

胶州湾不同形态磷的沉积记录及生物可利用性研究

戴纪翠^{1, 2}, 宋金明^{1*}, 李学刚¹, 袁华茂¹, 郑国侠^{1, 2}, 李宁^{1, 2}

(1. 中国科学院海洋研究所, 青岛 266071; 2. 中国科学院研究生院, 北京 100049)

摘要: 利用磷的连续分级浸取法, 研究了胶州湾柱状沉积物不同粒级中磷的赋存形态, 并探讨了影响磷含量与分布的因素和沉积物中磷的生物可利用性. 结果表明, 在细、中和粗 3 个粒级的沉积物中, 无机磷是磷的主要赋存形态, Ca-P 则是无机磷的优势形态, 有机磷只占较小的比例. 粒度、有机碳(OC)、pH 以及氧化还原电位等是影响胶州湾沉积物中磷的地球化学特征的重要因素. 其中除 Ca-P 外, 其他形态的磷大都随着粒度的变细, 含量逐渐增加. 磷的生物可利用性分析表明, 胶州湾潜在的生物可利用磷主要包括可交换态磷、铝结合态磷、铁结合态磷和有机磷等 4 种赋存形态, 并且潜在的生物可利用磷的含量随着粒度的变细, 其所占的比例也逐渐增加. 沉积物中生物可利用性磷与浮游植物的数量和水体中的磷酸盐大致呈正相关关系.

关键词: 磷形态; 粒度; 生物可利用性磷; 胶州湾沉积物

中图分类号: X142 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2007)05-0929-08

Sediment Record of Phosphorus and the Primary Study of Its Bioavailability in Jiaozhou Bay Sediments

DAI Ji-cui^{1, 2}, SONG Jin-ming¹, LI Xue-gang¹, YUAN Hua-mao¹, ZHENG Guo-xia^{1, 2}, LI Ning^{1, 2}

(1. Institute of Oceanology, Chinese Academy of Sciences, Qingdao 266071, China; 2. Graduate School of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: The geochemical characteristics of phosphorus forms in different grain size sediments, the influencing factors as well as the bioavailability of phosphorus in Jiaozhou Bay were investigated employing the sequential extraction method. The results showed that inorganic phosphorus was the dominant form of total phosphorus and organic phosphorus was only the minor part. The detrital carbonate-bound phosphorus was the largest part of total phosphorus. The grain size, organic carbon, temperature, pH and etc. are the main controlling factors of phosphorus in sediments. Except for Ca-P, most of other phosphorus forms contents increased as the grain size decreased. The bioavailability research showed that the bioavailable phosphorus was mainly the exchangeable phosphorus, phosphorus bound to Al and Fe and organic phosphorus. Moreover, the potential bioavailable phosphorus proportion in total phosphorus increased as the grain size decreased. The bioavailable phosphorus in different grain size sediments has positive correlation with phytoplankton abundance and phosphate in overlying water.

Key words: phosphorus forms; grain size; bioavailable phosphorus; Jiaozhou Bay sediments

磷是生态系统中必不可少的营养元素之一, 是海洋浮游植物生长和繁殖所必需的成分, 也是海洋初级生产力和食物链的基础元素. 沉积物是包括磷在内的各类营养物质重要的蓄积库, 对上覆水体起着环境净化的作用, 沉积物中的磷在适宜的条件下可以通过间隙水向上覆水体释放, 从而在一定程度上发挥着源的作用, 进而影响到海域的富营养化程度^[1]. 沉积物作为环境演变较为完备的信息载体, 系统地记录了整个海洋生态系统中生物、物理及化学作用过程, 保存了自然因素和人为因素对环境的影响记录^[2]. 磷在沉积物中可以与铁、钙、铝等元素以晶体或无定形的形式结合, 依据其结合强度的不同, 可将沉积物中的磷分为不同的形态^[3], 因此研究沉积物中磷的形态及不同形态磷在沉积过程中的迁移转化, 将有助于认识沉积物磷的行为特征及沉积物-水界面的交换机制. 目前, 磷的分级浸取程序已经广

泛应用于河口、海岸、湖泊等沉积物中的研究, 而对磷的形态和沉积物中的矿物组成(如粒度)、主要化学元素等之间关系的研究可以用来推断沉积磷的来源^[4], 但这方面研究报道多集中于对湖泊沉积物的研究, 对近海沉积物的研究不多^[5, 6]. 沉积物的粒度结构在很大程度上影响着沉积物中各种化学元素的含量和分布, 从而进一步影响着沉积物的区域地球化学特征和生态环境.

胶州湾是位于山东半岛南岸 1 个半封闭海域, 与黄海仅以一宽 3.1 km 的出口相连, 平均水深 7 m, 最大水深 64 m(如图 1 所示). 环胶州湾地区有 10 余

收稿日期: 2006-07-18; 修订日期: 2006-08-25

基金项目: 国家重点基础研究发展规划(973)项目(2007CB407305); 中国科学院“百人计划”项目(2003-202); 青岛市科技人才专项计划项目(04-3-JJ-03, 05-2-JC-90); 中国科学院知识创新工程重大项目(KZCX3-SW-214)

作者简介: 戴纪翠(1977~), 女, 博士研究生, 主要研究方向为海洋生物地球化学, E-mail: daisy771109@yahoo.com.cn

* 通讯联系人, E-mail: jmsong@ms.qdio.ac.cn

条河流注入胶州湾,其中大沽河最大,年径流量为 $6.61 \times 10^8 \text{ m}^3$,这些河流已成为青岛市工农业和生活废水重要的排污处^[7].目前对胶州湾沉积物中磷的不同赋存形态的研究较少,而对不同粒径沉积物中磷的形态的研究尚未见报道.本文通过对胶州湾典型柱状样不同粒径沉积物中磷的形态、控制因素及其环境地球化学特征进行了研究,并探讨了不同形态磷的生物可利用性.

