

方知库
Eco-Environmental
Knowledge Web

环境科学

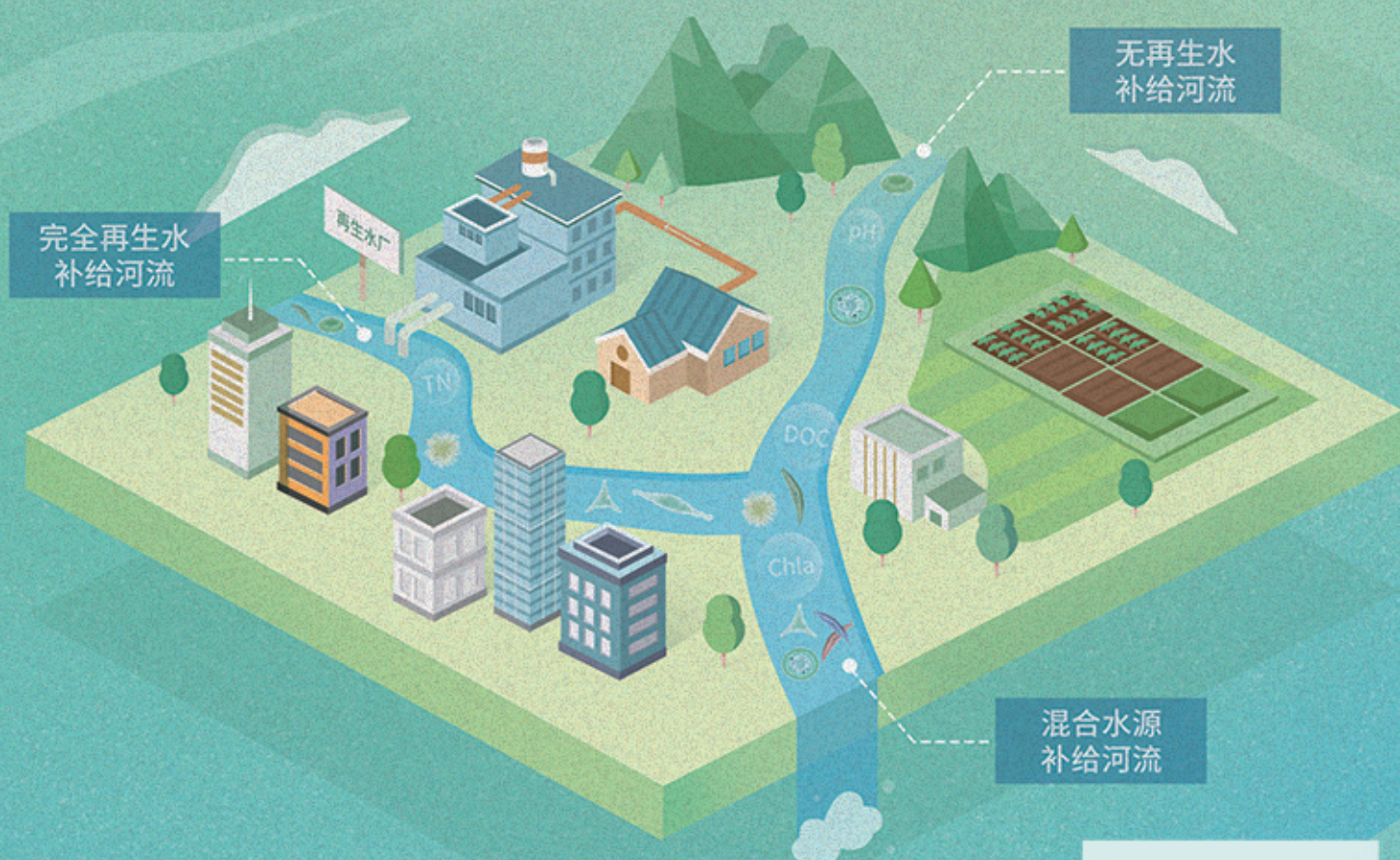
ENVIRONMENTAL SCIENCE

ISSN 0250-3301 CODEN HCKHDV

HUANJING KEXUE

不同水源补给河流浮游植物群落结构特征及其与环境因子的关系

侯颖, 李信, 白灵, 白乙娟, 张淑荣, 王圣瑞, 郑蕾, 丁爱中



■ 主办 中国科学院生态环境研究中心

■ 出版 科学出版社



2022年12月

第43卷 第12期

Vol.43 No.12

目次(卷终)

关中平原城市群 PM _{2.5} 时空演变格局及其影响因素	张军, 金梓函, 王玥, 李旭, 戴恩华 (5333)
中原城市群 PM _{2.5} 浓度驱动因子联动效应及非线性影响	周志衡, 周廷刚, 秦宁 (5344)
长株潭城市群 PM _{2.5} 和 O ₃ 浓度时空分布特征及影响因素分析	刘贤赵, 张国桥, 杨文涛, 吴业荣, 李朝奎, 任毅 (5354)
张掖市城区大气细颗粒物 PM _{2.5} 的化学组成及来源解析	潘成珂, 黄韬, 高宏, 常莉敏, 宋世杰, 毛潇萱, 王佳欣, 赵渊, 马建民 (5367)
2018~2019年冬季天津和青岛 PM _{2.5} 中重金属污染特征与健康风险评估	赵明升, 任丽红, 李刚, 刘亚妮, 赵刚, 张佳浩, 高元官, 杨小阳 (5376)
青岛大气降水中金属浓度、溶解度及其来源解析	孔令冬, 祁建华, 张旭 (5387)
2015~2021年陕西关中城市群臭氧污染变化趋势	赵伟, 王硕, 庞晓蝶, 高博, 卢清, 刘明, 陈来国, 范绍佳 (5399)
海南省背景区域臭氧及其前体物污染特征	谢文晶, 邢巧, 谢东海, 吴晓晨, 胡珊珊, 徐文帅 (5407)
基于双维度校验的珠三角区域臭氧生成机制长期时空演化特征识别	杨雷峰, 谢丹平, 杨俊, 韩静磊, 刘丽君, 袁自冰 (5421)
郑州市夏季大气 VOCs 污染特征及来源解析	齐一谨, 王玲玲, 倪经纬, 何海洋, 赵东旭, 龚山陵 (5429)
兰州市夏季挥发性有机物污染特征及来源解析	杨燕萍, 陈强, 孟宪红, 孙健, 王莉娜, 陶会杰, 杨丽丽 (5442)
地下停车场 VOCs 污染特征与健康风险评估	刘妍, 杨宁, 孙露娜, 吴亚君, 宋鹏飞, 赵耀, 姜昆, 毛洪钧 (5453)
缸内直喷汽油车颗粒物化学组分特征	李家琛, 葛蕴珊, 王浩浩, 王欣, 郝利君, 谭建伟 (5464)
废弃物焚烧处理温室气体排放情景模拟与预测	严薇, 刘舒乐, 吴正方, 高庆先, 杜海波, 马占云, 冯鹏 (5470)
长江颗粒(类)金属元素分布、来源和向海输送	刘珈铭, 吴文涛, 刘笑天, 刘军, 王昊, 臧家业, 张爱周, 冉祥滨 (5478)
澜沧江水系氮磷污染及硝酸盐来源解析	郭树芳, 陈安强, 刁斌, 居学海, 黄宏坤, 刘建香, 毛妍婷, 郭云周, 雷宝坤 (5491)
小浪底水库水沙调控期滨河湿地地下水与河水转化关系	肖春艳, 刘怡凡, 赵同谦, 郭晓明, 陈飞宏, 杨晨 (5499)
磨刀门水道输水水库群饮用水水源水质的时空变化	张坤峰, 昌盛, 张琦, 王思瑞, 谢琼, 张茉莉, 樊月婷, 杨光, 付青 (5509)
疫情背景下长江中游地区典型饮用水源中 PPCPs 分布特征与风险评估	樊月婷, 昌盛, 张坤峰, 涂响, 杨光, 王山军, 张茉莉, 谢琼, 付青 (5522)
北江中上游地表水和沉积物中 PAHs 和 PCBs 污染特征和风险评估	昌盛, 白云松, 涂响, 付青, 张坤峰, 潘杨, 王山军, 杨光, 汪星 (5534)
平朔矿区不同水体水化学特征及氟分布成因	孙龙, 刘廷玺, 段利民, 张文瑞, 郑国峰 (5547)
三峡水库典型消落带土壤 DOM 组分特征及其对有效态镉释放影响	张宝豪, 武亚遵, 徐东昱, 高丽, 李艳艳, 王启文, 高博 (5560)
不同溶解氧条件下沉积物-水体系磷循环	刘笑天, 刘军, 王以斌, 刘珈铭, 吴文涛, 冯耀, 臧家业, 冉祥滨 (5571)
2011~2019年鄱阳湖水质演化特征及主要污染因子解析	谢慧钰, 胡梅, 嵇晓燕, 曹炳伟, 贾世琪, 徐建, 金小伟 (5585)
乌梁素海表层沉积物中营养盐和重金属分布特征以及风险评价	杜彩丽, 黎佳茜, 李国文, 李晓光, 赵琛, 张列宇 (5598)
生物炭吸附雨水径流难生物降解有机氮效能及机制	苏增辉, 孙萍, 陈友媛, 罗冠杨, 王秀海, 郑天元 (5608)
不同水源补给河流浮游植物群落结构特征及其与环境因子的关系	侯颖, 李信, 白灵, 白乙娟, 张淑荣, 王圣瑞, 郑蕾, 丁爱中 (5616)
锰氧化物改性生物炭基质材料对典型喹诺酮类抗生素的吸附及其在人工湿地的应用	高惠子, 田伟君, 张子钰, 邹梦圆, 杨淑洁, 赵婧, 储美乐, 江俊峰 (5627)
KOH 活化小麦秸秆生物炭对废水中四环素的高效去除	徐晋, 马一凡, 姚国庆, 张宇珊, 杨李琪, 周娜, 范世锁 (5635)
改性凹凸棒负载硫化亚铁的制备及其对水中 Mo(VI)的吸附机制	练建军, 郭洪艳, 叶天然, 孔巧平, 徐晴, 吴朝阳, 陈波, 牛司平 (5647)
桉树生物炭负载绿色合成纳米零价铁去除水中 Cr(VI)	刘沁文, 丁爱中, 梁信, 谢领辉, 鄢俊彬, 李娜 (5657)
镁改性硅藻土回收废水氮磷产物对水中 Pb ²⁺ 和 Zn ²⁺ 的去除	吴盈秋, 夏鹏, 李远, 王学江 (5667)
钠化改性河南南部膨润土吸附亚甲基蓝性能分析	程飞鹏, 杨冬亮, 常乐, 吴登峰 (5676)
上海市典型工业用地土壤和地下水重金属复合污染特征及生态风险评价	李晓曼, 李青青, 杨洁, 黄沈发, 张施阳, 吉敏 (5687)
重庆市煤矸山周边农用地土壤重金属污染评价和定量溯源解析	马杰, 刘萍, 刘今朝, 郭春会, 张秀, 王玲灵 (5698)
典型石油场地周边土壤重金属形态特征及源解析	官健, 何连生, 李强, 王耀锋, 曹莹, 刘晓雪, 高存富 (5710)
基于 PMF 模型的垃圾焚烧厂周边农田土壤重金属源解析	张恬雨, 胡恭任, 于瑞莲, 林承奇, 黄华斌 (5718)
香河县农田土壤重金属污染生态与健康风险评估	陈瑜佳, 屈星辰, 张斌, 李现涛, 朱国平, 查同刚 (5728)
地质构造单元交接带表土中重金属污染特征对比及源解析:以重庆城口地区为例	刘永林, 吴梅, 刘睿, 李军, 倪润祥, 刘双燕, 田兴磊, 赵家宇, 刘怡, 夏传波 (5742)
新疆典型地区植物和土壤多环芳烃污染特征、来源解析及健康风险评估	杨北辰, 解启来, 郑芊, 郑晓波, 叶金明, 唐成金, 梁晓晖 (5751)
肥料调控强化象草对重度 Cd 污染农田修复效果	伍港繁, 周航, 唐棋, 辜娇峰, 曾鹏, 廖柏寒 (5761)
微碱性土壤施用烟秆生物炭与磷酸盐降低小麦籽粒镉积累	杨艳征, 张银鸽, 李畅, 扶海超, 秦世玉, 王龙, 刘亥扬, 刘红恩, 睢福庆, 赵鹏 (5769)
产多胺细菌提高小麦 Cd 抗性和消减 Cd 吸收机制	姬明飞, 吴雪姣, 李晓哲, 陈兆进, 姚伦广, 张君, 庞发虎, 韩群 (5778)
硫酸盐还原菌对碱性和酸性农田土壤中重金属的钝化效果及其作用机制	高羽, 刘雨辰, 郭晓方, 吉莉, 张桂香, 张哲海, 夏红丽, 何文峰, 张博远 (5789)
巨大芽孢杆菌对土壤理化性质及植物富集镉的影响	王萍, 李一曼, 王雪佳, 许亚琼, 张书强, 李倩, 徐凯莉, 李荣华, 张增强 (5798)
嘉陵江滨岸带不同土地利用类型土壤真菌群落结构与功能多样性	竹兰萍, 徐飞, 王佳颖, 朱智豪, 张拓, 张富斌 (5808)
添加生物炭对琼北地区双季稻田生物固氮的影响	赵炎, 袁新生, 唐瑞杰, 邵晓辉, 李凯凯, 文昌丽, 陈琦琦, 伍延正, 孟磊, 汤水荣 (5819)
基于 g-C ₃ N ₄ 研究环境中甲氧苄啶的光降解行为及其毒性	朱娜, 王星阳, 焦俊恒, 王磊, 梁栋, 李广科, 桑楠 (5832)
“双碳”目标下中国省域碳排放核算分析	杨柏, 秦广鹏, 郭钦 (5840)
长株潭城市群地类转移的碳传导效应与预测	杨旭, 刘贤赵 (5850)
基于分类的张家港市生活垃圾典型处置情景环境效益分析	张涛, 郑钧文, 孙煜霖, 白冬锐, 杨婷, 张冰, 郭含文, 陈坦, 王洪涛 (5861)
《环境科学》第43卷(2022年)总目录	(5873)
《环境科学》征订启事(5386) 《环境科学》征稿简则(5521) 信息(5607,5741,5768)	

