 活度随深度增加呈现指

数式衰减的趋势,采用恒定沉积速率模型(CRS)估算沉积速率。沉积物的堆积速率 $[\text{MAR}, \text{g}\cdot(\text{cm}^2\cdot\text{a})^{-1}]$ 为沉积速率和沉积物密度的乘积。

#### 1.2.2 总碳、有机碳及其稳定同位素

总碳(TC)和总有机碳(TOC)样品用元素分析仪(EURO, EA 3000, Germany)测定。取0.5 g冷冻干燥后的沉积物样品,加入5 mL的HCl溶液(1



泥质区和流系分布重绘自文献[22,23];低氧区(灰色覆盖区域)和低氧核心区(黑色覆盖区域)重绘自文献[16];KWC:黑潮支流;YSCC:黄海沿岸流;YSMW:黄海混合水;YSWC:黄海暖流;ZMCC:浙闽沿岸流;CJDW:长江冲淡水

图1 长江口外沉积物采样站位与流系分布示意

Fig. 1 Sampling stations and circulation systems in the area adjacent to Changjiang Estuary

$\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) 浸泡 12 h, 再加入新的 HCl 溶液直至不再有气泡冒出, 后离心去掉酸液, Milli-Q 水清洗数遍至中性, 低温烘干至恒重后再称重; 再取 15 mg 左右酸处理后的样品用于测定沉积物中 TOC<sup>[24]</sup>. 另取 10 mg 左右上述未经酸化的沉积物样品直接上机分析测样, 得到 TC 的含量. 无机碳(TIC 以碳酸盐为主)为 TC 与 TOC 的差值<sup>[25]</sup>. TC 和 TOC 分析的相对标准偏差小于 10%. 使用元素分析仪-连续流同位素比值质谱联用仪(Vario Micro Cube-IsoPrime 100, Elementar, Germany)进行有机碳稳定碳同位素分析, 样品预处理同 TOC. 稳定碳同位素值用 V-PDB 标准物质(Vienna Pee Dee Belemnite)校正,  $\delta^{13}\text{C}$  样品重复测量偏差为  $\pm 0.1\text{‰}$ <sup>[23]</sup>. 有机碳陆源输入贡献( $W_L, \%$ )通过端元模型计算得到<sup>[26]</sup>:

$$W_T = (\delta^{13}\text{C} - \delta^{13}\text{C}_M) / (\delta^{13}\text{C}_T - \delta^{13}\text{C}_M)$$

其中,  $\delta^{13}\text{C}_M$  ( $-19.5\text{‰}$ ) 和  $\delta^{13}\text{C}_T$  ( $-27\text{‰}$ ) 分别为海源和陆源有机碳的  $\delta^{13}\text{C}$  值<sup>[26]</sup>.

### 1.2.3 总元素含量分析

准确称取 0.1 g 研磨处理后的样品, 置于聚四氟乙烯消化管内, 加入 2.5 mL 40% HF (Sigma-Aldrich Co. LLC) 和 2.5 mL  $\text{HClO}_4\text{-HNO}_3$  (1:1) (Sigma-Aldrich Co. LLC), 晃动几次使试样与消化试剂均匀混合, 密封后  $90^\circ\text{C}$  恒温消解 12 h, 之后于加热板上  $190^\circ\text{C}$  蒸发浓缩, 待蒸发至近干白烟消失后, 溶解于  $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{HNO}_3$  中<sup>[27,28]</sup>, 后采用 ICP-MS (Agilent, 7500a, America) 测定 Al、Ca、Cd 和 Mo 等氧化还原敏感元素, 其分析误差均  $<5\%$ .

### 1.2.4 磷形态分析

取 0.2 g 湿沉积物用于磷的赋存形态分析. 磷的赋存形态分析采用改进后的 SEDEX 方法进行<sup>[24]</sup>, 依次将颗粒态磷划分为可交换态磷(Exch-P)、铁结合态磷(Fe-P)、自生磷灰石磷(Auth-P)、碎屑磷(Detr-P)和有机磷(Org-P)这 5 个形态, 颗粒态总磷(Tot-P)为各形态磷之和, Exch-P、Fe-P、Auth-P 与 Org-P 之和为活性磷(Reac-P). 同时进行空白样、平行样和标准物质的提取, 确保分析结果的准确性; 标准物质为中国近海沉积物标准(GBW 07314); 对沉积物标准品进行重复测量( $N=7$ )的结果显示, Exch-P、Fe-P、Auth-P、Detr-P 和 Org-P 的相对标准偏差(RSD)分别为 9.2%、5.9%、2.4%、0.6% 和 6.6%, Tot-P 的平均值为  $(19.13 \pm 0.16) \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$ , 与沉积物标准值  $[(20.85 \pm 1.97) \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}]$  无显著性差异( $P < 0.01$ ).

提取后所得到的活性磷酸盐和上覆水、间隙水中 DRP 利用营养盐自动分析仪(SEAL, QuAAtro, Germany)测定, 其检出限为  $0.024 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 相对标准偏差  $<0.3\%$ . 另外, Fe-P 提取后的溶液分两份, 有一份经纯硝酸酸化后采用火焰原子吸收分光光度计(Varian, AA140/240, America)测铁, 多次测定的相对标准偏差  $<10\%$ ; 此过程中所分析的铁记为  $\text{Fe}_{\text{CDB}}$ , 为可还原的非晶形或弱非晶形氧化物或氢氧化物<sup>[28,29]</sup>.

### 1.2.5 底界面磷的释放和沉积过程

DRP 在沉积物-水界面的释放通量根据以下公

式计算<sup>[30]</sup>:

$$J_F = -\varphi \times D_s (\partial c / \partial z) \quad (1)$$

$$D_s = D_{sw} / [1 - \ln(\varphi^2)] \quad (2)$$

式中,  $J_F$  为扩散速率 [ $\mu\text{mol} \cdot (\text{cm}^2 \cdot \text{a})^{-1}$ ], 负号表示释放是由沉积物向上覆水方向进行的;  $\varphi$  为沉积物孔隙度;  $D_s$  为沉积物中 DRP 的扩散系数 ( $\text{cm}^2 \cdot \text{a}^{-1}$ );  $\partial c / \partial z$  为沉积物-水界面处 DRP 的浓度梯度,  $c$  为 DRP 的浓度 ( $\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ),  $z$  为沉积物深度 (cm);  $D_{sw}$  为无限稀释溶液中溶质的分子扩散系数 ( $\text{cm}^2 \cdot \text{a}^{-1}$ ), 并根据底层水温度和盐度校正得到<sup>[31]</sup>.

根据沉积物-水界面 DRP 的释放通量, 估算沉积物作为内源对水体 DRP 的贡献<sup>[32]</sup>:

$$L_p = J_F \times t_{WR} / (c_w \times D) \quad (3)$$

式中,  $L_p$  为内源磷的贡献率 (%);  $J_F$  为 DRP 的释放通量 [ $\mu\text{mol} \cdot (\text{cm}^2 \cdot \text{a})^{-1}$ ];  $t_{WR}$  为水停留时间 (a);  $c_w$  为水体中 DRP 的浓度 ( $\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ );  $D$  为水深 (m).

沉积物中磷的埋藏效率 (PBE, %) 根据以下公式计算<sup>[10,24]</sup>:

$$\text{PBE} = 100 \times \text{PAR} / (\text{PAR} + J_{\text{PFe}}) \quad (4)$$

$$\text{PAR} = C_p \times \text{MAR} \quad (5)$$

$$J_{\text{PFe}} = \text{Fe}_{\text{CDB}} \times \text{MAR} / [(\text{Fe}/\text{P})_r \times 55.8] \quad (6)$$

式中,  $C_p$  为磷在沉积物的含量 ( $\mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$ ), MAR 为沉积物堆积速率 [ $\text{g} \cdot (\text{cm}^2 \cdot \text{a})^{-1}$ ], PAR 为沉积物中

磷的沉积速率 [ $\mu\text{mol} \cdot (\text{cm}^2 \cdot \text{a})^{-1}$ ],  $J_{\text{PFe}}$  为可还原铁氧化物释放 DRP 的量 [ $\mu\text{mol} \cdot (\text{cm}^2 \cdot \text{a})^{-1}$ ],  $\text{Fe}_{\text{CDB}}$  为沉积物中铁氧化物的含量 ( $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ ),  $(\text{Fe}/\text{P})_r$  为  $\text{Fe}_{\text{CDB}}$  和 Fe-P 的摩尔比值.