1 材料与方法

1.1 样品的采集

2003-09-06 乘“金星二号”科考船用重力活塞式取样器在胶州湾湾内取得沉积物柱状样 B3,取样点位置如图 1 所示.取得的样品立即以 2 cm 的间隔分样,然后插入玻璃电极,铂电极,Ag-AgS 膜电极和饱和甘汞电极,分别测得沉积物的 pH、氧化还原电位(Eh)和硫电位(Es).样品立即密封冷冻,带回实验室待测.

岩芯 B3 (36°07.113'N, 120°15.061'E)位于胶州湾中央水道以南,该海域水深 16 m.沉积物多为粉砂类物质.柱状样表层 0~2 cm 是黄灰色砂质泥,50 cm 以下、尤其是 70 cm 以下,贝壳和砂含量明显增多.

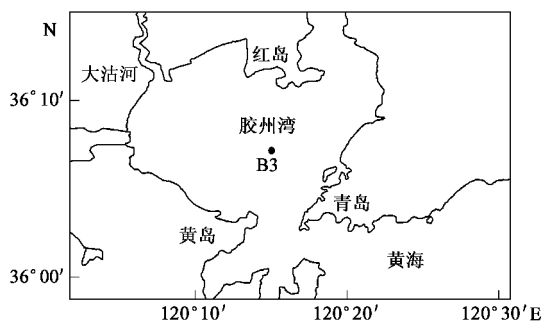


图 1 取样站位

Fig.1 Sampling site in Jiaozhou Bay

1.2 分析测定方法

取适量沉积物样品尽可能薄的平摊在培养皿中,在 60℃ 下烘 12~14 h,取适量样品在经 0.45 μm 醋酸纤维膜抽滤后的海水中将各个样品依次通过 250 目、500 目的网筛,将沉积物分为大于 63 μm (粗粒级)、31~63 μm (中粒级)及小于 31 μm (细粒级)3 个粒级,静置离心后倾去上清液,于 60℃ 下烘干后称重,计算各个粒级所占的百分含量^[8].

采集的沉积物样品用 Ruttenberg^[9,10]、Jensen^[11] 和 Nguyen^[12] 等改进的方法进行分析测定,分别以 1.0

mol/L NaCl、0.5 mol/L NH_4F 、0.1 mol/L NaOH-0.05 mol/L Na_2CO_3 混合溶液、CDB 溶液 (pH = 7.6)、1.0 mol/L NaAc-HAc (pH = 4) 和 1.0 mol/L HCl 溶液为浸取液,将沉积物中的无机磷分为可交换态磷 (Ex-P),铝结合态磷 (Al-P),铁结合态磷 (Fe-P),闭蓄态磷 (Oc-P),自生钙磷 (ACa-P) 和碎屑态磷 (Det-P).

总磷的测定:称取 0.1 g 左右的干沉积物,以 50 g/L $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 溶液为氧化剂,在 124℃ 的温度下在高压灭菌锅里灭菌 1 h,冷却离心,取上层清液用磷钼蓝比色法测定其中的磷酸盐含量.总磷与无机磷之差即为有机磷的含量.

有机碳的测定方法:准确称取 0.5 g 40℃ 烘干的沉积物样品于 300 mL 具塞锥形瓶中,准确加入 10 mL 1.000 mol/L 的 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$,摇匀后加入 20 mL 浓 H_2SO_4 ,再摇匀,加盖放置 30 min,然后用蒸馏水稀至 150 mL 左右,加入 10 mL 85% 的 H_3PO_4 、0.2 g NaF 和 10 滴二苯胺指示剂,摇匀后用 0.500 0 mol/L 的硫酸亚铁铵标准溶液滴至亮绿色为终点,最后计算有机碳含量^[13].

2 结果与讨论

2.1 胶州湾不同粒级沉积物中磷的地球化学特征

胶州湾沉积物不同粒级各形态磷的垂直分布见图 2,以下的讨论均基于图 2 和地球化学的有关数据.

可交换态磷 (Ex-P) 主要是指沉积物中氧化物、氢氧化物以及黏土矿物颗粒表面等吸附的磷.3 个粒级的可交换态磷含量的平均值分别为 0.017 mg/g (细) > 0.014 mg/g (中) > 0.008 mg/g (粗),并且最大值都出现在表层以下 48 cm,分别为 0.020、0.016 和 0.012 mg/g,最小值除中粒级 (31~63 μm) 在表层以下 8 cm 处外,细粒级 (< 31 μm) 和粗粒级 (> 63 μm) 可交换态磷含量最小值都出现在柱状样的底部,其值分别为 0.014 mg/g (细粒级, 94 cm) 和 0.007 mg/g (粗粒级, 88 cm).3 个粒级沉积物中 Ex-P 的垂向分布模式大致类似,除 48 cm 极大值出现时起伏较大外,Ex-P 的变化大致平缓,波动不大.