不同溶解氧条件下沉积物-水体系磷循环

刘笑天¹, 刘军^{1,2*}, 王以斌¹, 刘珈铭¹, 吴文涛^{1,3}, 冯耀¹, 臧家业¹, 冉祥滨^{1,2}

(1. 自然资源部第一海洋研究所, 海洋生态研究中心和自然资源部海洋生态环境科学与技术重点实验室, 青岛 266061; 2. 青岛海洋科学与技术试点国家实验室, 青岛 266237; 3. 中国海洋大学海洋化学理论与工程技术教育部重点实验室, 青岛 266100)

摘要: 磷是控制富营养化水平和水环境演变的关键元素. 沉积物-间隙水体系是影响近海水体磷循环的主要界面, 而上覆水溶解氧(DO)则是影响这一界面磷转化行为和界面通量的控制因子. 针对近海环境特征, 利用沉积物多管培养装置进行室内实验和动力学过程研究, 探讨了DO变化对沉积物-间隙水体系磷的赋存形态、转化和释放的影响. 结果表明, 上覆水DO变化对沉积物-水界面溶解态活性磷酸盐(DRP)交换通量有显著的影响, 低氧条件下沉积物具有较富氧和无氧更高的DRP交换通量; 富氧条件下沉积物中总磷在表层富集量最高, 具有较高的保存能力, 低氧和无氧状态下沉积物对磷的保存能力降低; 低氧条件下沉积物中铁结合磷的还原溶解和有机质的矿化是水体的主要磷源. 在不同DO条件下, 磷的转换呈现出差异化的特征, 其中低氧状态下沉积物-水界面的变化和理想的早期成岩模式最为接近. 可见, 溶解氧对沉积物-间隙水体系磷的释放和转化有着显著的影响, 是控制磷循环的重要因素.

关键词: 磷; 溶解氧; 沉积物-水界面; 磷形态; 转化速率

中图分类号: X52 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2022)12-5571-14 DOI: 10.13227/j.hjxx.202201245

Phosphorus Cycling in a Sediment-water System Controlled by Different Dissolved Oxygen Levels of Overlying Water

LIU Xiao-tian¹, LIU Jun^{1,2*}, WANG Yi-bin¹, LIU Jia-ming¹, WU Wen-tao^{1,3}, FENG Yao¹, ZANG Jia-ye¹, RAN Xiang-bin^{1,2}

(1. Research Center for Marine Ecology and Key Laboratory of Marine Eco-Environmental Science and Technology of Ministry of Natural Resources, First Institute of Oceanography, Ministry of Natural Resources, Qingdao 266061, China; 2. Pilot National Laboratory for Marine Science and Technology (Qingdao), Qingdao 266237, China; 3. Key Laboratory of Marine Chemistry Theory and Technology, Ministry of Education, Ocean University of China, Qingdao 266100, China)

Abstract: Phosphorus (P) is the major limiting element of marine primary productivity, which controls the eutrophication and evolution of the environment. The variability in dissolved oxygen (DO) in overlying water is the key factor affecting the regional P cycle. In this study, a series of laboratory simulation experiments and numerical simulations were conducted using a multi-tube sediment columnar culture device under different DO levels, and the effects of DO changes on the occurrence form of P and the release and transformation of P in a sediment-water system were evaluated. The results showed that the change in DO had a significant effect on P transformation, thereby influencing the exchange flux of dissolved active phosphate (DRP) at the sediment-water interface, and the sediment had a higher DRP exchange flux under hypoxic conditions in comparison with oxic and anoxic conditions. Furthermore, the total P preservation was the highest in oxygen-enriched sediments, whereas the preservation ability of P decreased in sediments under hypoxic and anoxic conditions. The reductive dissolution of iron-bound P and mineralization of organic matter in sediments under low oxygen conditions were the main P sources of the water column. The transformation of P exhibited differentiated characteristics under different DO conditions, among which the change in the sediment-water interface in the hypoxic state was most similar to the ideal early diagenetic model. Our study documented that the P transformation and release were largely controlled by the variation in DO, which has important environmental significance in the coastal area.

Key words: phosphorus; dissolved oxygen; sediment-water interface; phosphorus speciation; transformation rate

磷作为浮游植物生长所必须的生源物质之一, 是海洋初级生产力的限制性营养元素^[1,2]. 由于人类活动的加剧, 大量的磷进入水体, 造成了富营养化等环境问题; 在近岸海域, 沉积物-水界面对水体磷循环的影响极为重要, 往往作为水体磷的主要来源^[3-5], 特别是受人类活动影响较大的水产养殖区和近岸低氧区等热点区域. 近岸沉积物中的磷来源主要分为外部源(河流、大气沉降和外海的交换等)^[6,7]和自生源(初级生产形成的有机颗粒物的沉降)^[8]. 水体中的活性磷酸盐也可通过一些物理化学过程沉积在沉积物中, 包括吸附在颗粒物表面和形成自生矿物等, 从而在水体中表现为被去除或移除^[9]. 这些被埋藏在沉积物中的磷随着有机物的再

矿化作用发生形态转变, 使得无机和有机磷被释放到沉积物间隙水中, 并随着分子扩散或生物作用回到水体. 这部分通过沉积物-水界面释放到水体中的磷对水环境变化和物质循环影响显著, 成为当前环境科学和海洋科学关注的热点.

磷是氧化-还原敏感参数, 底层水体溶解氧水平往往是控制沉积物-水体系磷循环的关键因子; 在富氧、低氧和无氧等不同溶解氧水平下, 磷在沉积物-水体系中呈现出不同的行为特征, 并在一定程度

收稿日期: 2022-01-24; 修订日期: 2022-04-02

基金项目: 国家自然科学基金项目(41806097, 42176048)

作者简介: 刘笑天(1998~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为沉积物-水界面磷循环关键过程, E-mail: xiaotianliu_7@sina.com

* 通信作者, E-mail: liujun009@fio.org.cn

上改变了沉积物作为水体磷源或磷汇的角色;溶解氧水平除影响参与沉积物-水体系磷循环的微生物群落的活性外,还控制着其他氧化还原敏感参数的生物地球化学循环,使得沉积物中磷的释放和保存呈现出和溶解氧变化较为规律化的响应^[10~12]. 微生物,特别是具有导电属性的一类微生物,如脱硫杆菌和具有解磷作用的丝状芽孢杆菌可以通过“桥联”作用实现电子在厘米级的转移,从而驱动沉积物中的铁和硫循环,在一定程度上提高上层沉积物中磷的转化速率和空间^[13,14]. 除富营养化外,人类活动加剧还导致水体脱氧过程的加剧,并在全球变暖背景下(如水体层化现象加剧)变得极为典型,潜在影响磷循环过程^[15~18]. 有研究表明,磷的释放通量随着底层水体溶解氧的降低而增加^[19];这部分磷为浮游植物和其他生物的生长提供了必要的物质基础,甚至引起有害藻类暴发等生态问题^[20]. 可见,近岸海域沉积物中磷的地球化学过程的变化和上覆水体环境密切相关,是影响生态系统稳定的重要界面^[15,21,22],这在当前近岸海域富营养化和脱氧加剧的情况下变得尤为重要.