## 2 结果与分析

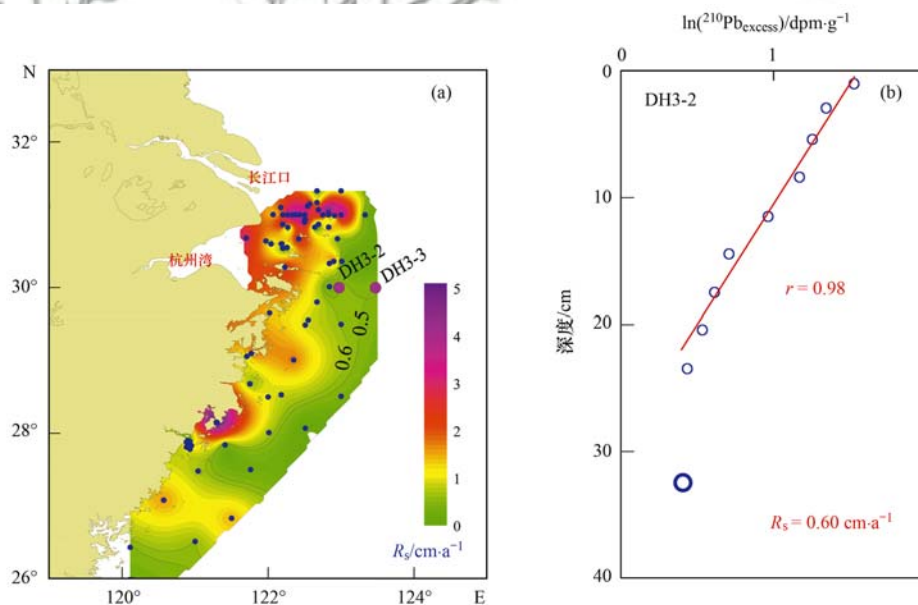
### 2.1 $^{210}\text{Pb}$ 和沉积速率

DH3-2 站位沉积物柱状样中过剩  $^{210}\text{Pb}$  ( $^{210}\text{Pb}_{\text{excess}}$ ) 的放射性活度在沉积物剖面的分布明显地分为两层, 上层为衰变层 (0 ~ 20 cm), 下层为稳定层 (> 20 cm),  $^{210}\text{Pb}_{\text{excess}}$  的活度随深度的增加呈指数衰减的趋势 (图 2), 运用 CRS 模型估算 DH3-2 的沉积速率为  $0.60 \text{ cm} \cdot \text{a}^{-1}$ .

### 2.2 磷的形态及分布

DH3-2 和 DH3-3 站位 DRP 在上覆水-沉积物的浓度剖面表现为明显的梯度变化 (图 3). 两个站位间隙水中 DRP 均在 0 ~ 5 cm 表现为随深度增大的趋势; 随后 DH3-2 站位间隙水 DRP 在 5 cm 以深维持在  $10 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$  左右, 而 DH3-3 站位 DRP 呈现随深度逐渐减小的趋势.

DH3-2 和 DH3-3 站位沉积物中总磷的含量分别为  $16 \sim 22 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$  和  $15 \sim 21 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$ , 平均值分别为  $(18 \pm 1.9) \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$  和  $(17 \pm 1.4) \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$ . 两个站位中 Detr-P 是最主要的磷形态, 分别占 Tot-P 的 60% ~ 76% 和 61% ~ 72%, 其次是



沉积速率引自文献[21,33~35]和本研究

图2 长江口-东海内陆架沉积速率 ( $R_s$ ) 的分布与 DH3-2 沉积物柱状样中  $^{210}\text{Pb}_{\text{excess}}$  的剖面分布

Fig. 2 Distribution of the sedimentation rate for the inner shelf of Changjiang

Estuary and sediment profile of  $^{210}\text{Pb}_{\text{excess}}$  in the sediment core DH3-2

Org-P, 其对总磷的贡献分别为 7% ~ 17% 和 8% ~ 17%, Fe-P 和 Auth-P 的贡献相对较低, Exch-P 占 Tot-P 的比例均 < 5%. 两个站位中 Reac-P 占总磷的比例分别为 25% ~ 40% 和 28% ~ 39%.

两个站位沉积物柱状样中 Tot-P 在整个深度范围内含量变化不大, 仅在 0 ~ 10 cm 层有较小的波动 (图 4). DH3-2 柱中的 Exch-P 含量随深度的变化较为剧烈, 最大值出现在 9 ~ 10 cm 层, DH3-2 柱中 Exch-P 的含量随深度的变化基本稳定; 两个站位 Fe-P 的含量均随深度呈降低的趋势, 不同的是 DH3-2 站峰值出现在 2 ~ 3 cm 层, 而 DH3-3 则出现在表层; Auth-P 的含量均随深度呈升高的趋势, 不过 DH3-2 站在 0 ~ 20 cm 层波动更剧烈, 而 DH3-3 在 0 ~ 15 cm 层随深度呈增加的趋势, 之后保持稳定; Detr-P 在剖面上的含量分布相对稳定; Org-P 的含量总体上表现为随深度呈降低的趋势.

### 2.3 碳和有机碳稳定同位素

DH3-2 站位沉积物中 TOC 的含量为 0.28% ~ 0.73%, 剖面分布表现为随深度降低的趋势, 并伴有小幅的波动 (图 4); TIC 的含量范围为 0.67% ~ 1.2%;  $\delta^{13}\text{C}$  的变化范围在 -23.37‰ ~ -22.29‰ 之间, 其剖面分布特征和 TOC 相似; 有机碳的海源贡献比例为 48% ~ 63%, 平均值为  $(57 \pm 4)\%$ . DH3-3 站位沉积物中 TOC 的含量为 0.27% ~ 0.56%, 其剖面分布变化较大, 在 0 ~ 5 cm 呈降低的趋势, 而后在

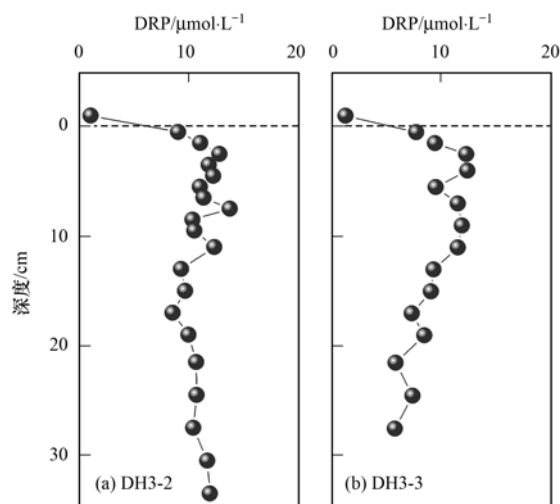


图 3 长江口沉积物柱状样中间隙水和上覆水 DRP 的剖面分布

Fig. 3 Vertical profiles of DRP concentrations in cores from Changjiang Estuary

5 ~ 20 cm 层出现较大波动, 之后保存稳定 (图 4).

### 2.4 沉积物中 $\text{Fe}_{\text{CDB}}$ 、Al、Ca、Cd 和 Mo

DH3-2 站位沉积物中  $\text{Fe}_{\text{CDB}}$  的变化趋势和 Fe-P 相似, 同深度处二者含量相近; DH3-3 站位  $\text{Fe}_{\text{CDB}}$  的变化相对剧烈, 在 0 ~ 5 cm 层随深度降低, 5 ~ 15 cm 层随深度升高, 之后又随深度降低并趋近于 0 (图 4). DH3-2 站位沉积物中 Al、Ca、Cd 和 Mo 的含量分别为 55 ~ 75  $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 、130 ~ 180  $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 、1.4 ~ 2.0  $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$  和 1.1 ~ 2.7  $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ . Cd/Al 和 Mo/Al 分别为  $(23 \sim 34) \times 10^{-6}$  和  $(19 \sim 46) \times 10^{-6}$ , 二者在沉

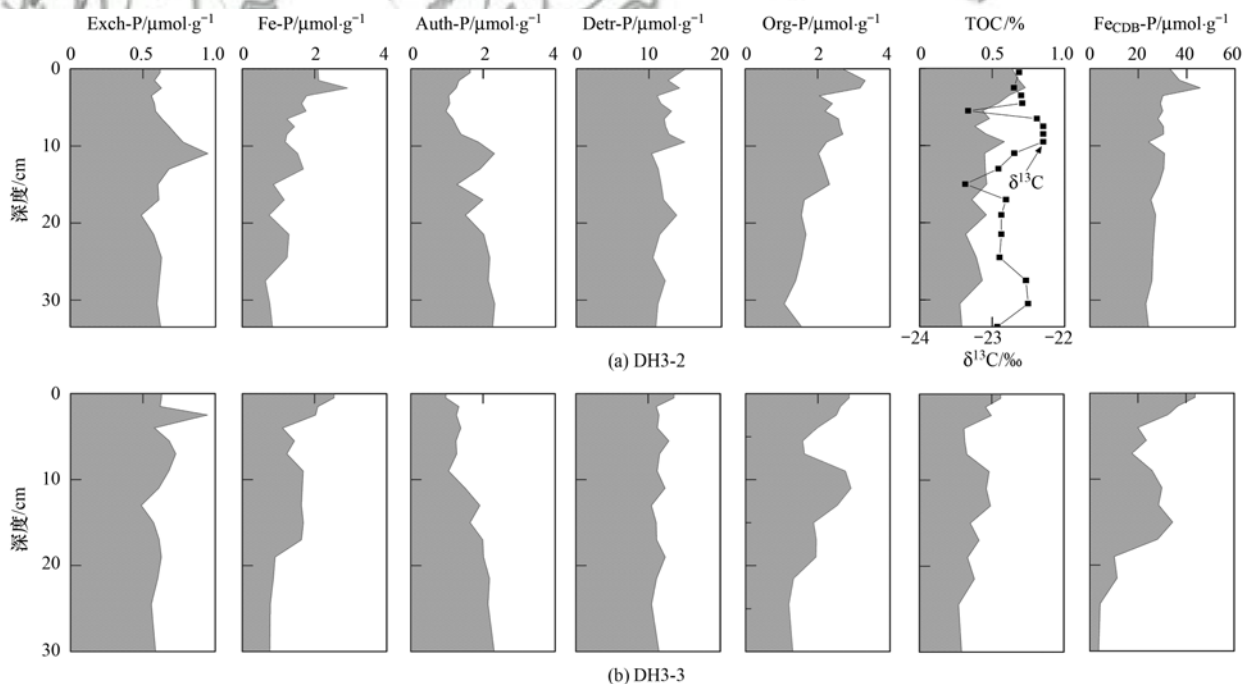


图 4 长江口沉积物柱状样中各形态磷、TOC、 $\delta^{13}\text{C}$  和  $\text{Fe}_{\text{CDB}}$  的剖面分布