铝结合态磷 (Al-P) 是胶州湾沉积物中各种形态磷中含量最小的 1 种.3 个粒级 Al-P 含量的平均值分别为 0.010 mg/g (细) > 0.009 mg/g (中) > 0.006 mg/g (粗).Al-P 的最大值大都出现在次表层或较浅的沉积层.细粒级 (< 31 μm) 沉积物 Al-P 的最大值为 0.011 mg/g (20 cm),中粒级 (31~63 μm) 的 Al-P

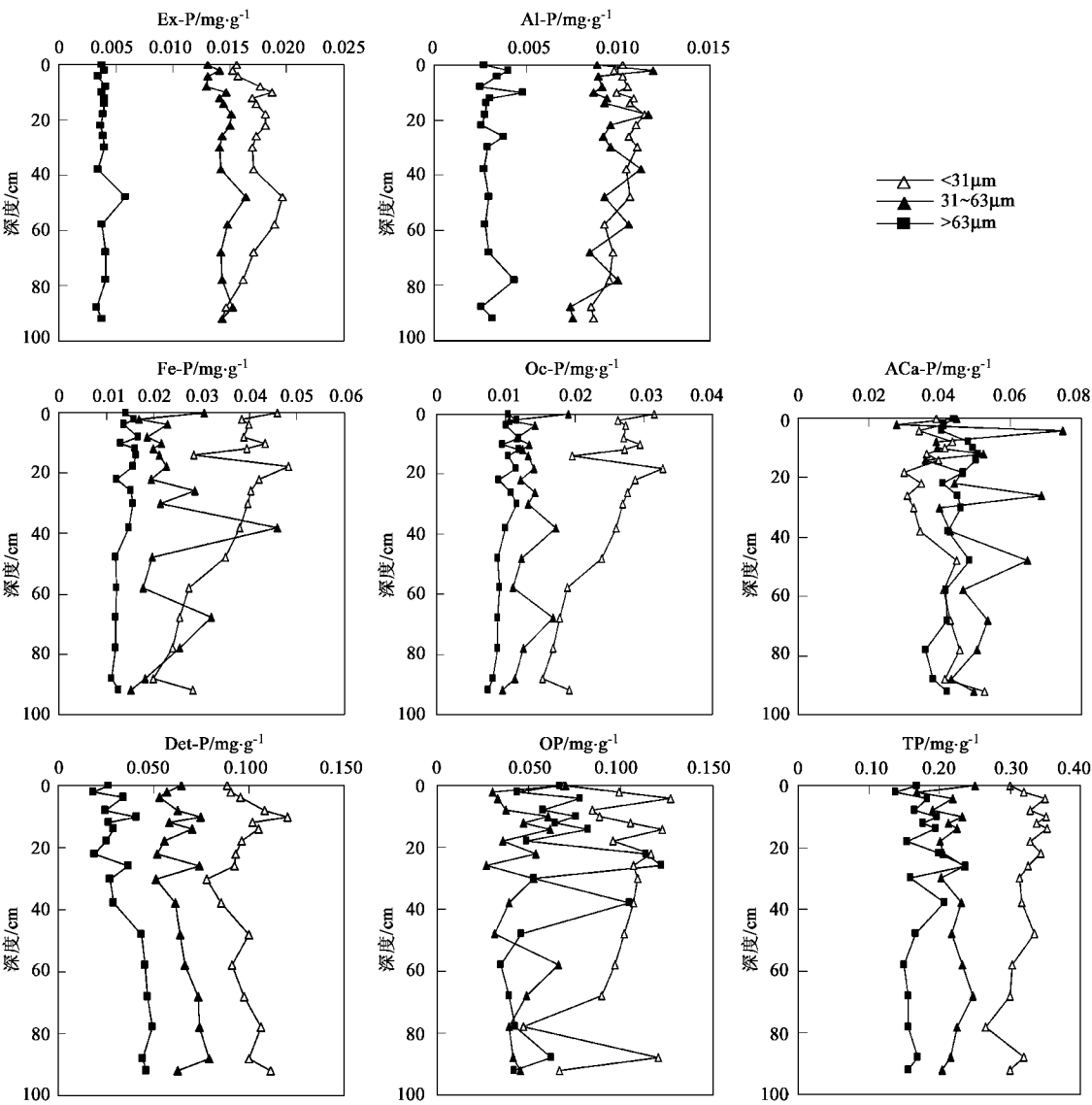


图 2 胶州湾 B3 岩芯沉积物不同粒级中磷的垂向分布

Fig.2 Vertical profiles of phosphorus in different grain size in Jiaozhou Bay B3 core sediment

的最大值为 0.012 mg/g(2 cm), 粗粒级(> 63 μm)的 Al-P 最大值为 0.009 6 mg/g(10 cm). Al-P 的最小值除粗粒级在表层 8 cm 外, 细、中粒级的最小值都在底层 88 cm 处, 大小分别为 0.008 5 mg/g 和 0.007 4 mg/g. 3 个粒级沉积物的 Al-P 的垂向变化都呈波状起伏, 尤其是细颗粒和中颗粒中变化幅度较大.