在机制上,大家普遍认为铁锰氧化物在低氧条件下会发生还原溶解,从而将大量的磷释放到水体中;硫酸盐还原作用也会导致沉积物中有机质分解,从而促进磷向水体的释放^[23],如波罗的海^[11]和长江口^[22]等. 然而,由于过程和机制的复杂性,大多数的研究集中在界面释放通量等易量化的过程上,这导致海洋中溶解氧的变化对磷的迁移转化过程和释放机制等行为的研究还不系统,缺少不同溶解氧水平下沉积物-水体系的对比分析和机制研究. 乳山湾及其邻近海域位于山东半岛,是重要的海洋经济贝类养殖区^[24]. 已有研究发现,乳山湾及其邻近海域出现了季节性低氧现象,是进行不同溶解氧水平下沉积物-水体系磷循环研究较为理想的区域^[25,26]. 本研究通过沉积物柱状样的培养实验,分析了不同溶解氧条件下柱状沉积物中磷的赋存形态、转化过程和释放通量的变化,并利用活性物质转化模式,从地球化学视角探讨近岸底层水体不同溶解氧状态下磷的地球化学行为和调控机制,以期近海环境问题的研究提供科学基础.

1 材料与方法

1.1 样品采集和预处理

于2016年8月在乳山湾近岸海域低氧区利用多管重力柱状取样器(KC-Denmark Ltd., Denmark)采集沉积物样品,使用酸洗处理后的有机玻璃管(内径50 mm,长300 mm;预先在1% HCl溶液中浸

泡48 h以上,用 Milli-Q 水清洗至中性)嵌入沉积物柱状样采样器中采集柱状样,平行采集6管;用于培养的沉积物柱状样长150 mm,为培养管上端留出150 mm的空间,用于注入不同溶解氧(DO)水平的上覆水进行培养. 样品采集后,将培养管上下两端密封,上端空间充氮气(N₂)防止上层沉积物被氧化,并抑制生物和化学转化等. 采集后的柱状样品在和底层海水温度相近的条件下避光保存;现场另采集底层海水,经聚醚砜滤膜过滤后低温下避光保存,用于后续培养实验. 另采集1根沉积物柱状样,在实验室充N₂的手套箱内1~2 cm间隔分割,获取沉积物湿样和间隙水样品用于各参数分析,相关分析和观测作为背景值与培养中所获得的数据进行对比分析.

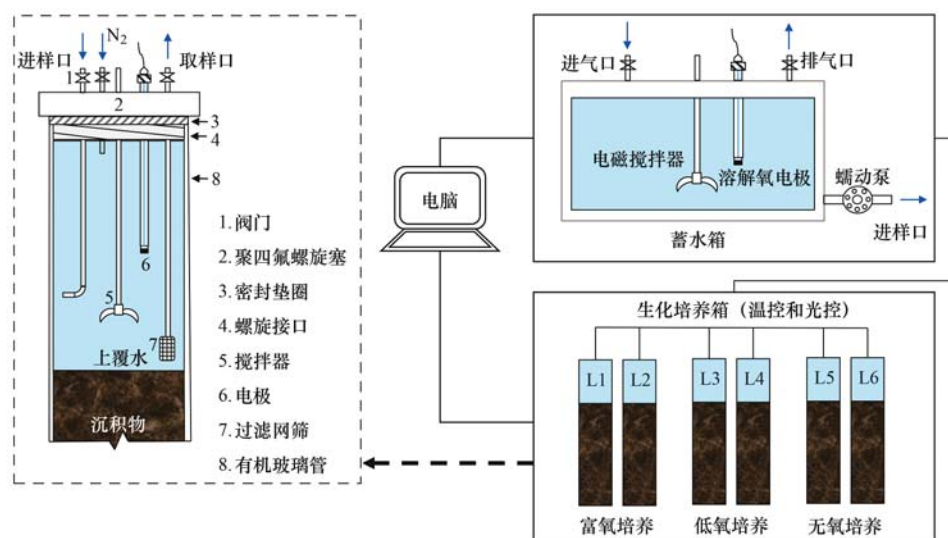
1.2 培养实验设计

1.2.1 实验装置

沉积物柱状样的培养实验采用多管培养装置平行进行,每组DO水平进行2个平行实验,以提高实验结果的准确性. 图1是多管培养装置示意图,上覆水体积为300 mL左右. 培养时,在进样和取样过程中沉积物-水界面应避免明显可见的物理扰动,上覆水能够均匀地混合,取样进样等过程尽量避免空气的污染,上覆水溶解氧、pH、氧化还原电位(Eh)等参数在取样和进样前后能够实时监测. 本实验所用玻璃和聚四氟乙烯器皿在使用前于1% HCl溶液中浸泡48 h以上,并用 Milli-Q 水清洗至中性.

1.2.2 培养过程

根据富氧、低氧和无氧的定义^[27,28]设置培养实验中上覆水DO条件,将实验分为3组,分别为富氧(213 $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)、低氧(60 $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)和无氧(准无氧,2.45 $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)培养. 将上述处理好的底层海水缓慢注入到培养管上端,进样期间水样通过进样口注入,并顺管壁缓缓流下,以避免沉积物表面受到扰动而出现明显的沉积物再悬浮现象. 水样进样量大于上端所留空间(注满培养管后约有50 mL的水样从取样口溢出),以赶走水柱顶端的氮气. 利用蠕动泵控制培养装置中上覆水的周转时间接近于实际现场水流条件(ADCP监测显示现场往复流 $<0.2\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$);用于培养的上覆水通过控制氮气充入时间调节初始水样和蓄水箱的溶解氧水平,并通过溶解氧电极实时监控,以保证溶解氧处于稳定水平. 最后将进样口和取样口密封,培养装置置于生化培养箱(SHP 250,上海精宏)内恒温避光进行时间序列的培养实验. 培养中,每1~2 d取样一次,连续培养12 d;取样结束后,按上述进样方法加入过滤的底层海水,使培养管上端重新充满上覆水,并进行下一阶段实验.



改自文献[27]

图1 沉积物柱状样多管培养装置示意

Fig. 1 Schematic diagram of sediment columnar multi-tube culture device

1.2.3 样品采集和预处理

取样时,先从培养管上端缓缓充入氮气,用40 mL 碘量瓶通过取样口收集水样,后用聚醚砜滤膜过滤、分样;其中10 mL 样品加入0.1 mL 优级纯硝酸(HNO_3)后4℃冷藏保存,用于分析铁离子(Fe^{2+})和锰离子(Mn^{2+});另外30 mL 样品在-20℃条件下冷冻保存,用于溶解态活性磷酸盐(DRP)、氨氮(NH_4^+)、硝酸盐(NO_3^-)、亚硝酸盐(NO_2^-)和溶解态有机碳(DOC)的测定.连续12 d 室内培养结束后,立即在手套箱内对沉积物柱状样进行分割,间隔为1~2 cm.分割后得样品密封于50 mL 离心管,离心后的沉积物样品用于分析各赋存形态磷的含量,离心获得的间隙水用于分析营养盐、 Fe^{2+} 和 Mn^{2+} ;上述操作均在 N_2 的保护下进行.实验中所用试剂纯度均为优级纯.

1.3 样品分析

1.3.1 水样分析

上覆水和间隙水中溶解无机氮(DIN)和DRP利用营养盐自动分析仪(SEAL Analytical GmbH, QuAAtro, Germany)进行测定,其检出限分别为:DRP为 $0.024 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, NO_3^- (以N计,下同)为 $0.015 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, NO_2^- 为 $0.003 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, NH_4^+ 为 $0.040 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$,相对标准偏差<0.3%,DIN为 NO_3^- 、 NO_2^- 和 NH_4^+ 之和.水样中的溶解态Fe和Mn采用ICP-MS(Agilent, 7500a, America)进行测定,其测量误差均小于5%.间隙水中所有溶解态Fe和Mn计为 Fe^{2+} 和 Mn^{2+} [29].利用微电极(Field Microsensor Multimetric, Denmark)测量上覆水DO和硫化氢(H_2S).

1.3.2 沉积物分析

(1) 密度、孔隙度、Eh、DO和 H_2S 沉积物干密度和含水率的测定,先用已知质量和体积的不锈钢环刀装满沉积物样品并压实,然后将其置于烘箱中45℃条件下烘干至恒重,根据前后的重量差和体积得到沉积物的干密度和含水率.取一定体积的间隙水称重,得到间隙水的密度,再根据沉积物的含水率,计算得到一定体积的沉积物中间隙水的体积,间隙水体积除以对应沉积物的体积即为孔隙度.使用校准后的氧化还原电位计(AZ-8651, pH/OPR METER)分析沉积物的Eh,利用微电极测量沉积物DO和 H_2S 剖面.

(2) 磷赋存形态 培养实验结束后,将沉积物进行冷冻干燥并研磨,采用改进后的连续提取法(SEDEX方法)对磷的赋存形态进行分析,依次提取可交换态磷(Exch-P)、铁结合态磷(Fe-P)、自生磷(Auth-P)、碎屑磷(Detr-P)和有机磷(Org-P),各形态分析的相对标准偏差<10%.颗粒态总磷(Tot-P)为Exch-P、Fe-P、Org-P、Auth-P和Detr-P的含量之和,活性磷(Reac-P)为Exch-P、Fe-P和Org-P的含量之和[27,30].

另外,Fe-P提取后的溶液分2份,一份测磷酸盐,另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, 美国)测铁和锰,多次测定的相对标准偏差<10%;此过程中所分析的铁和锰记为 Fe_{CDB} 和 Mn_{CDB} ,为铁和锰元素可还原的非晶形氧化物或氢氧化物形态[30~33].