Fig. 4 Vertical profiles for P fractionations, TOC,  $\delta^{13}\text{C}$  and  $\text{Fe}_{\text{CDB}}$  in cores from Changjiang Estuary

积物中 10 cm 以上的平均值均显著高于 10 cm 以深 ( $P < 0.05$ ).

### 3 讨论

#### 3.1 低氧区与非低氧区柱状沉积物中磷的形态、分布与影响因素

磷在沉积物中的分布和形态受多种因素的共同影响,陆源颗粒物和相对较高的初级生产力以及随后的沉积埋藏是沉积物中磷的主要来源<sup>[20,36,37]</sup>. Tot-P 在 DH3-2 的含量略高于 DH3-3 (图 4),反映了不同的沉积物环境对沉积物中磷含量的影响. DH3-2 相比 DH3-3 站位离岸更近,受长江冲淡水 and 浙闽沿岸流的影响更为明显; DH3-3 站位则可能受到更多的台湾暖流稀释效应的影响,颗粒物中磷的含量偏低. DH3-2 中 Tot-P 的剖面变化相对于 DH3-3 大,反映了陆源输入年际变化以及与之对应的初级生产变化对 DH3-2 磷含量的影响较后者更为明显;另外, DH3-3 沉积物位于长江口外凹地内,更为稳定的沉积环境<sup>[16]</sup>使得沉积物中磷的剖面分布相对稳定.

Exch-P 是沉积物对颗粒物吸附最弱的一种磷形态,极易释放到间隙水和上覆水中<sup>[28,38]</sup>. 两个站位沉积物柱状样中 Exch-P 的含量都很低,且剖面分布相对稳定,仅在个别层次出现波动,可见颗粒物对间隙水中溶解磷的吸附-解吸的影响<sup>[29,39]</sup>有限.

Fe-P 与 Exch-P (二者通常统一为可交换磷进行研究)在氧化还原交替的环境下会互相转化<sup>[39,40]</sup>. 两个站位沉积物中, Fe-P 的剖面分布表现出显著的差异性 ( $P < 0.05$ ); DH3-2 的峰值出现在 2-3 cm 层,而 DH3-3 的最大值则出现在表层,反映了铁来源的区域性差异及不同氧化还原水体环境下 Fe-P 的保存具有差异性. Fe-P 是磷酸盐与铁氧化物或氢氧化物结合而成的<sup>[39,40]</sup>,而近海铁的主要来源是陆源输入,因而近岸 Fe-P 的含量相比离岸更高;事实上,长江口和东海内陆架区域,表层沉积物中 Fe-P 的分布就具有类似的特点<sup>[21,36]</sup>. 不过,在表层沉积物中 DH3-2 站位 Fe-P 的含量低于 DH3-3,其主要原因是 DH3-2 处于低溶解氧水体下,不利于 Fe-P 的保存<sup>[12,14,39]</sup>,因而在 DH3-2 的表层表现为 Fe-P 的还原溶解,而 DH3-3 则表现为 Fe-P 的富集. 在沉积物深层,随着铁氧化物的还原溶解,其结合的磷被释放出来,导致 Fe-P 随深度降低,最后达到稳定,这一部分相对稳定的磷应为蓝铁矿所结合的更为稳定的磷,因为在低氧区和无氧区,沉积物中蓝铁矿的形成

是磷的稳定埋藏重要过程<sup>[41,42]</sup>. 两个站位 Fe-P 和  $\text{Fe}_{\text{CDB}}$  的显著正相关 (表 2) 也反映了铁氧化物控制着 Fe-P 在沉积物的埋藏,致使 DH3-2 的 Fe-P 埋藏效率 (45%) 高于 DH3-3 (35%).

Auth-P 主要来源于沉积物埋藏过程中 Fe-P 和 Org-P 在早期成岩作用下向 Auth-P 的转化<sup>[40,43]</sup>. DH3-2 站位 Auth-P 的剖面分布较大的变化反映了陆源和早期成岩的共同影响,而 DH3-3 站位 Auth-P 随深度逐渐增加的趋势则反映了早期成岩作用占主导地位. 两个站位 Auth-P 与 Fe-P 和 Org-P 均呈显著负相关 (表 2),表明在埋藏过程中发生了活性 Org-P 和 Fe-P 向非活性 Auth-P 的转化<sup>[39]</sup>. DH3-2 站位沉积物中 Auth-P 和 TIC 与 Ca 的显著正相关 (图 4 和表 2),表明了 Auth-P 主要为自生碳酸钙氟磷灰石<sup>[28,36]</sup>.

Detr-P 是火成岩和变质岩的磷灰石,为陆源颗粒磷,其主要来源为陆地输入<sup>[38,40]</sup>,因而可以反映流域内侵蚀程度的强弱<sup>[35]</sup>. DH3-2 站位 Detr-P 的含量高于 DH3-3,反映了陆源输入的强弱对沉积物 Detr-P 保存的影响. 长江口及其邻近海域分级沉积物中磷的形态研究发现,直径较大的沉积物 (粒径  $> 32 \mu\text{m}$ ) 中 Detr-P 的含量和比例最高<sup>[37]</sup>;从长江口邻近海域沉积物类型分布还可以看出<sup>[34]</sup>, DH3-2 站位沉积物粒径大于 DH3-3,因此陆源输入特别是长江携带的高含量 Detr-P<sup>[36]</sup>对 DH3-2 Tot-P 的贡献较 DH3-3 更为明显.

Org-P 包括可降解部分和难降解部分<sup>[26,44]</sup>,海洋浮游生物残体形成的 Org-P 在早期成岩过程中易分解而释放或向自生磷转化<sup>[45]</sup>,而陆源有机磷因为相对稳定,能在沉积物中得到有效地保存. 沉积物中 Org-P 的剖面分布总体上呈随深度降低的趋势 (图 4),这与有机质的矿化降解程度有关<sup>[10,44]</sup>. Org-P 与 TOC 呈显著线性关系 (表 2),反映了二者具有相似的来源,这与许多海域<sup>[8,10,21,24]</sup>的现象类似;此外, DH3-2 站位 Org-P 和 Detr-P 呈显著线性相关,而 DH3-3 则没有显著的相关性,表明 DH3-2 站位有机磷陆源输入的贡献较后者更大,这也是该站位深层 Org-P 的含量高于 DH3-3 的原因. 从 Org-P 和 TOC 的摩尔比 (C/P) 来看,两个站位 C/P 的平均值分别为  $190 \pm 32$  和  $160 \pm 22$ , C/P 显著高于 106:16,表明磷的矿化降解速率高于有机碳. 同时, DH3-2 Reac-P 和 TOC 的摩尔比 ( $\text{C/P}_{\text{Reac}}$ ,  $68 \pm 7$ ) 也高于 DH3-3 站位 ( $56 \pm 5$ ),这主要是由于 DH3-2 位于低氧水域,有利于有机碳的保存和活性磷的再生

循环,而 DH3-3 位于偏氧化的水环境下,较有利于有机碳的矿化降解<sup>[11,13]</sup>,即氧化-还原环境的区域差异导致了两个站位 C/P 的不同. 由此可见,沉积物中 Org-P 和 Reac-P 还可间接指示上层水域氧化-还原环境的状况<sup>[7,27]</sup>,在偏还原性的环境下沉积物往往具有相对较高的 C/P 和 C/P<sub>Reac</sub>.