铁结合态磷(Fe-P)主要是指易与铁的氧化物或氢氧化物结合的磷. 在胶州湾 B3 岩芯沉积物中, 除中粒级(31 ~ 63 μm)外, Fe-P 在细、粗 2 个粒级的分布规律比较明显, 细粒级(< 31 μm)在 20 cm 以上、粗粒级(> 63 μm)在 30 cm 以上呈波状起伏, 而在 30 cm 以下, 两者都随着深度的增加而逐渐减小, 这种分布趋势除了反映人类活动影响造成陆源输入量的

增加外, 还在一定程度上反映了沉积物在埋藏过程中早期成岩作用对铁结合态磷的改造. 在较深部位的沉积物层, 有机质降解消耗溶解氧, 使环境变得相对还原, 从而导致铁磷矿物还原溶解, 释放出的磷酸盐通过孔隙水向上迁移, 在氧化还原电位较高的表层沉积物中形成矿物而沉淀, 表层沉积物对磷酸根迁移的“屏蔽效应”造成了铁磷矿物在沉积物表层富集^[14, 15]. Fe-P 在细、中、粗 3 个粒级的平均含量大小顺序为: 细 > 中 > 粗, 大小分别为 0.036、0.023 和 0.014 mg/g, 占总磷的份额分别为 11.33%、10.55% 和 8.09%. 细粒级和粗粒级沉积物中 Fe-P 的最小值都出现在表层以下 88 cm 处, 中粒级则出现在柱状样的最底部 92 cm 处. Fe-P 的最大值细粒级出现在

表层 20 cm 处, 含量为 0.048 mg/g; 中粒级的最大值为 0.046 mg/g (38 cm), 而粗粒级的最大值在表层以下 8 cm 处, 大小为 0.017 mg/g.

闭蓄态磷(Oc-P)主要是紧密包裹在铁、铝等矿物颗粒中的磷, 较难释放^[16]. Oc-P 垂向变化模式与 Fe-P 十分类似. 除中粒级外, 细、粗 2 个粒级分别在 20 cm 和 30 cm 以上呈波状变化, 而在其下均自上而下呈明显的递减趋势, 这也可以从沉积物表层氧化还原的“屏蔽效应”得到解释. 3 个粒级 Oc-P 的平均值分别为 0.025、0.013 和 0.010 mg/g, 占总磷的百分含量分别为 7.93%、6.09% 和 5.82%. Oc-P 的最大值在细、中 2 个粒级的表层, 分别为 0.032 mg/g 和 0.019 mg/g, 而粗粒级的最大值则出现在表层以下 30 cm (0.012 mg/g). Oc-P 的最小值都出现在柱状样的底层, 分别为 90 cm (细粒级, 0.015 mg/g)、92 cm (中粒级, 0.009 5 mg/g) 和 92 cm (粗粒级, 0.007 4 mg/g).

钙结合态磷(Ca-P)是胶州湾沉积物中分布最广的 1 种磷形态. 一般来说, 沉积物中钙结合态磷主要包括 2 部分: 自生钙磷(Aca-P)和碎屑态磷(Det-P)^[17]. 其中前者主要是自生成因和生物成因的自生磷灰石磷, 以及与自生碳酸钙共同沉淀的磷(包括生物残骸等, 如鱼骨、藻类壳体等)^[14], 后者主要是来源于流域内风化侵蚀产物中磷灰石矿物晶屑等. 胶州湾沉积物 B3 岩芯的 Ca-P 占总磷的百分比在 40% ~ 60% 之间, 具有明显的海相沉积的特点. 其中 Aca-P 的平均含量为 0.048 mg/g (中粒级) > 0.044 mg/g (粗粒级) > 0.039 mg/g (细粒级), 并且占总磷的百分数大小顺序为粗 > 中 > 细. Aca-P 的最大值在细颗粒沉积物中出现在柱状样的底部, 大小为 0.053 mg/g, 并且自上而下 Aca-P 的含量逐渐增大, 说明胶州湾沉积物中的钙磷有被埋藏的趋势, 相对而言, Aca-P 在中、粗 2 个粒级沉积物中的垂向变化幅度较大且模式较为复杂, 说明 Aca-P 受到多种因素的影响. Det-P 的垂向变化模式较为一致, 即自上而下呈波状增加, 并且最大值除细颗粒在表层以下 10 cm 外, 中、粗粒级都在柱状样底部的 88 cm 和 78 cm. 沉积物柱状样中 Det-P 的平均含量分别为 0.098 mg/g (细粒级)、0.077 mg/g (中粒级) 和 0.051 mg/g (粗粒级), 占总磷百分比的大小顺序为 35.37% (细) > 31.06% (中) > 29.97% (粗).

有机磷的含量直接影响到可供初级生产力溶解磷的利用水平^[18], 并且有机磷主要是通过陆源输入和食物链等生物过程形成的. 对胶州湾 B3 岩芯来

说, 有机磷只占总磷相对较小比例, 且不同粒级中有机磷的垂向模式不同并且变化复杂. 所研究的 3 个粒级中有机磷平均含量的顺序为 0.092 mg/g (细粒级) > 0.047 mg/g (中粒级) > 0.033 mg/g (粗粒级), 占总磷的百分比的大小顺序是细 > 中 > 粗.