1.3.3 底界面过程

(1) 沉积物-水界面的物质交换通量 沉积物-

水界面的物质交换通量可以通过培养实验上覆水中相关参数的时间变化计算得到^[34]:

$$J = (c_t - c_i)V/(t \cdot S) \quad (1)$$

$$c_i = [(V - V_0)c_{t-1} + V_0c_0]/V \quad (2)$$

式中, J 为交换通量 [$\mu\text{mol} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{d})^{-1}$], 正值表示溶质从沉积物中释放, 负值则表示溶质从水体清除, 即向沉积物富集; c_i 为进样时上覆水中物质的实际浓度 ($\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$); c_t 和 c_{t-1} 为 t 时刻和 $t-1$ 时刻上覆水样品直接测定的浓度, t 为培养时间 (d); V 为上覆水的体积 (L); S 为沉积物-水界面的面积 (m^2); c_0 为每次进样时原始底层海水中物质的浓度; V_0 为每次取样的体积 (L). 本文分别计算了 DRP 、 NH_4^+ 、 NO_3^- 、 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 、 H_2S 和 DOC 等交换通量.

(2) 培养中沉积物中磷的损失量

$$P_{\text{loss}} = \int_0^z \rho(C_i - C_0) dz \quad (3)$$

式中, P_{loss} 为培养后沉积物损失的总磷 (μmol); S 为培养管横截面积 (cm^2); ρ 为沉积物的干密度 ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$); C_0 和 C_i 分别为沉积物培养前后磷的含量 ($\mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$); z 为沉积物深度 (cm).

1.3.4 间隙水模型

基于一维稳态模型, 对间隙水剖面化学参数变率进行模拟, 得到其浓度拟合曲线和周转速率 (生产和消耗) 进行模拟^[35]:

$$\frac{d}{dx} \left[\alpha(D_s + D_b) \frac{dc}{dx} \right] + \alpha\beta(c_0 - c_i) + R = 0 \quad (4)$$

式中, x 为沉积物深度 (cm), c 为间隙水中溶质的浓度 ($\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$), α 为孔隙度 ($\text{cm}^3 \cdot \text{cm}^{-3}$), D_s 为曲率校正后的分子扩散系数 ($\text{cm}^2 \cdot \text{d}^{-1}$), D_b 为生物扩散系数 ($\text{cm}^2 \cdot \text{d}^{-1}$), β 为生物灌溉系数 ($\text{cm}^2 \cdot \text{d}^{-1}$), c_0 和 c_i 分别为上覆水和间隙水中溶质的浓度 ($\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$), R 为净产生或消耗速率 [周转速率, $\text{nmol} \cdot (\text{cm}^3 \cdot \text{d})^{-1}$], 其结果由 Profile V 1.0 最优模拟得到^[29,36].

1.3.5 数据处理

本研究结果运用 Origin 2018 进行数据拟合和制图, 采用 SPSS 26.0 对不同培养阶段的结果进行 Pearson 相关分析 (Pearson correlation coefficient), 在 $P \leq 0.01$ 和 $P \leq 0.05$ 这 2 个显著水平上进行统计分析.

2 结果与分析

2.1 上覆水 DO、Eh、pH 和 H_2S 随时间变化

在培养过程中, 富氧、低氧和无氧条件下上覆水溶解氧 ($\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 范围 (平均值 $\pm$ 标准偏差) 分别为: 209.9 ~ 219.6 (213.4 ± 3.22)、55.3 ~ 65.7 (60.2 ± 3.52) 和 0.1 ~ 4.4 (2.5 ± 1.25). Eh 变化依次为: 富氧状态 > 低氧状态 > 无氧状态, 均表现为随时间先减小后增大的趋势 (图 2). pH 在富氧条

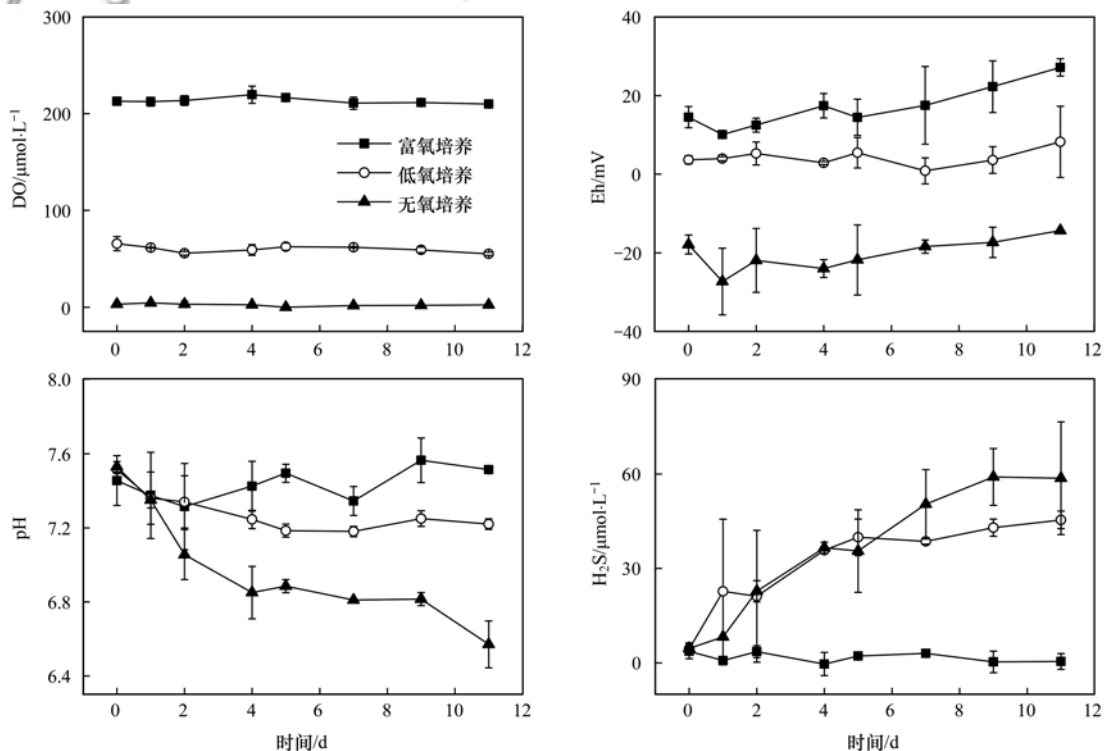


图 2 上覆水体中 DO、Eh、pH 和 H_2S 随时间的变化

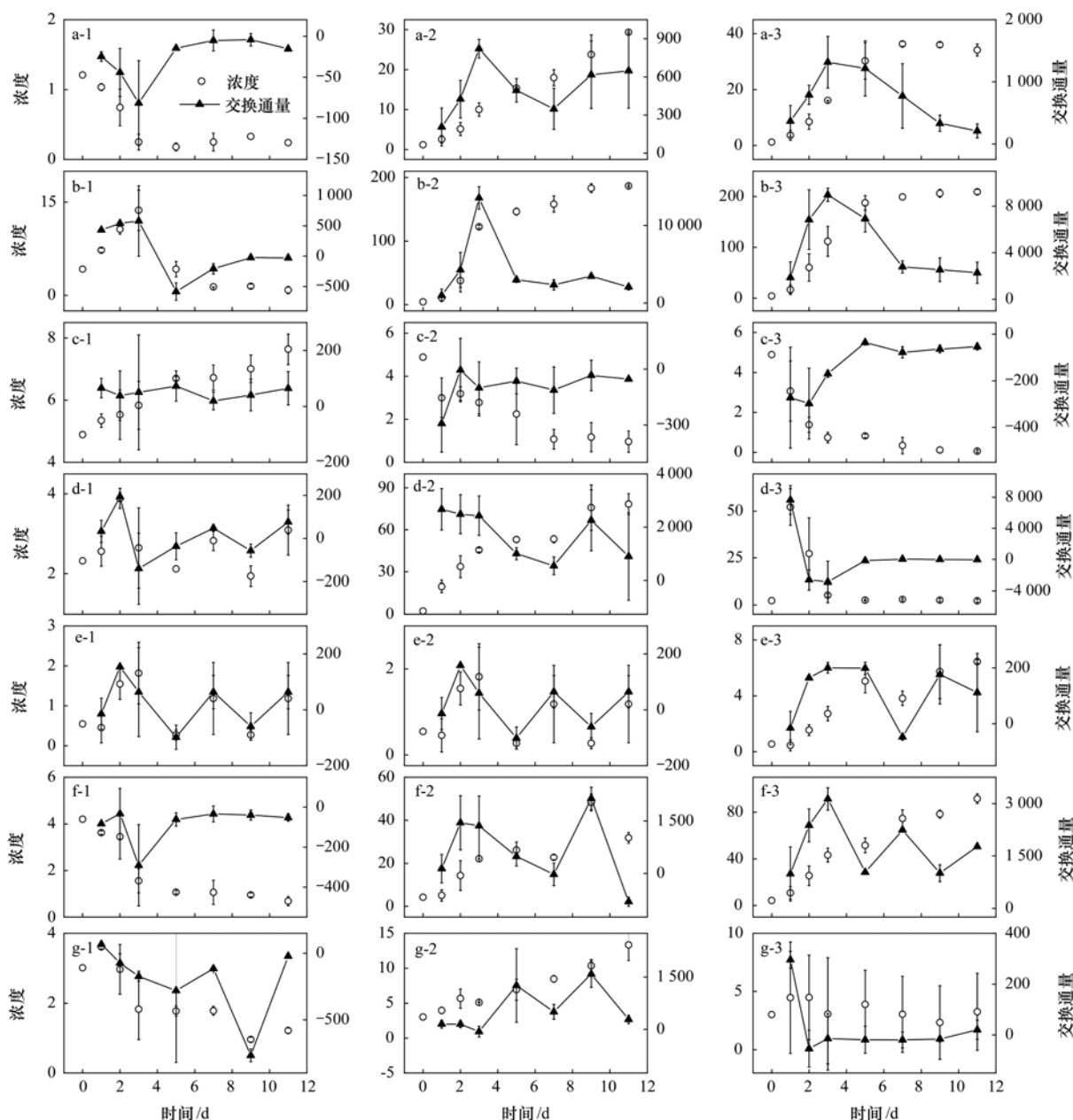
Fig. 2 Variations in DO, Eh, pH, and H_2S in the overlying seawater over time

件下随着培养时间的增长出现波动,总体保持稳定;在低氧和无氧条件下逐渐降低,且在无氧时变化幅度更大。 H_2S 在富氧状态下浓度较低,无明显变化趋势,低氧和无氧状态下呈现上升趋势,且在培养实验后期增长幅度尤为明显。