表 2 沉积物柱状样中各参数间的相关性关系<sup>1)</sup>

| Table 2 Correlations of sediment properties in the cores |                   | Fe-P     | Auth-P   | Org-P    | Reac-P  | Fe <sub>CDB</sub> | TOC      | TIC     | Ca   |
|----------------------------------------------------------|-------------------|----------|----------|----------|---------|-------------------|----------|---------|------|
| DH3-2<br>(N = 20)                                        | Fe-P              | 1.00     |          |          |         |                   |          |         |      |
|                                                          | Auth-P            | -0.46 *  | 1.00     |          |         |                   |          |         |      |
|                                                          | Org-P             | 0.75 **  | -0.67 ** | 1.00     |         |                   |          |         |      |
|                                                          | Reac-P            | 0.88 **  | -0.17    | 0.78 **  | 1.00    |                   |          |         |      |
|                                                          | Fe <sub>CDB</sub> | 0.89 **  | -0.50 *  | 0.80 **  | 0.82 ** | 1.00              |          |         |      |
|                                                          | TOC               | 0.74 **  | -0.61 ** | 0.77 **  | 0.64 ** | 0.80 **           | 1.00     |         |      |
|                                                          | TIC               | -0.58 ** | 0.62 **  | -0.66 ** | -0.47 * | -0.50 *           | -0.64 ** | 1.00    |      |
|                                                          | Ca                | -0.39    | 0.74 **  | -0.56 *  | -0.21   | -0.34             | -0.59 ** | 0.76 ** | 1.00 |
| DH3-3<br>(N = 15)                                        | Fe-P              | 1.00     |          |          |         |                   |          |         |      |
|                                                          | Auth-P            | -0.72 ** | 1.00     |          |         |                   |          |         |      |
|                                                          | Org-P             | 0.82 **  | -0.63 *  | 1.00     |         |                   |          |         |      |
|                                                          | Reac-P            | 0.87 **  | -0.44    | 0.92 **  | 1.00    |                   |          |         |      |
|                                                          | Fe <sub>CDB</sub> | 0.97 **  | -0.70 ** | 0.80 **  | 0.84 ** | 1.00              |          |         |      |
|                                                          | TOC               | 0.85 **  | -0.50    | 0.88 **  | 0.93 ** | 0.79 **           | 1.00     |         |      |

1) \* \* 表示在 0.01 水平上显著相关; \* 表示在 0.05 水平上显著相关

3.2 沉积物中磷的保存及其指示意义

磷在沉积物中随深度变化的规律可以反映上层水体环境变化对磷累积过程的影响. 本研究中 DH3-2 的沉积速率与以往的研究结果相近<sup>[33,34]</sup> (图 2), <sup>210</sup>Pb<sub>excess</sub> 的剖面分布表明该站位沉积物的沉积环境相对稳定, 这为估算磷在沉积物中的保存和利用沉积物中相关指标反演水体环境演变的历史提供了基础<sup>[7,13]</sup>.

根据各形态磷在沉积物剖面的分布(图 4), 将沉积物上层(0 ~ 2 cm)各形态磷含量作为背景值, 沉积物深层(25 ~ 35 cm)为各形态磷的稳定埋藏值(变化幅度与平均值之比 < 10%); 建立一个包括输入、转化和埋藏磷的收支与转化模型. 磷在各界面过程的通量保持平衡的前提下, 中间转化过程由通量平衡间接计算得到. 模型显示, 在 DH3-2 所代表的区域, Detr-P 是磷的主要埋藏形态; Exch-P 和 Detr-P 的埋藏效率约为 100%; Fe-P 和 Org-P 的埋藏效率分别为 38% 和 26%; Auth-P 是活性磷最主要的埋藏形态, 大约 51% 的 Auth-P 来源于 Fe-P 和 Org-P 的转化. 可见, 磷在低氧区沉积物中发生了强烈的早期成岩过程, 磷的形态转化对其最终保存具有重要的影响.

磷的组成还与其来源和上层水体环境密切相关<sup>[7,13]</sup>. 根据 DH3-2 站位的沉积物速率, 将各形态磷与沉积年代对应后, 尽管水流量保持稳定

[图 5(a)], 但受人类活动的影响, 特别是农业施肥量的剧增[图 5(b)], 20 世纪 90 年代以来长江水体溶解态活性磷酸盐(DRP)的浓度和 DRP 入海通量呈显著增长趋势[图 5(c)]; 导致长江口邻近海域水体 DRP 的上升[图 5(d)], 这在一定程度上缓解了该海域磷限制的趋势<sup>[8,20]</sup>; 从叶绿素和海源 TOC 的变化还可以看出该海域初级生产力随之增加[图 5(d)和 5(e)], 赤潮频率和面积也呈增大趋势[图 5(f)], 进而提高了海源有机物的沉积通量<sup>[19]</sup>. 加之, 沉积物中 Org-P 和 Reac-P 的沉积记录与长江和邻近海域的环境变化具有一定的吻合, 特别是 2000 年以后, Org-P 和 Reac-P 和长江 DRP 的通量与上层水体的初级生产均具有显著的对应关系, 表明在短时间尺度内 Org-P 和 Reac-P 可作为指示水体初级生产力水平的良好指标<sup>[27]</sup>. 需要指出的是, 随着埋藏过程中有机质矿化降解程度的增强, Org-P 和 Reac-P 均会发生降解或转化, 导致指示更早期环境变化记录的准确性降低<sup>[13,14]</sup>. 不过, 在陆架区域 Org-P 和 Reac-P 的转化是极为缓慢的过程, 且 Org-P 和 Fe-P 向 Auth-P 的转化对 Reac-P 的含量变化影响不大<sup>[39]</sup>, 本研究中沉积物柱状样又处于高沉积物堆积速率环境下, 因此沉积物保存的信息能够在一定程度上反映 2000 年以来上层水体初级生产力水平提高等环境变化.

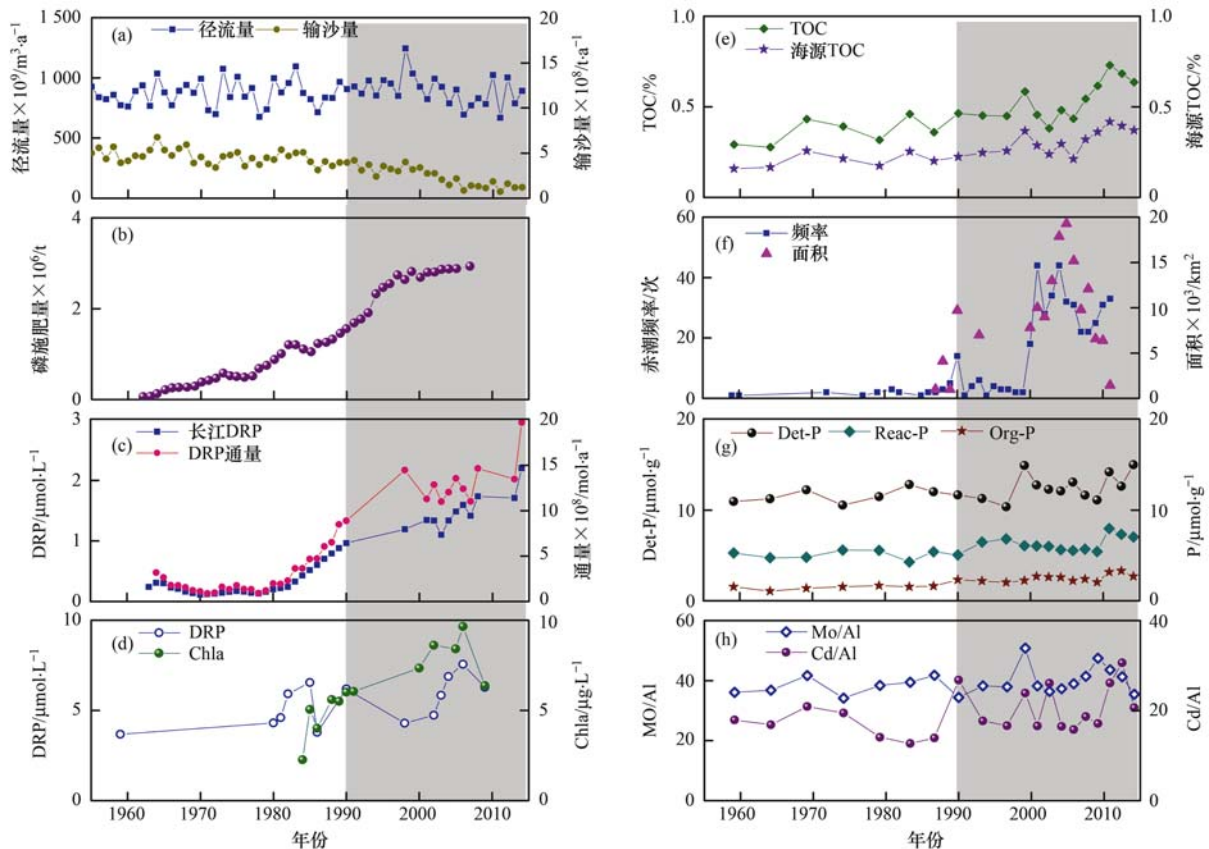
### 3.3 低氧对磷的保存的影响及环境意义

近几十年,随着长江对河口营养盐的输入的增加<sup>[46]</sup>,长江口及周边海域富营养化程度越来越严重<sup>[8,20]</sup>,富营养化程度的加剧导致了赤潮频发以及季节性低氧的加剧<sup>[6,17,19,23,47,48]</sup>.低氧区水体氧化还原环境的交替会影响氧化还原敏感元素的生物地球化学过程<sup>[3,11,14]</sup>,因而长江口低氧区必然影响区域磷的循环模式,突出表现在降低沉积物中磷的保存和提高水-沉积物界面活性磷的释放通量.