胶州湾沉积物 B3 岩芯不同粒级总磷的平均含量为: 0.317 mg/g (细粒级)、0.218 mg/g (中粒级) 和 0.175 mg/g (粗粒级), 其极值出现的沉积层并不相同, 在细颗粒沉积物中, 最大值在表层以下的 68 cm (0.362 mg/g), 最小值在表层以下的 78 cm (0.266 mg/g). 在中、粗粒度沉积物总磷的最小值均出现在表层以下 2 cm, 含量分别为 0.168 mg/g 和 0.139 mg/g, 中粒度沉积物总磷的最大值出现在表层为 0.251 mg/g, 而粗粒度的总磷的最大值为 0.238 mg/g, 出现在表层以下 26 cm.

由上述讨论可以看出, 除了自生钙磷和有机磷稍有出入外, 各形态磷在不同粒级沉积物中的含量基本上遵循着细 > 中 > 粗的顺序(图 2), 并且各形态磷对总磷循环的贡献也不尽相同. 如图 3 所示, 只有 Fe-P 和 Oc-P 占总磷的分额随着粒度的变大而逐渐减小, 而 Aca-P 则随着粒度的变粗, 占总磷的分额逐渐增大, 这可能与 Aca-P 的组成有关. Ex-P、Al-P 和 Det-P 占总磷的份额则是中粒级的最大, 细、粗粒级次之, 而 OP 则是在中粒级占总磷的份额最小, 对磷循环的贡献较细、粗 2 个粒级较小. 从上述结果可以发现, 粒度仅仅是影响沉积物磷含量大小的其中 1 个因素, 除此之外还受诸如沉积物特性(如 pH、温度等)、水动力、生物扰动等多种因素的影响. 另外, 从图 3 可以看出, 无论在哪个粒级, 无机磷是胶州湾沉积物中磷的主要形态, 有机磷只占较小的比例, 这与长江口沉积物中磷的优势赋存形态不同^[19], 可能与不同海域沉积物的组成和性质有关.

2.2 沉积物中磷含量及其分布的控制因素

影响沉积物中磷的含量及分布的因素很多, 如沉积物的粒度、沉积物的组成、温度、盐度、含水率、沉积物的氧化还原环境等. 本研究分析了 B3 柱状样沉积物中磷与各环境因子的相关系数如表 1 所示.

①Ex-P: 按照赵一阳^[20]的元素粒度控制律, 绝大多数元素的含量随着沉积物粒度的变细而升高, 因而大多数元素的含量与沉积物的粗粒度含量呈负相关, 与细粒度含量呈正相关. 胶州湾沉积物中可交换态磷与细颗粒(< 31 μm)和中粒级(31 ~ 63 μm)的含量呈显著的正相关关系, 相关系数为 0.59 和

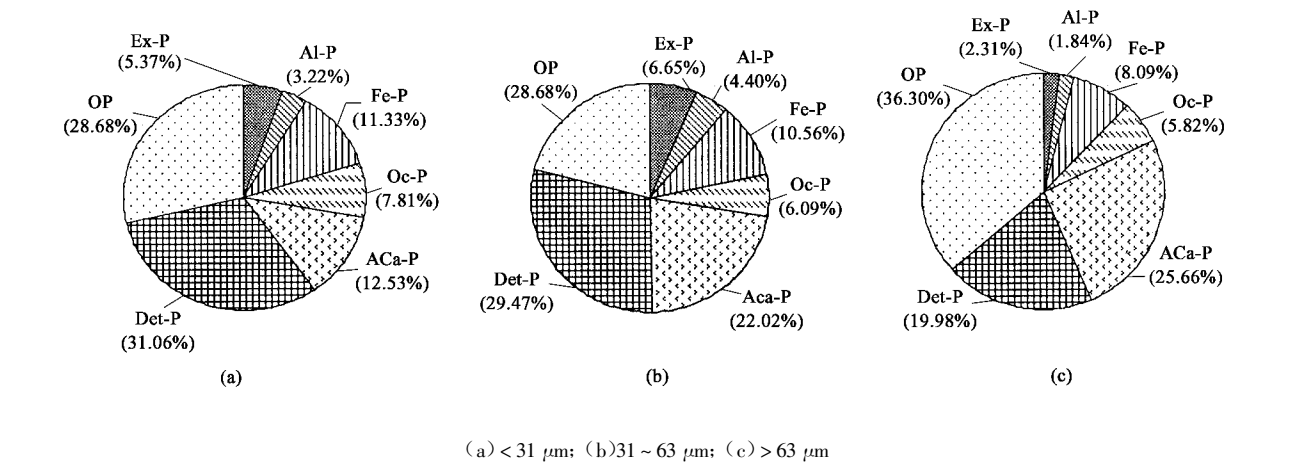


图3 胶州湾沉积物中不同形态磷在总磷中所占的分额

Fig.3 Percentage of different phosphorus forms in Jiaozhou Bay sediments

0.67,而与粗粒级($< 63\ \mu\text{m}$)呈负相关,相关系数为 -0.37 ,说明沉积物中可交换态磷的含量和分布主要受细、中粒级的物理吸附作用的影响,并且由于较细的颗粒具有较大的比表面积,因而吸附磷的可能性就比较大。