2.2 上覆水 DRP 等相关参数浓度和通量变化

不同溶解氧水平下,上覆水相关参数浓度及其在沉积物-上覆水界面交换通量均具有显著差异(图 3)。富氧状态培养实验中,DRP 在沉积物-水界面的

交换通量以上覆水向沉积物扩散的方向呈现线性增加的趋势,即向沉积物埋藏,并在第 3 d 达到最大值 $81.3 \mu\text{mol} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{d})^{-1}$,在 3~5 d 交换通量快速降低并在培养后期基本保持稳定(图 3 中 a-1);低氧状态下,DRP 从沉积物释放到上覆水中,其交换通量在前 3 d 快速增长,达到最大值 $822 \mu\text{mol} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{d})^{-1}$ 后降低,在第 5 d 降至 $348 \mu\text{mol} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{d})^{-1}$ 后继续增长,但速度逐渐变慢(图 3 中 a-2);无氧状态下 DRP 为从沉积物向上覆水释



a 表示 DRP, b 表示 NH_4^+ , c 表示 NO_3^- , d 表示 Fe^{2+} , e 表示 Mn^{2+} , f 表示 H_2S , g 表示 DOC; 1 表示富氧培养, 2 表示低氧培养, 3 表示无氧培养; DRP、 NH_4^+ 、 NO_3^- 、 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 和 H_2S 的浓度单位为 $\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 交换通量单位为 $\mu\text{mol} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{d})^{-1}$; DOC 的浓度单位为 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 交换通量单位为 $\text{mg} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{d})^{-1}$; 交换通量正值表示该要素从沉积物向上覆水扩散

图 3 沉积物培养过程中上覆水 DRP、 NH_4^+ 、 NO_3^- 、 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 、 H_2S 和 DOC 的浓度及其在沉积物-上覆水界面交换通量的变化

Fig. 3 Concentrations and fluxes of DRP, NH_4^+ , NO_3^- , Fe^{2+} , Mn^{2+} , H_2S , and DOC in the incubation water at sediment-overlying water interface

放,在前 3 d 快速增长,达到最大值 $1320 \mu\text{mol} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{d})^{-1}$ 后缓慢降低(图 3 中 a-3). 培养前后,上覆水中 DRP 含量在富氧条件下相对于培养前减少,即向沉积物埋藏;在低氧和无氧条件下相对于培养前增加,即呈现向水体释放的趋势.

富氧状态下, NH_4^+ 浓度呈现先增加后减小的趋势, Fe^{2+} 和 Mn^{2+} 浓度变化存在较大波动, NO_3^- 浓度随培养时间变长逐渐增加, H_2S 与之相反. 低氧状态下,上覆水 DRP、 NH_4^+ 和 Fe^{2+} 相对于培养前显著增加,远远高于培养前的初始浓度,交换通量均为沉积物向水体的净扩散. 无氧状态下, NH_4^+ 、 Mn^{2+} 和 H_2S 浓度相对培养前增加, NO_3^- 浓度随培养时间变长逐渐减小, Fe^{2+} 浓度在培养初期迅速增加之后逐渐减小,其交换通量也由沉积物向水体扩散逐渐转变为由水体进入沉积物. 低氧状态下上覆水 DOC 浓度缓慢升高,无氧状态下浓度存在一定的波动(图 3).

2.3 培养前后间隙水各要素浓度变化

3 种培养条件下沉积物柱状样间隙水中的 Fe^{2+} 和 Mn^{2+} 存在显著差异,总体上 Mn^{2+} 的含量在培养后相对于培养前均有所减少;在富氧状态下 Fe^{2+} 的含量相比培养前减少且含量较低,其他 2 种状态下 Fe^{2+} 含量的变化相似,在 0~2 cm 层相比培养前减少,在 5~10 cm 层增加且变化程度随深度增大,低氧和无氧状态下 Fe^{2+} 含量显著高于富氧状态. 间隙水中的 DRP 含量在富氧状态下相比培养前几乎不变,在低氧和无氧状态下含量相比培养前增加,且增加程度随深度呈增加趋势. 间隙水中 NH_4^+ 的含量在富氧状态下相比培养前减少,低氧和无氧状态下在 3~10 cm 层相比培养前增加,并呈现随深度增加的趋势. 间隙水中 NO_3^- 的含量相比培养前减少,且变化程度在 3~4 cm 层达到峰值,在一定深度以下变化幅度减小,且浓度较低. 尽管不同培养条件下,间隙水各要素发生了较大变化,但总体上各要素在培养前后随深度分布呈现较为相似的变化规律(图 4).

2.4 培养前后沉积物剖面变化

培养前后 Detr-P 均为主要的颗粒磷的赋存形态,且变化较小. 培养前沉积物柱状样中 Exch-P 含量随深度波动较小,在 8~10 cm 层有显著增加; Auth-P 含量总体上随深度缓慢增大; Fe-P、Detr-P、Org-P 和 Tot-P 的含量在 0~4 cm 层随深度变化剧烈; Fe_{CDB} 的含量在 0~4 cm 层和 6~10 cm 层随深度先升高后减小; Mn_{CDB} 的变化和 Fe_{CDB} 相反,在 4~6 cm 层含量先减小后增大,而后含量逐渐减小. 富氧培养前后,沉积物中磷的形态变化主要发生在 0~3 cm 层,其中 Exch-P、Fe-P 和 Org-P 含量随深度变化剧烈, Auth-P 含量在整个深度范围下培养前后

变化较小. 低氧培养前后,各组分含量在 0~4 cm 层变化剧烈. 无氧条件下培养前后, Auth-P 和 Org-P 含量在 0~4 cm 层变化剧烈,在 4~6 cm 层含量基本保持不变. 3 种培养方式 Fe_{CDB} 的含量变化主要发生在沉积物上层(0~4 cm),而 Mn_{CDB} 在整个沉积物中变化均较大(图 5).

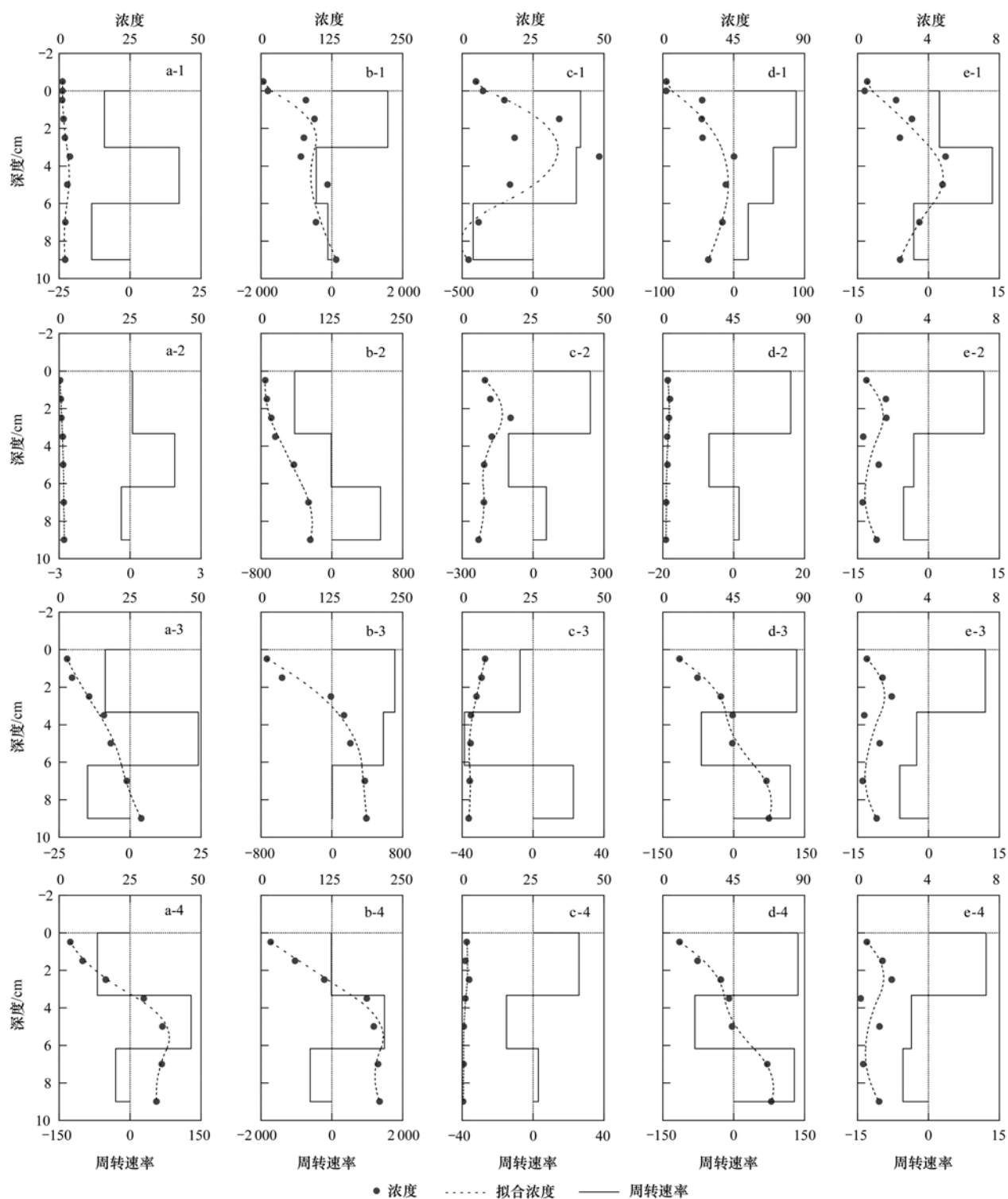
3 讨论

3.1 溶解氧对上覆水和间隙水磷释放的影响

间隙水中磷的形态和含量变化取决于溶解氧、pH、氧化-还原敏感元素浓度的高低或组成和沉积物的理化性质的差异^[37]. 间隙水中的 NO_3^- 的剖面变化可作为氧渗透深度的定性指标,同时 NO_3^- 和 NH_4^+ 的剖面变化也可作为沉积物中有机碳降解和硝酸盐异化还原为铵作用强度的指标^[38],二者在沉积物中的变化和溶解氧的变化相关联. 富氧状态下溶解氧剖面的渗透深度在 1.5~2.5 cm,低氧状态下渗透深度在 1.5~2.0 cm,即低氧状态下这个深度会变浅. 由于沉积物中存在氧和多种氧化物,因此沉积物中有机质在早期成岩过程中可能存在多种氧化还原序列(反硝化、铁锰氧化物还原和硫酸盐还原等)共存的机制,影响间隙水中各要素的剖面分布(图 4 和图 5).