Mo 在不同的氧化还原条件下具有不同的化学行为<sup>[49]</sup>,可以作为指示颗粒有机碳沉降通量的指标,并反映深层水体初级生产力<sup>[50]</sup>.Cd 作为营养型痕量元素,可同 Mo 一起作为指示初级生产力的指标<sup>[51]</sup>,同时也是硫酸盐被还原的敏感指示剂<sup>[49]</sup>.在沉积物中,人们通常使用 Mo/Al 和 Cd/Al 指示低氧水体<sup>[50]</sup>.从 DH3-2 沉积物柱状样的 Mo/Al 和 Cd/Al 的分布可以看出,二者在沉积物的剖面分布相

似,且峰值相吻合;近年来,Mo/Al 和 Cd/Al 增加的趋势表明长江口低氧呈现恶化的趋势,其必然对磷的循环和富营养化水平产生较大的影响.

Detr-P 也能够比较有效地反映陆源输入的沉积信息<sup>[35]</sup>,陆源输入的变异极大地影响了沉积物中磷的形态构成与磷循环过程.在河口区域,洪水可能引发藻类旺发和低氧事件<sup>[35,52]</sup>,如 1999 年长江口外观测到大范围低氧区正处于长江中下游暴雨频发期<sup>[16,35]</sup>,这与 1999 年 Mo/Al 和 Cd/Al 的峰值正好对应,同样 Detr-P 的峰值也和上述参数相对应[图 5 (g) 和 5 (h)],表明短时期长江入海径流量的增大是强化长江口外低氧现象的可能因素.进一步的分析表明,长江口外低氧面积和低氧形成长江前 3 月、前 2 月和前 1 月的径流量具有显著的线性相关性,可见短期内长江径流携带的陆源营养盐提高了海域的初级生产<sup>[19,52]</sup>,同时增加的淡水输入还加剧了夏季长江口外的盐度层化<sup>[18]</sup>,从而强化了长江口



(a) 长江大通站径流量和输沙量,引自文献[46]和河流泥沙公报 <http://www.cjhc.com.cn/>; (b) 长江口流域磷施肥量,引自文献[46]; (c) 长江 DRP 浓度和 DRP 入海通量,引自文献[9,46]; (d) 夏季长江口邻近海域水体 DRP 和叶绿素 (Chla) 浓度,引自文献[6,20,44]; (e) 沉积物中 TOC 和海源 TOC 含量,本研究; (f) 长江口邻近海域赤潮发生频率和面积,引自文献[6,47,53]和国家海洋局海洋灾害公报 <http://www.soa.gov.cn/zwgk/hygb/>; (g) 沉积物中 Detr-P, Reac-P 和 Org-P 含量,本研究; (h) 沉积物中 Mo/Al 和 Cd/Al,本研究

图 5 长江口 DH3-2 站位沉积物柱状样中沉积记录与长江和长江口环境变化的对比

Fig. 5 Sedimentary records in the sediment core DH3-2 from Changjiang Estuary and homologous historical records of environmental changes in Changjiang River and its adjacent areas

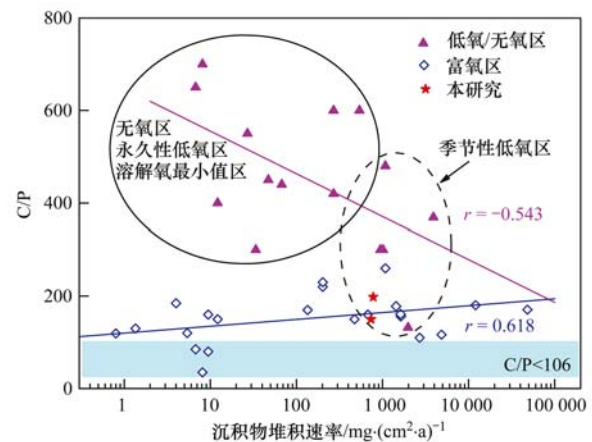
外低氧,这必将对磷的循环过程产生重要影响,突出表现在 Detr-P 的输入和沉积增加<sup>[29]</sup>.

活性磷在沉积物中的保存也依赖于底层水体的氧化-还原状况,低氧条件下更有利于有机磷的有效保存和自生钙磷的形成<sup>[11,14,27]</sup>. 低氧水体沉积物中 Org-P 更容易从有机质中再生<sup>[7,14]</sup>,同时沉积物中活性磷的保留能力变弱,而有机碳的保存效率增强<sup>[7,13]</sup>,因而低氧环境下具有更高的 C/P 和 C/P<sub>Reac</sub> 比值. 2000 年以来,长江口外生态环境发生了较大的变化,如水体 DRP 浓度增加、赤潮暴发(图 5)、低氧加剧,相应的沉积物中 TOC、Org-P、Mo/Al 和 Cd/Al 等相比 2000 之前均显著增加,反映了长江口外陆源营养盐输入和上层水体提高的初级生产力是造成长江口外低氧现象加剧的关键因素,最近的一些研究也支持了这一点<sup>[5,8,19]</sup>.

水环境不同溶解氧水平下,沉积物保存的 C/P 比具有明显的差异(图 6). 排除陆源有机质高 C/P 比的干扰,在同一海域,低氧水体沉积物通常具有相对较高的 C/P,在次氧化和低氧水体下,沉积物中 Org-P 相对于有机碳更容易发生再生<sup>[7,14]</sup>,相反有机碳的保存效率更高<sup>[7,13]</sup>. 另外有机碳和 Org-P 的保存效率还受到沉积速率的影响<sup>[11,13]</sup>;在低沉积速率的环境中,氧化性水体沉积物中 C/P 比和低氧水体沉积物中 C/P 比的差异更明显. 这是因为在低沉积速率的环境中,沉积物中有机质在表层暴露的时间更长,因此在氧化性的水体中,有机质发生了更彻底的早期成岩过程,致使沉积物中 C/P 比降低;而在低氧水体甚至是无氧水体中,有机碳相比 Org-P 更容易保存,从而使沉积物具有更高的 C/P 比. 相反,较高的沉积物累积速率导致有机质在短期内埋藏保存下来,降低了有机质的降解,从而使得富氧水体和低氧水体中沉积物的 C/P 比差异变小<sup>[11]</sup>.

DH3-2 和 DH3-3 站位 DRP 的释放通量分别为  $1.13 \mu\text{mol} \cdot (\text{cm}^2 \cdot \text{a})^{-1}$  和  $0.90 \mu\text{mol} \cdot (\text{cm}^2 \cdot \text{a})^{-1}$ ,磷的埋藏效率分别为 71% 和 73%,低于东海内陆架海域( $>90\%$ )<sup>[8,21]</sup>. 长江口低氧区的水停留时间约为 11 d<sup>[54]</sup>,由此得到夏季低氧发生时期沉积物内源贡献的 DRP 约占水体存量的 2.0% ~ 3.3%;该结果仅考虑了分子扩散作用,是较为保守的估算结果;事实上,生物作用对底界面磷释放的影响可能会使磷酸盐的扩散通量提高一个数量级<sup>[55]</sup>. 此外,由于低氧水体的作用,沉积物中活性磷组分的保留能力大大降低,从而降低了磷的埋藏效率<sup>[10,24]</sup>,如秘鲁陆架边缘海溶解氧最低值区磷的埋藏效率仅为

6%<sup>[56]</sup>,而长江口和东海大部分区域,磷的埋藏效率高达 90% 以上<sup>[8,21]</sup>. 夏季长江口外低氧区能维持长达 5 个月的时间<sup>[48]</sup>,这无疑会影响磷在沉积物中的保存,从而使大量颗粒磷和沉积物中的活性磷再生,加剧上层水体的富营养化<sup>[8]</sup>;这无疑会为低氧现象的维持提供必要的物质基础,并可能成为一个恶性循环. 因而,长江口磷的生物地球化学循环及其对低氧的环境效应值得进一步研究.



C/P: TOC 与 Org-P 的摩尔比, C/P 引自文献

[10, 11, 24, 36, 44, 56, 57] 和本研究

图 6 世界不同海洋系统中有机碳和有机磷的 C/P 比与沉积环境的关系

Fig. 6 Summary of molar ratio of organic carbon to organic phosphorus in different marine systems with various depositional environments

#### 4 结论

(1) 长江口外低氧区沉积物柱状样中磷的含量及分布受陆源输入和早期成岩作用的影响, Detr-P 是磷主要的赋存形态, 其次是 Org-P、Fe-P 和 Auth-P; Exch-P 对总磷的贡献  $<5\%$ . 沉积物上层发生了强烈的有机质早期成岩作用, 大约 51% 的 Auth-P 来源于 Fe-P 和 Org-P 的转化.