②Al-P、Fe-P、Oc-P:这3种形态的磷的含量在某种程度上受到有机质的影响较大,尤其是在细粒级沉积物中,其与OC的相关系数分别为0.35、0.56和0.56,这可能与有机质在降解过程中所释放出来的溶解态磷被铁(铝)的(氢)氧化物的吸附有关。Fe-P和Oc-P在各个粒级与OC都呈较好的相关关系,Al-P在中、粗2个粒级中与OC的相关关系并不明显。许金树^[21]的研究表明,Al-P和Fe-P都可以作为指示沉积物质量的重要指标之一,笔者的研究也证明Al-P、Fe-P和Oc-P都可以作为重要的污染指标之一来指示沉积物的环境质量^[2],它们与OC较显著的相关关系又证明了这一点。这3种形态的磷与细、中粒级沉积物的含量都呈正相关关系,而与粗粒级的含量都呈不同程度的负相关,说明这3种形态的磷主要在细、中粒级沉积物中积累。另外Al-P、Fe-P和Oc-P的含量也受到沉积物的氧化还原环境的影响,如大都与氧化还原电位(E_s 和 E_h)呈不同程度的正相关。

③ACa-P:研究区域内的沉积物细、中、粗颗粒的含量和分布ACa-P的相关关系均不显著,说明影响其含量和分布的因素除了粒度之外,还受生物扰动、水动力等诸多条件的影响。研究还表明,ACa-P与OC在细、粗2个粒级沉积物中相关性较好,相关系数分别为0.36和0.60,说明ACa-P与有机质在沉积物中的积累和降解有关,这与Frankowski^[17]的研

究结果相吻合。Det-P的含量与沉积物中各个粒级的相关性均不显著,说明其含量与沉积物本身的特性无关,可能是由于碎屑态磷主要是来自于沉积物中原生矿物颗粒的一部分磷的缘故。Det-P与OC在细、粗粒级的沉积物呈较显著的负相关关系,相关系数分别为 -0.47 和 -0.56 。

④OP和TP:沉积物中的OP主要受有机质的控制。本研究也发现,在3个粒级中,各粒级OP与OC都呈较显著的正相关关系(相关系数分别为0.49、0.51和0.52),并且OP与细粒级的含量也呈较好的相关关系(相关系数为0.43),这是由于粒径小的颗粒表面积大,表明容易附着生物碎屑等有机物质,从而使OP的含量随细颗粒含量的增加而增加。由于总磷是各项磷的总和,受多种因素的影响,因此TP与OC和不同粒级含量之间的相关关系并不明显。

另外,由表1可以看出,除Ca-P外,含水率(ϕ)大都与不同形态、不同粒级的磷呈较为显著的负相关,即沉积物的含水率愈高,其磷的含量则愈低。

2.3 沉积物中潜在的生物可利用磷(BAP)

沉积物中不同结合态磷具有不同的环境化学行为和生物可利用性,对上覆水体富营养化发生潜在不可忽视的影响,如藻类等浮游植物对沉积物中的Al-P和OP具有优先吸收的性能^[22]。生物可利用磷是指沉积物中能够以溶解态磷酸盐释放,并被藻类生长所吸收利用的那部分磷,虽然估算生物可利用磷大部分要依赖于浸取方式^[23],但是通过研究沉积物中磷形态的含量可用来估算潜在的生物可利用磷的上限。沉积物中的Ca-P是近岸海域及河口海岸等水体中磷酸盐重要的蓄积库,Ca-P由于其较高的溶解度常数,在沉积物中是相对惰性的一部分,因此它

表 1 磷与各环境参数的相关系数($n = 18, p < 0.05$)
Table 1 Correlationship between phosphorus and environmental factors($n = 18, p < 0.05$)

环境参数	沉积物粒度/ μm	Ex-P	Al-P	Fe-P	Oc-P	ACa-P	Det-P	OP	TP
pH	< 31	- 0.14	- 0.19	- 0.28	- 0.29	0.29	0.32	0.05	0.06
	31 ~ 63	0.13	- 0.22	0.22	- 0.11	- 0.11	0.24	0.05	0.15
	> 63	- 0.20	0.01	- 0.18	- 0.47	- 0.17	0.19	0.32	0.45
Eh	< 31	0.13	0.28	0.63	0.64	0.26	- 0.01	0.47	0.26
	31 ~ 63	0.64	- 0.15	0.28	0.38	0.13	0.37	- 0.08	0.23
	> 63	0.21	- 0.23	0.49	0.57	- 0.24	0.61	- 0.31	- 0.08
Es	< 31	0.16	0.36	0.32	0.43	- 0.17	0.10	0.18	0.32
	31 ~ 63	0.10	0.39	- 0.08	0.36	0.11	- 0.17	- 0.53	- 0.41
	> 63	- 0.04	0.42	0.26	0.17	0.08	- 0.01	0.09	0.13
ϕ	< 31	- 0.52	- 0.74	- 0.68	- 0.62	0.68	0.21	- 0.31	- 0.50
	31 ~ 63	0.25	0.26	0.25	0.09	0.05	0.40	- 0.01	0.17
	> 63	- 0.02	0.20	0.46	0.44	- 0.59	0.57	- 0.64	0.56
OC	< 31	- 0.23	0.35	0.56	0.56	0.36	- 0.47	0.49	0.28
	31 ~ 63	0.03	0.21	0.34	0.35	0.12	- 0.19	0.51	0.39
	> 63	- 0.02	0.07	0.64	0.71	0.60	- 0.56	0.52	0.34
粒度	< 31	0.59	0.40	0.31	0.39	- 0.29	- 0.16	0.43	0.38
	31 ~ 63	0.67	0.36	0.74	0.64	- 0.12	0.61	- 0.12	0.21
	> 63	0.37	- 0.16	- 0.57	0.52	0.29	- 0.14	0.14	- 0.24