富氧状态下,上覆水的 DRP 浓度随培养时间增加不断地减小(图 3 中 a-1),同时沉积物上层间隙水中的 DRP 浓度处于较低水平,这种变化可能是由于 DRP 被富氧环境下沉积物中的铁氧化物所吸附,并以 Fe-P 的形式向沉积物沉淀^[39]. 上覆水体中的 H_2S 浓度随培养时间增加而减少(图 3 中 f-1),并呈现向间隙水和沉积物双向转移的特征,沉积物中存在以 H_2S 作为还原剂的铁氧化物还原,这一过程向间隙水释放 DRP. 在富氧环境下,上覆水 Eh 较高,间隙水释放的活性铁或水体存在的活性铁会被氧化并吸附水体中的磷^[40],所以间隙水中的 DRP 由于存在吸附和转化等过程其含量和培养前一样均维持在较低水平(图 4 中 a-1 和 a-2),并导致 Fe^{2+} 含量相较培养前显著减少(图 4 中 d-1 和 d-2),即通过形态转化、向上覆水释放和形成 Fe-P 沉淀等系列过程实现磷在沉积物-上覆水-沉积物的轮回式跨界面转移.

在低氧状态下,上覆水 DRP、 NH_4^+ 和 Fe^{2+} 相对于培养前显著增加,交换通量均为沉积物向水体的净释放,上覆水体中 H_2S 浓度随培养时长增加而增加(图 3); H_2S 从沉积物中释放出来,表明沉积物中有微生物硫酸盐还原作用和铁氧化物还原溶解作用两个过程共同存在的现象. 间隙水中的 DRP 在培



a 表示 DRP, b 表示 NH_4^+ , c 表示 NO_3^- , d 表示 Fe^{2+} , e 表示 Mn^{2+} ; 1 表示培养前, 2 表示富氧培养, 3 表示低氧培养, 4 表示无氧培养;

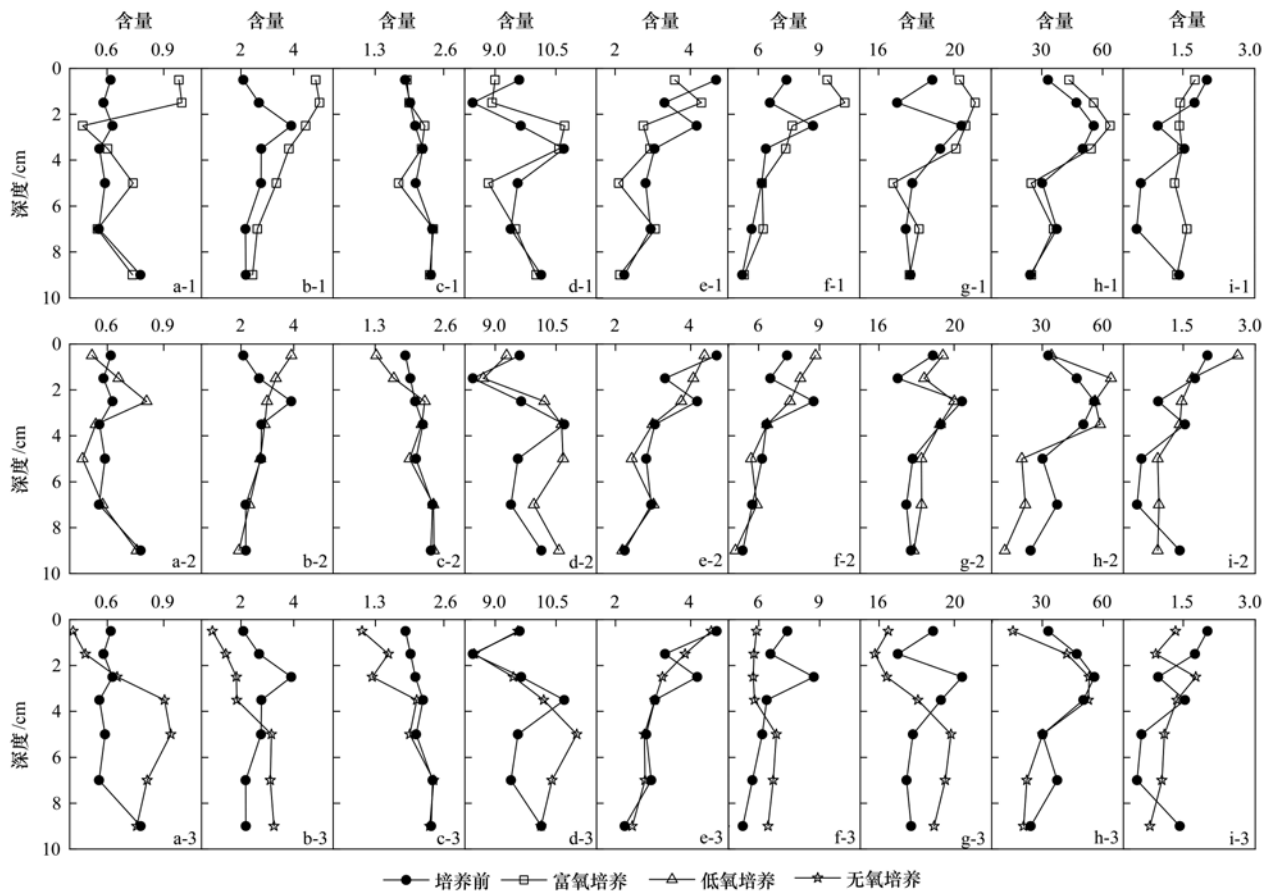
DRP、 NH_4^+ 、 NO_3^- 、 Fe^{2+} 和 Mn^{2+} 的浓度单位为 $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 周转速率单位为 $10^{-2}\mu\text{mol}\cdot(\text{L}\cdot\text{d})^{-1}$

图 4 培养前后沉积物间隙水中 DRP、 NH_4^+ 、 NO_3^- 、 Fe^{2+} 和 Mn^{2+} 的浓度变化和周转速率

Fig. 4 Concentration changes and turnover rates of DRP, NH_4^+ , NO_3^- , Fe^{2+} , and Mn^{2+} in the pore water of sediment pre-incubation and post-incubation experiments

养前后含量显著提高, 这一 DRP 变化量和 Fe^{2+} 变化量呈显著正相关 [$P \leq 0.01$, 图 6(b)], 且培养后的 DRP 和 Fe^{2+} 随深度呈现相似的变化趋势 (图 4 中 a-3 和 d-3). 由模拟可知, 间隙水中 DRP 有显著生成

趋势 (图 4 中 a-3). 在低氧状态下, 上覆水的 Eh 较低 (图 2), 铁氧化物在沉积物-水界面多被还原, DRP 从而由铁氧化物中释放出来^[41,42], 这一反应过程在更深的缺氧或无氧的沉积层中表现尤为明显,



a 表示 Exch-P, b 表示 Fe-P, c 表示 Auth-P, d 表示 Detr-P, e 表示 Org-P, f 表示 Reac-P, g 表示 Tot-P, h 表示 Fe_{CDB} , i 表示 Mn_{CDB} ; 1 表示富氧培养, 2 表示低氧培养, 3 表示无氧培养; 含量单位均为 $\mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$

图 5 不同培养条件下沉积物柱状样不同赋存形态磷、 Fe_{CDB} 和 Mn_{CDB} 在培养前后的剖面变化

Fig. 5 Vertical changes in phosphorus forms, Fe_{CDB} , and Mn_{CDB} between pre-incubation and post-incubation under different oxygen levels

进而促进了有机物的矿化降解和铁氧化物还原溶解,使得 DRP 和 Fe^{2+} 进入间隙水;释放出的 DRP 一部分会吸附在沉积物的细颗粒物上,另一部分会扩散到上覆水中。上述转化过程还引起上层沉积物中释放出去的 Fe^{2+} 被表层沉积物吸附后发生再氧化,导致上层间隙水中 Fe^{2+} 浓度相较培养前变小。低氧状态下上覆水中 DOC 交换通量大于 0,且大小随着培养时间上下波动(图 3 中 g-2),这表明沉积物中存在一定的有机质降解过程,从而向水体中释放 DOC。在多数情况下,沉积物-水体系的活性磷大多来自有机质的降解;在有机质埋藏时,部分沉积的有机质发生分解,这一过程也会释放出一定量的 DRP^[43]。低氧状态下上覆水的 DRP 和 NH_4^+ 含量显著高于富氧状态,表明在此条件下有更多的 DRP 和 NH_4^+ 通过沉积物释放到水体中,从而较富氧环境具有更强的调节和补充水体中 DRP 浓度的能力^[29]。总体而言,低氧状态下沉积物-水界面的地球化学过程和理想的早期成岩模式最为接近,且有利于更多的 DRP 由沉积物进入水环境。

在无氧状态下,上覆水体中 Eh 值小于零(图

2),水体呈现较富氧和低氧更强的还原性。培养中,上覆水 Fe^{2+} 与 NO_3^- 和 H_2S 与 NH_4^+ 两组参数的浓度变化趋势大致相反,其中 Fe^{2+} 和 NO_3^- 浓度随培养时间变长逐渐地减小,且 Fe^{2+} 浓度在培养后期趋于零(图 3 中 d-3),表明沉积物存在较弱的 Fe^{2+} 释放过程。DRP 的交换通量和 NH_4^+ 交换通量显著正相关 $[P \leq 0.01]$,图 7(c)],显示沉积物处于无氧状态时发生了硝酸盐异化还原成铵和硫酸盐还原作用两个主导过程。硫酸盐还原产生的 H_2S 可以作为铁氧化物的还原剂发生铁异化还原产生铁硫化物沉淀,降低了 DRP 在铁氧化物上吸附,从而促使其释放到水体中^[44]。上覆水中 DOC 浓度在培养后期交换通量接近于零(图 3 中 g-3),表明有机质矿化降解在无氧条件下不像低氧状态下那样活跃。

3.2 沉积物中磷形态转化

影响沉积物-水界面磷释放的过程包括氧化还原反应、吸附解吸、矿物相溶解和有机物的矿化等^[45~47],其中具有活性的磷形态是沉积物中较易发生转化的部分(图 5),同时控制了界面 DRP 的交换通量(图 3)。在不同的海洋生态系统中,沉积物中总