(2) DH3-2 和 DH3-3 站位 DRP 的释放通量分别为  $1.13 \mu\text{mol} \cdot (\text{cm}^2 \cdot \text{a})^{-1}$  和  $0.90 \mu\text{mol} \cdot (\text{cm}^2 \cdot \text{a})^{-1}$ ; 磷的埋藏效率分别为 71% 和 73%, 其中 Detr-P 的埋藏效率约为 100%, Fe-P 和 Org-P 分别为 38% 和 26%; Auth-P 是活性磷最主要的埋藏形态. 长江口低氧区磷的埋藏效率低于东海内陆架海域, 低氧现象降低了磷的埋藏效率.

(3) 长江口低氧区磷的沉积保存与陆源输入和水体环境变化密切相关. 同世界其它海洋系统相比, 不同溶解氧水平和沉积物累积速率的环境下, 沉积物的 C/P 具有明显的差异, 总体上低氧区的 C/P

比值要高于非低氧区。长江流域物质的输入与海域初级生产、富营养化和低氧等一起深刻影响着河口磷的循环模式。

致谢:本研究现场调查得到国家自然科学基金委员会 2015 年“东海科学考察实验研究”共享航次支持,共享航次的调查船由中国科学院海洋研究所“科学三号”轮承担,谨致谢忱!

#### 参考文献:

- [1] Diaz R J, Rosenberg R. Spreading dead zones and consequences for marine ecosystems[J]. *Science*, 2008, **321** (5891): 926-929.
- [2] Middelburg J J, Levin L A. Coastal hypoxia and sediment biogeochemistry[J]. *Biogeosciences*, 2009, **6** (7): 1273-1293.
- [3] Conley D J, Bjoörck S, Bonsdorff E, *et al.* Hypoxia-related processes in the Baltic Sea[J]. *Environmental Science & Technology*, 2009, **43** (10): 3412-3420.
- [4] Rabalais N N, Cai W J, Carstensen J, *et al.* Eutrophication-driven deoxygenation in the coastal ocean[J]. *Oceanography*, 2014, **27** (1): 172-183.
- [5] Wang H J, Dai M H, Liu J W, *et al.* Eutrophication-driven hypoxia in the East China Sea off the Changjiang Estuary[J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, **50** (5): 2255-2263.
- [6] Zhang J. Ecological continuum from the Changjiang (Yangtze River) watersheds to the East China Sea continental margin[M]. Switzerland: Springer International Publishing, 2015. 111-112.
- [7] Jilbert T, Slomp C P, Gustafsson B G, *et al.* Beyond the Fe-P-redox connection: preferential regeneration of phosphorus from organic matter as a key control on Baltic Sea nutrient cycles[J]. *Biogeosciences*, 2011, **8** (6): 1699-1720.
- [8] Liu S M, Qi X H, Li X N, *et al.* Nutrient dynamics from the Changjiang (Yangtze River) estuary to the East China Sea[J]. *Journal of Marine Systems*, 2016, **154**: 15-27.
- [9] 赵晨英, 臧家业, 刘军, 等. 黄渤海氮磷营养盐的分布、收支与生态环境效应[J]. *中国环境科学*, 2016, **36** (7): 2115-2127.  
Zhao C Y, Zang J Y, Liu J, *et al.* Distribution and budget of nitrogen and phosphorus and their influence on the ecosystem in the Bohai Sea and Yellow Sea[J]. *China Environmental Science*, 2016, **36** (7): 2115-2127.
- [10] Schenau S J, De Lange G J. Phosphorus regeneration vs. burial in sediments of the Arabian Sea[J]. *Marine Chemistry*, 2001, **75** (3): 201-217.
- [11] Slomp C P, Van Cappellen P. The global marine phosphorus cycle: sensitivity to oceanic circulation[J]. *Biogeosciences*, 2007, **4** (2): 155-171.
- [12] 金晓丹, 吴昊, 陈志明, 等. 长江河口水库沉积物磷形态、吸附和释放[J]. *环境科学*, 2015, **36** (2): 448-456.  
Jin X D, Wu H, Chen Z M, *et al.* Phosphorus fractions, sorption characteristics and its release in the sediments of Yangtze estuary reservoir, China[J]. *Environmental Science*, 2015, **36** (2): 448-456.
- [13] McKee B A, Aller R C, Allison M A, *et al.* Transport and transformation of dissolved and particulate materials on continental margins influenced by major rivers: benthic boundary layer and seabed processes[J]. *Continental Shelf Research*, 2004, **24** (7-8): 899-926.
- [14] Kraal P, Burton E D, Rose A L, *et al.* Sedimentary iron-phosphorus cycling under contrasting redox conditions in a eutrophic estuary[J]. *Chemical Geology*, 2015, **392**: 19-31.
- [15] Adhikari P L, White J R, Maiti K, *et al.* Phosphorus speciation and sedimentary phosphorus release from the Gulf of Mexico sediments: implication for hypoxia[J]. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 2015, **164**: 77-85.
- [16] Li D J, Zhang J, Huang D J, *et al.* Oxygen depletion off the Changjiang (Yangtze River) estuary[J]. *Science in China Series D: Earth Sciences*, 2002, **45** (12): 1137-1146.
- [17] Chen C C, Gong G C, Shiah F K. Hypoxia in the East China Sea: one of the largest coastal low-oxygen areas in the world[J]. *Marine Environmental Research*, 2007, **64** (4): 399-408.
- [18] Zhu J R, Zhu Z Y, Lin J, *et al.* Distribution of hypoxia and pycnocline off the Changjiang Estuary, China[J]. *Journal of Marine Systems*, 2016, **154**: 28-40.
- [19] Zhu Z Y, Hu J, Song G D, *et al.* Phytoplankton-driven dark plankton respiration in the hypoxic zone off the Changjiang Estuary, revealed by *in vitro* incubations[J]. *Journal of Marine Systems*, 2016, **154**: 50-56.
- [20] Jiang Z B, Liu J J, Chen J F, *et al.* Responses of summer phytoplankton community to drastic environmental changes in the Changjiang (Yangtze River) estuary during the past 50 years[J]. *Water Research*, 2014, **54**: 1-11.
- [21] Fang T H, Chen J L, Huh C A. Sedimentary phosphorus species and sedimentation flux in the East China Sea[J]. *Continental Shelf Research*, 2007, **27** (10-11): 1465-1476.
- [22] Liu J P, Xu K H, Li A C, *et al.* Flux and fate of Yangtze River sediment delivered to the East China Sea[J]. *Geomorphology*, 2007, **85** (3-4): 208-224.
- [23] Li D, Yao P, Bianchi T S, *et al.* Historical reconstruction of organic carbon inputs to the East China Sea inner shelf: implications for anthropogenic activities and regional climate variability[J]. *The Holocene*, 2015, **25** (12): 1869-1881.
- [24] Liu J, Zang J Y, Zhao C Y, *et al.* Phosphorus speciation, transformation, and preservation in the coastal area of Rushan Bay[J]. *Science of the Total Environment*, 2016, **565**: 258-270.
- [25] Poulton S W, Canfield D E. Development of a sequential extraction procedure for iron: implications for iron partitioning in continentally derived particulates[J]. *Chemical Geology*, 2005, **214** (3-4): 209-221.
- [26] Wu J P, Calvert S E, Wong C S. Carbon and nitrogen isotope ratios in sedimenting particulate organic matter at an upwelling site off Vancouver Island[J]. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 1999, **48** (2): 193-203.
- [27] Mort H P, Slomp C P, Gustafsson B G, *et al.* Phosphorus recycling and burial in Baltic Sea sediments with contrasting redox conditions[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2010, **74** (4): 1350-1362.
- [28] Slomp C P, Mort H P, Jilbert T, *et al.* Coupled dynamics of iron and phosphorus in sediments of an oligotrophic coastal basin and the impact of anaerobic oxidation of methane[J]. *PLoS One*, 2013, **8** (4): e62386.
- [29] Kraal P, Slomp C P, Reed D C, *et al.* Sedimentary phosphorus