对上覆水体的影响是微乎其微,而闭蓄态磷是紧密包裹在铁铝矿物颗粒中的磷,很难释放和被生物所利用,因此对于胶州湾沉积物来说,Ca-P(包括 A Ca-P 和 Det-P)和 Oc-P 含量的确定对评价该海域环境中生物可利用磷的富集量十分有用.Fe-P 在有氧环境中被看作是 1 种永久的磷汇,而在厌氧环境下被看成 1 种暂时性的磷汇.在趋于还原的胶州湾沉积环境中,Fe-P 趋于被还原释放,OP 也可以通过矿化作用逐渐被生物所利用,所以在胶州湾沉积物中 Ex-P、Al-P、Fe-P 和 OP 可以被视为胶州湾沉积物中潜在的生物可利用磷.

胶州湾 B3 岩芯沉积物中,不同粒径中生物可利用磷(Ex-P、Al-P、Fe-P 和 OP 之和)的垂向分布大致随着深度的增加而逐渐减小,说明随着沉积作用的加强,沉积物中的生物可利用磷逐渐向非生物可利用性磷转化.3 个不同粒径中非生物可利用磷平均在 50.32%(细)、63.48%(中)和 61.48%(粗)不能为生物所利用,而是被埋藏或运移到外海沉积,其中非生物可利用性磷在中、粗粒级沉积物中所占的比例要高于在细粒级中所占的比例.在所研究的 B3 岩芯沉积物中,3 个粒径沉积物中生物可利用性磷的含量分别为 0.10 ~ 0.36 mg/g(细粒级,平均值 0.16

mg/g)、0.073 ~ 0.123 mg/g(中粒级,平均值 0.093 mg/g)和 0.053 ~ 0.145 mg/g(粗粒级,平均值 0.086 mg/g),说明细颗粒沉积物中的磷更易被释放被生物所利用,并且这部分磷对胶州湾的富营养化及水华现象具有重要的作用.生物可利用磷的大小反映了沉积物中潜在的可供生物利用的活性磷的含量,由于 BAP 可以通过化学和生物的作用转化为活性磷而进入水体中,从而影响着磷酸盐在沉积物-水界面之间的交换速率,因此 BAP 的含量与水体中磷酸盐的含量必然存在着某种相关.另一方面,BAP 通过沉积物-水界面之间的交换,进而影响上覆水体的富营养化水平,而这在浮游植物数量上必然有反映.通过 ^{210}Pb 测年计算胶州湾的沉积速率,从而确定沉积物的年龄^[2].表 2 给出的是沉积层所对应年代.表 3 列出的是对应于不同年代沉积物中的生物可利用磷与水体中磷酸盐的相关系数.

从表 3 可以看出,沉积物中的生物可利用磷大都与水体中的磷酸盐基本上呈正相关,并且这种相关性在与 Ex-P 较其它形态磷表现得更为显著,说明沉积物中的可交换态磷(Ex-P)更易释放进入上覆水体,成为浮游植物进行光合作用的营养成分.胶州湾沉积物中的生物可利用磷总量的变化与浮游植物数

表 2 胶州湾沉积物层及其对应年代

Table 2 Sediment layers and corresponding years in Jiaozhou Bay

深度/cm	年份
0	2003
5	2001
9	1994
13	1987
17	1984
23	1964
31	1938
39	1912
49	1879
69	1824

量也呈一定程度的正相关,并且沉积物的粒度越细,生物可利用性磷与浮游植物数量的相关性就越显著,说明浮游植物生长越繁盛活跃的地方,沉积物中各形态的生物可利用磷的含量就越高,也就是说浮游植物的生长活动需要大量的包括磷在内的营养成分,这些营养成分或来自于水体,或来自沉积物中可利用的那部分,这在一定程度上加剧了沉积物中有机质的氧化分解,矿化了的部分在生物扰动的基础上释放进入上覆水体被生物所利用^[24].而沉积物中生物可利用性磷的含量越高,其通过间隙水向上覆水体释放的磷就越多,因此沉积物中的可利用磷大都与水体中磷酸盐和浮游植物的数量呈正相关.

表 3 不同形态生物可利用磷与水体中磷酸盐的相关关系($n=8, p<0.05$)

Table 3 Correlationship between the bioavailable phosphorus and phosphate in overlying water ($n=8, p<0.05$)

项目	粒度/ μm	Ex-P	Al-P	Fe-P	有机磷	BAP
水体中的磷酸盐	< 31	0.58	0.21	0.22	0.23	0.19
	31 ~ 63	0.22	0.32	0.01	0.58	0.48
	> 63	0.65	0.96	0.21	0.34	0.36
浮游植物数量	< 31	0.72	0.54	0.42	0.33	0.48
	31 ~ 63	0.58	0.04	0.35	0.47	0.44
	> 63	0.51	-0.09	0.22	0.48	0.39

3 结论

用分级浸取法将胶州湾沉积物中的磷分为 7 种形态,其中无机磷是胶州湾沉积物主要赋存形态,其含量远大于有机磷,且 Ca-P 是无机磷中的优势形

态,并且不同的粒级各形态磷的含量和所占总磷的比例不同,但大都是沉积物的粒度越细,其含量则越高.粒度、沉积物的氧化还原电位、pH 及含水率等都是影响沉积物中磷的形态及含量的因素之一.在此基础上,生物可利用磷的研究结果表明,可交换态磷、铝结合态磷、铁结合态磷和有机磷等 4 种形态是胶州湾潜在的生物可利用磷,在总磷所占的比例不足 50%,在 3 个粒级中生物可利用磷的平均含量分别为:0.16 mg/g(细粒级)、0.093 mg/g(中粒级)和 0.086 mg/g(粗粒级),并且沉积物的粒度越细,生物可利用磷的含量就越高.沉积物中生物可利用磷的含量与浮游植物的数量和水体中的磷酸盐呈正相关.