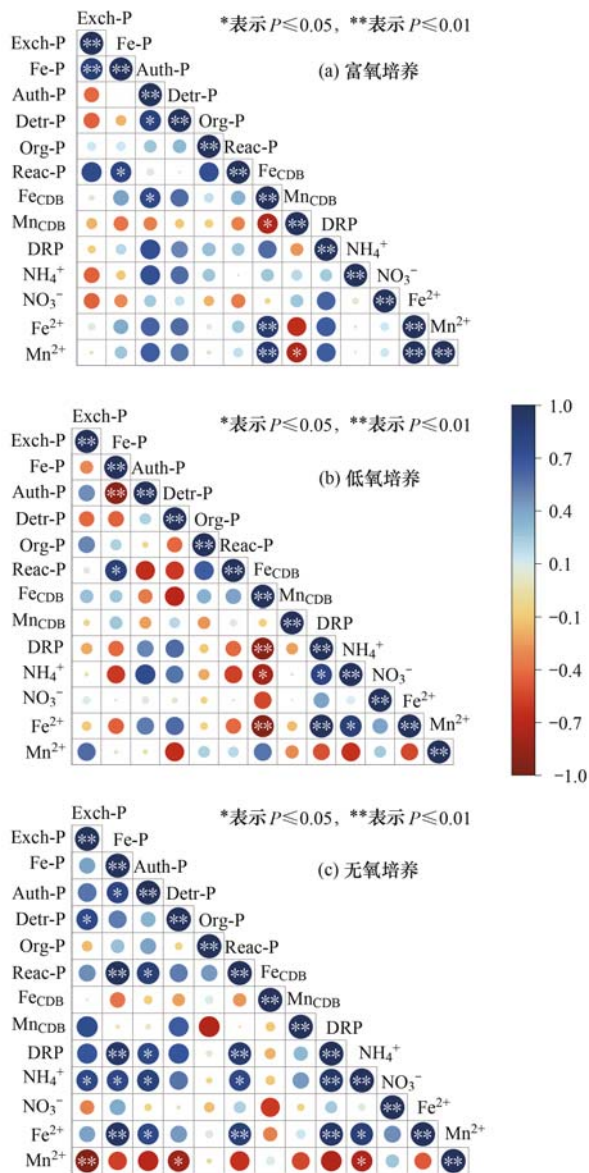


图6 不同培养条件培养前后沉积物剖面磷形态和
间隙水中各参数变化量相关性分析

Fig. 6 Correlation of phosphorus species in sediment vertical profile
and variation in pore water parameters between the pre- and
post-incubations under different incubation conditions

磷含量和总储量的变化受颗粒物沉积速率和浮游植物初级生产力水平的影响^[48,49]. 在季节性缺氧的河口和近海海洋沉积物中,磷的永久埋藏主要为有机磷、自生钙磷或生物钙磷的形式^[50],即转化沉积或埋藏过程. 在永久性缺氧近海,铁结合磷也可作为磷汇的赋存形态长期埋藏^[51,52],而 Reac-P 是从沉积物释放到上覆水体中并被藻类和浮游植物消耗的磷形态的上限^[48,53,54]. 沉积物氧气的浓度和穿透深度在一定程度上控制着上述早期成岩过程,从而在沉积物-间隙水体系中产生了多样化的氧化还原序列(图4和图5).

富氧条件下, Tot-P 含量相对于培养前有所增加,且培养前后 Exch-P 的变化量和 Fe-P 变化量呈

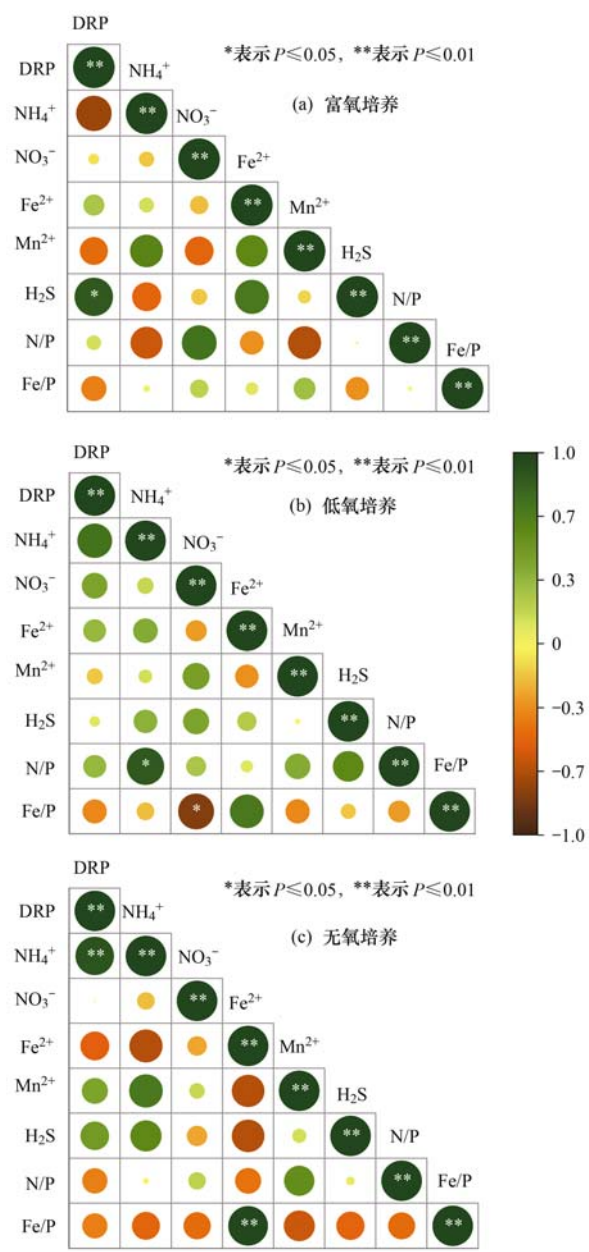


图7 不同培养条件沉积物-水界面 DRP 交换通量
和其他参数交换通量相关性分析

Fig. 7 Correlation of DRP exchange fluxes and other
parameters at sediment-water interface
from different incubations

显著正相关[$P \leq 0.01$, 图6(a)]. Fe-P 受环境氧化还原条件变化的影响较大^[40],导电细菌是沉积物中 Fe-P 形成的驱动因素之一^[13],底层水体富氧状态使得铁氧化物和 Fe-P 在表层沉积物中积累,Fe-P 含量因此显著增加(表1),磷被铁氧化物结合后从间隙水转移到沉积物中,且和间隙水中 Fe^{2+} 的变化过程相一致,这也使得 Fe-P 对 Tot-P 的含量的贡献最大. 由于富氧状态下上覆水环境呈弱碱性,pH 存在较小的波动(图2),限制了部分磷的转换,这使得培养前后沉积物剖面 Auth-P 变化较小(图5中c-1). 通常在偏碱性水环境下,Auth-P 几乎不会发生溶解,只

有在介质中 pH 突然下降时, Auth-P 才有部分发生溶解^[30,42]. 上层沉积物中的 Org-P 在富氧状态下相较于培养前减少(图 5 中 e-1), 有机质发生矿化向间隙水中释放 DRP, 但在深层沉积物中的 Org-P 在培养前后几乎保持不变. 富氧条件下 Reac-P 含量显著增加(表 1), 沉积物表现为水体磷汇的作用. Detr-P 是海洋环境中最不活跃的磷组分^[30,55], 培养前后几乎保持不变(图 5 中 d-1).

低氧条件下, Exch-P 在上层沉积物中相对于培养前有所减少(图 5 中 a-2), Exch-P 由于较高的活性, 是沉积物中生物利用度最高的磷形态; 当上覆水体中磷浓度较低时, Exch-P 很容易通过沉积物-水界面释放扩散到上覆水中并被浮游生物利用^[56,57]. 铁氧化物是沉积物中磷酸盐的储库, 在铁氧化物溶解时, DRP 可被释放到间隙水中^[58]. 上层沉积物培养后 Fe-P 和 Fe_{CDB} 含量高于培养前(图 5 中 b-2 和 h-2), 且沉积物柱状样中的 Fe_{CDB} 前后变化量和间隙水中的 DRP 和 Fe^{2+} 呈显著负相关 $[P \leq 0.01]$, 图 6(b)], 表明该部分 Fe-P 主要为可还原性铁氧化物结合磷, 下层含量随深度降低, 且变化趋势和培养前大致相当, 这也说明 Fe-P 在沉积物-间隙水体系磷转化中地位重要. 除向 DRP 转化外, 部分铁氧化物结合磷在无氧条件下还可能进一步转化为还原性铁结合磷的次生矿物(蓝铁矿), 这一产物对磷酸盐的保存能力较强^[59]. 低氧状态下培养前后 Auth-P 变化量和 Fe-P 变化量呈显著负相关 $[P \leq 0.01]$, 图 6(b)], 且上层沉积物 Auth-P 含量较培养前减少(图 5 中 c-2), 上覆水的 pH 随培养时间逐渐减小, 表明溶解氧降低使得上层沉积物中部分 Auth-P 溶解. 和 Detr-P 一样, Auth-P 在弱碱性水环境中的活性较低, 化学性质较为稳定^[53,60], 对沉积物间隙水或上覆水中磷的积累的贡献因此很小. 在沉积物深层, Org-P 含量在培养前后几乎保持不变, 有机质矿化降解作用较弱. 可见, 在沉积物中 Org-P 在低氧条件下比富氧状况下

的积累程度更高, 即有利于其保存.