- and iron cycling in and below the oxygen minimum zone of the northern Arabian Sea[J]. *Biogeosciences*, 2012, **9**(7): 2603-2624.
- [30] Berner R A. Early diagenesis: a theoretical approach [M]. Princeton: Princeton University Press, 1980. 241-242.
- [31] Boudreau B P. Diagenetic models and their implementation: modelling transport and reactions in aquatic sediments [M]. Berlin: Springer-Verlag, 1997. 91-140.
- [32] Ogdahl M E, Steinman A D, Weinert M E. Laboratory-determined phosphorus flux from lake sediments as a measure of internal phosphorus loading [J]. *Journal of Visualized Experiments*, 2014, (85): e51617.
- [33] Huh C A, Su C C. Sedimentation dynamics in the East China Sea elucidated from  $^{210}\text{Pb}$ ,  $^{137}\text{Cs}$  and  $^{239,240}\text{Pu}$  [J]. *Marine Geology*, 1999, **160**(1-2): 183-196.
- [34] Liu J P, Li A C, Xu K H, *et al.* Sedimentary features of the Yangtze River-derived along-shelf clinoform deposit in the East China Sea[J]. *Continental Shelf Research*, 2006, **26**(17-18): 2141-2156.
- [35] Meng J, Yao P, Bianchi T S, *et al.* Detrital phosphorus as a proxy of flooding events in the Changjiang River Basin [J]. *Science of the Total Environment*, 2015, **517**: 22-30.
- [36] Meng J, Yao P, Yu Z G, *et al.* Speciation, bioavailability and preservation of phosphorus in surface sediments of the Changjiang Estuary and adjacent East China Sea inner shelf[J]. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 2014, **144**: 27-38.
- [37] He H J, Chen H T, Yao Q Z, *et al.* Behavior of different phosphorus species in suspended particulate matter in the Changjiang estuary [J]. *Chinese Journal of Oceanology and Limnology*, 2009, **27**(4): 859-868.
- [38] Vink S, Chambers R M, Smith S V. Distribution of phosphorus in sediments from Tomales Bay, California[J]. *Marine Geology*, 1997, **139**(1-4): 157-179.
- [39] Slomp C P, Epping E H G, Helder W, *et al.* A key role for iron-bound phosphorus in authigenic apatite formation in North Atlantic continental platform sediments [J]. *Journal of Marine Research*, 1996, **54**(6): 1179-1205.
- [40] Raimonet M, Andrieux-Loyer F, Ragueneau O, *et al.* Strong gradient of benthic biogeochemical processes along a macrotidal temperate estuary: focus on P and Si cycles [J]. *Biogeochemistry*, 2013, **115**(1-3): 399-417.
- [41] Egger M, Jilbert T, Behrends T, *et al.* Vivianite is a major sink for phosphorus in methanogenic coastal surface sediments [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2015, **169**: 217-235.
- [42] Reed D C, Gustafsson B G, Slomp C P. Shelf-to-basin iron shuttling enhances vivianite formation in deep Baltic Sea sediments[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2016, **434**: 241-251.
- [43] Jilbert T, Slomp C P. Iron and manganese shuttles control the formation of authigenic phosphorus minerals in the euxinic basins of the Baltic Sea[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2013, **107**: 155-169.
- [44] Ingall E D, Van Cappellen P. Relation between sedimentation rate and burial of organic phosphorus and organic carbon in marine sediments[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1990, **54**(2): 373-386.
- [45] Sundby B, Gobeil C, Silverberg N, *et al.* The phosphorus cycle in coastal marine sediments[J]. *Limnology and Oceanography*, 1992, **37**(6): 1129-1145.
- [46] Dai Z J, Du J Z, Zhang X L, *et al.* Variation of riverine material loads and environmental consequences on the Changjiang (Yangtze) Estuary in recent decades (1955-2008) [J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, **45**(1): 223-227.
- [47] Wang B D. Cultural eutrophication in the Changjiang (Yangtze River) plume: history and perspective [J]. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 2006, **69**(3-4): 471-477.
- [48] 韦钦胜, 于志刚, 夏长水, 等. 夏季长江口外低氧区的动态特征分析[J]. *海洋学报*, 2011, **33**(6): 100-109.
- Wei Q S, Yu Z G, Xia C S, *et al.* A preliminary analysis on the dynamic characteristics of the hypoxic zone adjacent to the Changjiang Estuary in summer [J]. *Acta Oceanologica Sinica*, 2011, **33**(6): 100-109.
- [49] Chaillou G, Anschutz P, Lavaux G, *et al.* The distribution of Mo, U, and Cd in relation to major redox species in muddy sediments of the Bay of Biscay[J]. *Marine Chemistry*, 2002, **80**(1): 41-59.
- [50] Moffitt S E, Moffitt R A, Sauthoff W, *et al.* Paleooceanographic insights on recent oxygen minimum zone expansion: lessons for modern oceanography [J]. *PLoS One*, 2015, **10**(1): e0115246.
- [51] Nameroff T J, Balistrieri L S, Murray J W. Suboxic trace metal geochemistry in the eastern tropical North Pacific [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2002, **66**(7): 1139-1158.
- [52] Gong G C, Liu K K, Chiang K P, *et al.* Yangtze River floods enhance coastal ocean phytoplankton biomass and potential fish production[J]. *Geophysical Research Letters*, 2011, **38**(13): L13603.
- [53] 刘录三, 李子成, 周娟, 等. 长江口及其邻近海域赤潮时空分布研究[J]. *环境科学*, 2011, **32**(9): 2497-2504.
- Liu L S, Li Z C, Zhou J, *et al.* Temporal and spatial distribution of red tide in Yangtze River estuary and adjacent waters [J]. *Environmental Science*, 2011, **32**(9): 2497-2504.
- [54] Rabouille C, Conley D J, Dai M H, *et al.* comparison of hypoxia among four river-dominated ocean margins: the Changjiang (Yangtze), Mississippi, Pearl, and Rhône rivers [J]. *Continental Shelf Research*, 2008, **28**(12): 1527-1537.
- [55] Hong Q Q, Cai P H, Shi X M, *et al.* Solute transport into the Jiulong River estuary via pore water exchange and submarine groundwater discharge: new insights from  $^{224}\text{Ra}/^{228}\text{Th}$  disequilibrium[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2017, **198**: 338-359.
- [56] Ingall E, Jahnke R. Evidence for enhanced phosphorus regeneration from marine sediments overlain by oxygen depleted waters[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1994, **58**(11): 2571-2575.
- [57] Filippelli G M. Carbon and phosphorus cycling in anoxic sediments of the Saanich Inlet, British Columbia [J]. *Marine Geology*, 2001, **174**(1-4): 307-321.