参考文献:

[1] 侯立军, 陆健健, 刘敏, 等. 长江口沙洲表层沉积物磷的赋存形态及生物有效性[J]. 环境科学学报, 2006, 26(3): 488 ~ 494.

[2] 戴纪翠, 宋金明, 李学刚, 等. 胶州湾沉积物中的磷及其环境指示意义[J]. 环境科学, 2006, 27(10): 1953 ~ 1962.

[3] Song J M, Luo Y X, Li X X, *et al.* Forms of phosphorus and silicon in the natural grain size surface sediments of the southern Bohai Sea[J]. Chin J Oceanol Limnol, 2003, 21(3): 286 ~ 292.

[4] Andrieux-Loyer F, Aminot A. Phosphorus forms related to sediment grain size and geochemical characteristics in French coastal areas [J]. Estuarine, Coastal and Shelf Science, 2001, 52: 617 ~ 629.

[5] Ostrofsky M L. Phosphorus species in the surficial sediments of Lakes of Eastern North America [J]. Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences, 1987, 44: 960 ~ 966.

[6] Williams J D H, Jaquet J M, Thomas R L. Forms of phosphorus in the surfical sediments of Lake Erie[J]. Journal of the Fisheries Research Board of Canada, 1976, 33: 413 ~ 429.

[7] 沈志良. 胶州湾营养盐结构的长期变化对生态环境的影响[J]. 海洋与湖沼, 2002, 33(3): 322 ~ 331.

[8] 吕晓霞, 宋金明, 袁华茂, 等. 南黄海表层不同粒级沉积物中氮的地球化学特征[J]. 海洋学报, 2005, 27(1): 64 ~ 69.

[9] Ruttenberg K C. Development of a sequential extraction method for different forms of phosphorus in marine-sediments [J]. Limnology and Oceanography, 1992, 37: 1460 ~ 1482.

[10] Ruttenberg K C, Berner R A. Authigenic apatite formation and burial in sediments from non-upwelling, continental margin environments [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1993, 57: 991 ~ 1007.

[11] Jensen H, Thamdrup B. Iron-bound phosphorus in marine sediments as measured by bicarbonate-dithionite extraction [J]. Hydrobiologia, 1993, 253: 47 ~ 59.

[12] Nguyen L M. Phosphate incorporation and transformation in surface sediments of a sewage-impacted wetland as influenced by sediment sites, sediment pH and added phosphate [J]. Ecological Engineering, 2000, 14: 139 ~ 155.

[13] 李学刚,宋金明,李宁,等. 胶州湾沉积物中氮与磷的来源及其生物地球化学特征[J]. 海洋与湖沼, 2005, 36(6): 82 ~ 91.

[14] 王雨春,马梅,万国江,等. 贵州红枫湖沉积物磷赋存形态及沉积历史[J]. 湖泊科学, 2004, 16(1): 21 ~ 27.

[15] 万国江. 湖泊沉积物-水界面地球化学[A]. 见: 地球科学基金项目研究进展(一)[C]. 北京: 地震出版社, 1994.

[16] 李悦,乌大年,薛永先. 沉积物中不同形态磷提取方法的改进及其环境地球化学意义[J]. 海洋环境科学, 1998, 17(1): 15 ~ 20.

[17] Frankowski L, Bolalek J, Szostek A. Phosphorus in bottom sediments of Pomeranian Bay (Southern Baltic-Poland) [J]. Estuarine, Coastal and Shelf Science, 2002, 54: 1027 ~ 1038.

[18] Edlund G, Carman R. Distribution and diagenesis of organic and inorganic phosphorus in sediment of the Baltic proper [J]. Chemosphere, 2001, 45: 1053 ~ 1061.

[19] 侯立军,刘敏,许世远,等. 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): 7 ~ 12.

[20] 赵一阳,鄢明才. 中国浅海沉积物地球化学[M]. 北京: 科学出版社, 1994. 1 ~ 203.

[21] 许金树,李亮歌. 台湾海峡中、北部沉积物中磷的存在形态[J]. 海洋与湖沼, 1999, 21(1): 62 ~ 69.

[22] 华兆哲,朱晓青,王晓蓉. 太湖沉积物磷释放对羊角月芽藻的生物可利用性研究[J]. 环境科学学报, 2000, 20(1): 100 ~ 105.

[23] Liu S M, Zhang J, Li D J. Phosphorus cycling in sediments of the Bohai and Yellow seas [J]. Estuarine, Coastal and Shelf Science, 2004, 59(2): 209 ~ 218.

[24] 吕晓霞,宋金明,袁华茂,等. 南黄海表层沉积物中氮的潜在生态学功能[J]. 生态学报, 2004, 24(8): 1635 ~ 1642.