## CONTENTS

|                                                                                                                                                                               |                                                                      |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------|
| Evaluation and Development of a Weighing Chamber by Using Saturated $\text{MgCl}_2$ Solution .....                                                                            | LI Xiao-xiao, ZHANG Qiang, DENG Jian-guo, <i>et al.</i> (3095)       |
| Characteristics Research on Carbonaceous Component of Particulate Matter Emitted from Iron and Steel Industry .....                                                           | ZHANG Jin-sheng, WU Jian-hui, MA Xian, <i>et al.</i> (3102)          |
| Pollution Characteristics and Source Identification of PAHs in Atmospheric $\text{PM}_{2.5}$ in Changzhou City .....                                                          | GU Ai-jun, LIU Jia-shu, LUO Shi-peng, <i>et al.</i> (3110)           |
| Atmospheric Dry Deposition Fluxes and Sources of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Lanzhou Valley, Northwest China .....                                                    | JU Yuan-li, LIU Pan-liang, YU Zhou-suo, <i>et al.</i> (3120)         |
| Characteristics and Sources of Elements in Atmospheric Dust Fall in Zhuzhou City, Central China .....                                                                         | WANG Shi-hao, ZHANG Kai, CHAI Fa-he, <i>et al.</i> (3130)            |
| Atmospheric Pollutant Emission Characteristics from the Cooking Process of Traditional Beijing Roast Duck .....                                                               | XU Min, HE Wan-qing, NIE Lei, <i>et al.</i> (3139)                   |
| Exhaust Emission Characteristics of Typical Alkanes from Heavy-Duty Diesel Vehicles Based on a Portable Emission Measurement System .....                                     | SHI Chun-zhen, HAO Xue-wei, SHEN Xian-bao, <i>et al.</i> (3146)      |
| $\text{PM}_{10}$ Concentration Forecasting Model Based on Wavelet-SVM .....                                                                                                   | WANG Ping, ZHANG Hong, QIN Zuo-dong, <i>et al.</i> (3153)            |
| Emission Factors and Preliminary Emission Estimates of Air Pollutants from Ships at Berth in the Guangzhou Port .....                                                         | HUANG Xue-liang, ZHANG Zhou, YANG Wei-qiang, <i>et al.</i> (3162)    |
| Influence of Dust Events on the Concentration and Size Distribution of Microorganisms in Bioaerosols .....                                                                    | LI Hong-tao, Qi Jian-hua, DONG Li-jie, <i>et al.</i> (3169)          |
| Odor Emission Characteristics and Pollution Evaluation from Typical Household Rubbish Disposal Facilities .....                                                               | LU Hui-jie (3178)                                                    |
| Perfluorinated Compounds in Snow from Downtown Hangzhou, China .....                                                                                                          | ZHANG Ming, TANG Fang-liang, YU Ya-yun, <i>et al.</i> (3185)         |
| Fluorescence Characterization of Fractionated Colloids in Wastewaters Received by Huangpu River .....                                                                         | NIE Ming-hua, YAN Cai-xia, YANG Yi, <i>et al.</i> (3192)             |
| Sources of Organic Carbon in the Surface Water of Lijiang River .....                                                                                                         | ZHAO Hai-juan, XIAO Qiong, WU Xia, <i>et al.</i> (3200)              |
| Impacts of Thermal Stratification on the Hydrochemistry and Dissolved Inorganic Carbon in a Typical Karst Reservoir in Summer .....                                           | WU Fei-hong, PU Jun-bing, LI Jian-hong, <i>et al.</i> (3209)         |
| Comparison of Heavy Metal Contamination Characteristics in Surface Water in Different Functional Areas; A Case Study of Ningbo .....                                          | XU Mei-juan, TONG Gui-hua, SUN Dan, <i>et al.</i> (3218)             |
| Comparison of Identification Methods of Main Component Hydrochemical Anomalies in Groundwater; A Case Study of Liujiang Basin .....                                           | ZHANG Xiao-wen, HE Jiang-tao, PENG Cong, <i>et al.</i> (3225)        |
| Biotic and Abiotic Uptake of Phosphorus in Benthic Sediments of Suburban Streams Under Intense Human Disturbance Scenario .....                                               | LI Ru-zhong, YE Zhou, GAO Su-di, <i>et al.</i> (3235)                |
| Sedimentary Phosphorus Speciation in the Coastal Hypoxic Area of Changjiang Estuary and Its Environmental Significance .....                                                  | LIU Jun, ZANG Jia-ye, RAN Xiang-bin, <i>et al.</i> (3243)            |
| Characteristics and the Relationship of Nitrogen and Phosphorus in Soil and Water of Different Land Use Types of a Small Watershed in the Three Gorges Reservoir Area .....   | CHEN Cheng-long, GAO Ming, MU Zhi-jian, <i>et al.</i> (3254)         |
| Characteristics of Carbon Transportation Under Rainfall Events and Associated Carbon Loss Evaluation in Loess Plateau, China; A Case Study of Yangjuangou Dam Watershed ..... | E Xin-hui, WANG Ya-feng, GAO Yang, <i>et al.</i> (3264)              |
| New Bromated Phenolic Disinfection Byproducts: Mechanism of Their Decomposition During Chlorination .....                                                                     | LI Huan, LI Zheng-kui, LI Ai-min, <i>et al.</i> (3273)               |
| Effects of Algal Morphology and Al Species Distribution on the Coagulation-Ultrafiltration Process .....                                                                      | ZHANG Da-wei, XU Hui, WANG Xi, <i>et al.</i> (3281)                  |
| Functional Group Characteristics of Planktonic Diatoms and Their Relationship with Environmental Factors in the Ruxi River .....                                              | XIANG Rong, LI Qiao-yu, YU Yi, <i>et al.</i> (3290)                  |
| Spatiotemporal Variations of Chlorophyll <i>a</i> and Its Relationship to Environmental Factors in Shiyan Reservoir .....                                                     | SONG Yun-long, ZHANG Jin-song, Guo Xiao-ya, <i>et al.</i> (3302)     |
| Rhizosphere Microbial Diversity in Different Wetland Microcosms .....                                                                                                         | WANG Lin, LI Bing, YU Jia-hui, <i>et al.</i> (3312)                  |
| Community Structure of Microorganisms and Its Seasonal Variation in Beihai Lake .....                                                                                         | ZHANG Ya-jie, LI Ke, ZHU Hao-ran, <i>et al.</i> (3319)               |
| Analysis of Microbial Diversity in a Fluidized-Sand Biofilter Based on High-Throughput Sequencing Technology .....                                                            | ZHANG Hai-geng, SONG Hong-qiao, GU Chuan-chuan, <i>et al.</i> (3330) |
| Analysis of High-efficiency Denitrifying Bacteria and Embedding Filler Performance and Microflora .....                                                                       | MENG Ting, YANG Hong (3339)                                          |
| Selection of Microalgae for Biofuel Using Municipal Wastewater as a Resource .....                                                                                            | HAN Song-fang, JIN Wen-biao, TU Ren-jie, <i>et al.</i> (3347)        |
| Purification Effect of Piggery Wastewater with <i>Chlorella pyrenoidosa</i> by Immobilized Biofilm-Attached Culture .....                                                     | WANG Yuan-zhu, CHENG Peng-fei, LIU De-fu, <i>et al.</i> (3354)       |
| Combination of Microbubble Catalytic Ozonation and Biological Process for Advanced Treatment of Biotreated Coal Chemical Wastewater .....                                     | LIU Chun, ZHOU Hong-zheng, ZHANG Jing, <i>et al.</i> (3362)          |
| Effect of pH Shock on Nitrogen Removal Performance of Marine Anaerobic Ammonium-Oxidizing Bacteria Treating Saline Wastewater .....                                           | YU De-shuang, ZHOU Tong, LI Jin, <i>et al.</i> (3369)                |
| Removal of Nitrogen from Alcohol Wastewater by PN-ANAMMOX .....                                                                                                               | ZHOU Zheng, LIN Xing, WANG Fan, <i>et al.</i> (3377)                 |
| Biorecovery of Palladium from Simulated Wastewaters and Its Catalytic Property for Methylene Blue .....                                                                       | KANG Nai-xin, ZHU Neng-wu, GUO Wen-ying, <i>et al.</i> (3385)        |
| Investigation of Initiation and Shock Process of ANAMMOX Based on Color Space .....                                                                                           | WANG Li-jun, LI Zhi-hua, HAN Dong, <i>et al.</i> (3393)              |
| Fast Start-up of Shortcut Nitrification in a CSTR and an MBR .....                                                                                                            | ZHANG Ting, WU Peng, SHEN Yao-liang, <i>et al.</i> (3399)            |
| Conversion Pathways of Substrates in Sulfate-Reducing Ammonia Oxidation System .....                                                                                          | WANYAN De-qing, HUANG Yong, BI Zhen, <i>et al.</i> (3406)            |
| Effect of Different TOC to $\text{NH}_4^+$ -N Ratios on Nitrogen Removal Efficiency in the ANAMMOX Process .....                                                              | WANG Fan, LIU Kai, LIN Xing, <i>et al.</i> (3415)                    |
| Effects of Salinity on the Operation of EGSB Reactors and the Anaerobic Granular Sludge .....                                                                                 | TAN Xiao, HUANG Liang, YANG Ping, <i>et al.</i> (3422)               |
| Start-up of Granule CANON Process and the Strategy for Enhancing Total Nitrogen Removal Rate .....                                                                            | SUN Yan-fang, HAN Xiao-yu, ZHANG Shun-jun, <i>et al.</i> (3429)      |
| Effect of Extracellular Polymeric Substance (EPS) on the Adsorption of Perfluorooctane Sulfonate (PFOS) onto Activated Sludge .....                                           | LIU Xin-tong, YIN Hua, PENG Hui, <i>et al.</i> (3435)                |
| Characteristics of $\text{N}_2\text{O}$ and $\text{NO}_x$ Emissions from Purple Soil Under Different Fertilization Regimes .....                                              | HU Lei, LIU Yun, ZHU Bo (3442)                                       |
| Effect of Plastic Film Mulching on Methane Emission from a Vegetable Field .....                                                                                              | ZHANG Kai-li, HAO Qing-ju, FENG Di, <i>et al.</i> (3451)             |
| Responses of Soil Ammonia Oxidizers to Simulated Warming and Increased Precipitation in a Temperate Steppe of Inner Mongolia .....                                            | ZHANG Cui-jing, SHEN Ju-peí, SUN Yi-fei, <i>et al.</i> (3463)        |
| Nitrification Activity and Autotrophic Nitrifiers in Long-term Fertilized Acidic Upland Soils .....                                                                           | XU Bai-lu, ZHONG Wen-hui, HUANG Qian-ru, <i>et al.</i> (3473)        |
| Effects of $\text{CaCO}_3$ Application on Soil Microbial Nitrogen Cycle in an Acid Soil .....                                                                                 | GUO An-ning, DUAN Gui-lan, ZHAO Zhong-qiu, <i>et al.</i> (3483)      |
| Responses of Extracellular Enzymes to Nitrogen Application in Rice of Various Ages with Rhizosphere and Bulk Soil .....                                                       | WEI Liang, TANG Zhen-zhu, ZHU Zhen-ke, <i>et al.</i> (3489)          |
| Variation in the Temperature Sensitivity of Surface Litter Respiration and Its Influencing Factors .....                                                                      | ZHANG Yan-jun (3497)                                                 |
| Magnetic Properties of Farmland Soils in Arid Regions in Northwest China and Their Environmental Implications .....                                                           | WANG Xin, XIA Dun-sheng, WANG Bo, <i>et al.</i> (3507)               |
| Preparation of Magnetic Biomass Carbon by Thermal Decomposition of Siderite Driven by Wheat Straw and Its Adsorption on Cadmium .....                                         | ZHANG Ru-yu, LIU Hai-bo, ZOU Xue-hua, <i>et al.</i> (3519)           |
| Effects of Traffic-related Air Pollution Exposure on DNA Methylation .....                                                                                                    | WANG Ting, DING Rui, HUANG Dan-ni, <i>et al.</i> (3529)              |
| Effects of Exogenous Microorganism Inoculation on Efficiency and Bacterial Community Structure of Sludge Composting .....                                                     | YANG Ping-ping, YIN Hua, PENG Hui, <i>et al.</i> (3536)              |
| Life Cycle Assessment of Traction Lead-acid Batteries for Electric Bikes in China .....                                                                                       | LIU Wei, TIAN Jin-ping, CHEN Lü-jun (3544)                           |