无氧状态下 Exch-P 的变化量和间隙水中 Mn^{2+} 的变化量呈显著负相关 $(P \leq 0.01)$, 和 NH_4^+ 正相关 $[P \leq 0.05]$, 图 6(c)], 表明沉积物中存在硝酸盐异化还原成铵作用过程^[38]. Fe-P 含量在 0 ~ 5 cm 层相较于培养前减少, 在 5 ~ 10 cm 层相对培养前随深度增加(图 5 中 b-3), 且 Fe-P 前后变化量和间隙水中的 DRP 和 Fe^{2+} 呈显著正相关 $(P \leq 0.01)$, 同时 Org-P 前后变化量和间隙水中的 DRP 呈显著负相关 $[P \leq 0.01]$, 图 6(c)], 表明沉积物在无氧状态下发生了甲烷厌氧氧化反应, 这一过程也向水体中释放出 DRP, 并在沉积物更深处生成还原态铁结合磷, 导致 Fe-P 含量的增加. 同时在溶解氧偏低的状态下, 导电细菌的活性较低, 也会抑制磷的释放^[13]. 无氧状态下, Auth-P 和 Fe-P 变化量及间隙水 DRP、 NH_4^+ 和 Fe^{2+} 变化量均呈显著正相关 $[P \leq 0.05]$, 图 6(c)], 说明培养过程中 Auth-P 和 Fe-P 的生成可能有共同的来源. 当底层水体中氧化还原条件发生变化时, 特别是溶解氧趋于耗尽时, 上层沉积物中的 Auth-P 和 Fe-P 的转化作用向水体中释放出 DRP, 而在深层沉积物中 Auth-P 对磷的埋藏起重要作用. 无氧状态下培养前后 Detr-P 变化量和 Exch-P 变化量呈显著正相关 $[P \leq 0.05]$, 图 6(c)], 也表明 Detr-P 所依存的颗粒物对 Exch-P 的吸附作用较强.

对比培养前后, Reac-P 在表层沉积物中的含量为: 富氧 > 低氧 > 培养前 > 无氧, 表明低氧和无氧状态对表层沉积物活性磷含量和组成的影响较大, 沉积物呈现出更强的磷源的特征(图 5), 且 3 种溶解氧条件下 Reac-P 培养前后变化量和 Fe-P 变化量均为正相关关系(图 6), 表明 Fe-P 的变化对于 Reac-P 变化起主导作用. 培养前后磷形态和交换通量的显著变化表明无氧和低氧水体中沉积物底界面的磷释放可作为磷源影响上层水体磷循环, 并在调节初级生产力方面发挥重要作用.

表 1 3 种培养条件下各赋存形态磷相比于初始状态的损失量¹⁾

Table 1 Loss of phosphorus forms under three incubation conditions

培养条件	DO/ $\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	Exch-P	Fe-P	Auth-P	Detr-P	Org-P	Reac-P	Tot-P
富氧	213.4 ± 3.22	18.72/13.92	199.50/35.90	-10.45/-2.23	-12.96/-0.62	-66.96/-9.92	151.26/39.90	127.85/3.26
低氧	60.2 ± 3.52	-2.16/-1.61	29.29/5.27	-17.19/-3.66	101.08/4.85	-17.71/-2.62	9.42/1.04	93.31/2.38
无氧 ²⁾	2.45 ± 1.25	26.86/19.98	-14.58/-2.62	-52.57/-11.20	90.58/4.34	-12.21/-1.81	0.07/15.54	38.08/0.97

1) 除了 DO, 其余数值表述为变化量(μmol)/占比(%); 2) 准无氧状态

3.3 溶解氧变化下沉积物-水界面磷的转化

浮游植物所产生的有机质降解释放的 NH_4^+ 通量和 DRP 通量表现为接近 16:1 的量比^[61]. 当水体中的 DRP 均来源于沉积物中铁氧化物的还原溶解,

则 Fe^{2+} 和 DRP 的比值应在 2 ~ 20 范围之内^[60,62,63]. 在富氧状态下, NH_4^+ 的交换通量和 DRP 的交换通量的平均比值(N/P)为 4.46, 低氧状态下 N/P 平均值为 5.77, 无氧状态下 N/P 平均值为 7.69(表 2),

远低于 Redfield 比值 16, 这表明近海沉积物中磷来源较为复杂. 这一比值和长江口等低氧水域较为接近^[29], 即反映了磷组成的多源性.

富氧培养条件下, 沉积物-水界面 Fe^{2+} 的交换通量和 DRP 的交换通量的比值 (Fe/P) 均接近或低于 2. 低氧条件下, Fe/P 绝大部分在 2 ~ 20 范围内, 且间隙水中 N/P 均小于 16, N/P 和 NH_4^+ 交换通量正相关 [$P \leq 0.05$, 图 7(b)]. 当水体溶解氧较低时, 由于沉积物对磷的保存能力降低, DRP 向间隙水和上覆水中增加释放. Fe/P 和 NO_3^- 交换通量显著负相关 [$P \leq 0.05$, 图 7(b)], Fe^{2+} 的释放受到沉积物硝酸盐异化还原作用的影响, 且铁氧化物和 NO_3^- 的还原存在竞争关系. 可见, 在富氧和低氧条件下, 除 $\text{Fe}-\text{P}$ 还原溶解释放 DRP 之外, 还存在 $\text{Org}-\text{P}$ 等其他磷源的转化. 无氧条件下, Fe/P 比值均在 2 ~ 20 范围之外, 随着培养时间的增加 Fe^{2+} 从沉积物向水体释放逐渐转变为水体向沉积物扩散, 说明 $\text{Fe}-\text{P}$ 还原溶出的 Fe^{2+} 进入水体后又被颗粒物吸附从而离开水体^[64]. 无氧状态下, Fe/P 和 Fe^{2+} 交换通量显著正相关 ($P \leq 0.01$, 图 6), 且硫酸盐还原产生了大量的

硫化物, 硫化物和 Fe^{2+} 反应形成 FeS 并埋藏, Fe^{2+} 浓度随之急剧下降, 从而导致 Fe/P 比例较低^[65].

本研究所采用的培养装置所营造的实验条件较为接近现场状况, 培养中使用了多根柱状沉积物进行平行实验, 以降低实验的误差, 且采用了数值模拟的手段验证培养结果. 如图 8 所示, 本文中培养实验

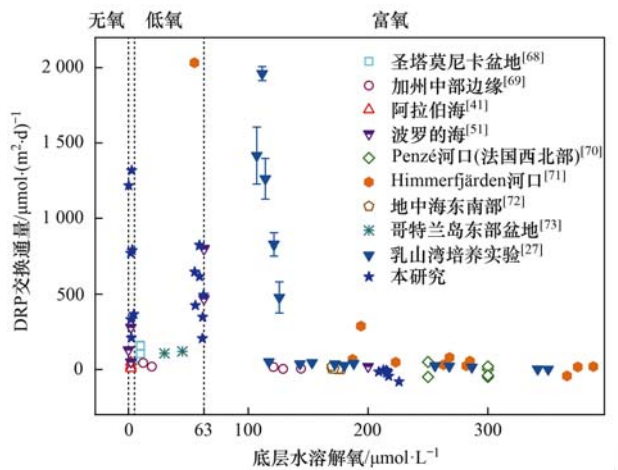
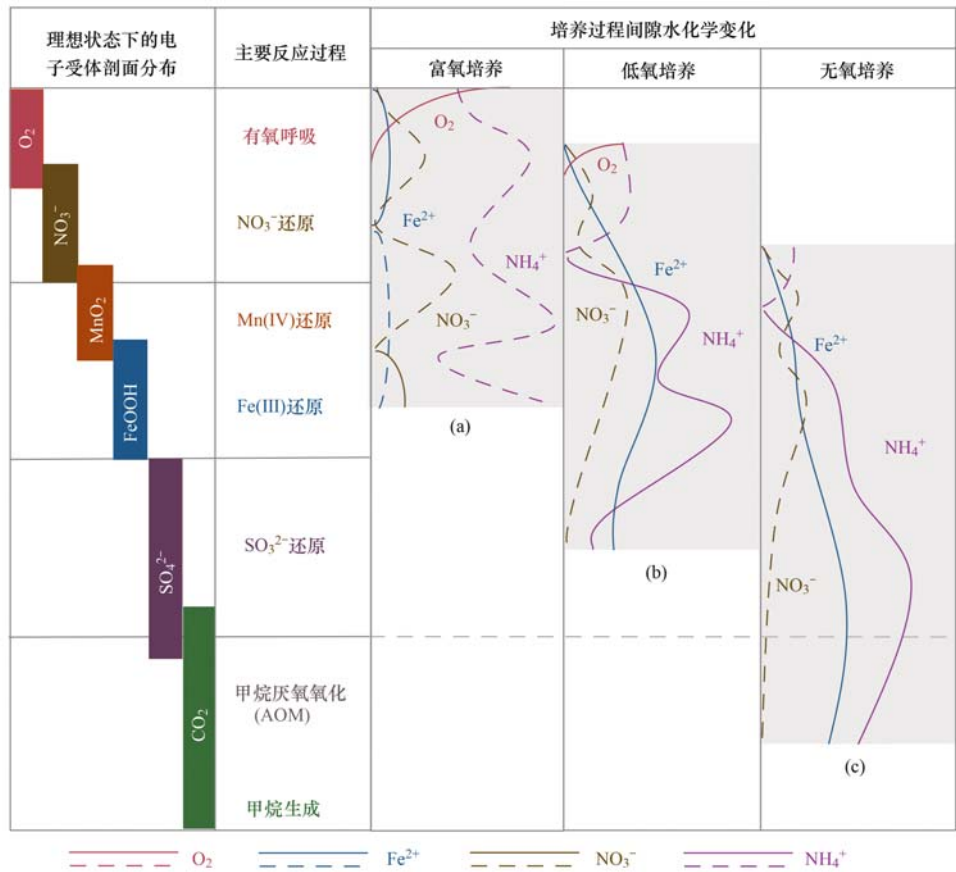


图 8 世界不同海域磷酸盐交换通量和底层水溶解氧的关系

Fig. 8 Relationships between benthic DRP fluxes and bottom water oxygen in different coastal seas around the world



(a) 富氧培养下沉积物间隙水各要素的剖面周转变; (b) 低氧培养下沉积物间隙水各要素的剖面周转变; (c) 无氧培养下沉积物间隙水各要素的剖面周转变; 框中实线表示该要素在培养中发生富集, 虚线表示该要素在培养中被消耗; 灰色方框区域表示间隙水各要素的在该深度上的剖面周转变和磷的剖面富集对应于左侧理想的早期成岩模式

图 9 不同溶解氧控制的早期成岩作用下磷循环过程对比

Fig. 9 Phosphorus cycling and early diagenesis processes under different oxygen conditions

所采用溶解氧条件参考世界其他海域,并将结果和世界其他海域进行对比,在低氧和富氧条件下 DRP 交换通量(表 2)和溶解氧的关系与其他海域的研究结果较为一致;且在之前涉及培养实验相关的研究中发现,培养时长超过 12 d 后各要素的转化速率大致趋于稳定^[27],另外,由于自生磷生成速率较慢,培养过程中可能转化不完全^[29],以上均说明本实验研究的合理性和可行性.不过,本研 究所得交换通量未考虑实际海洋环境中溶解氧条件变化下其他物理过程和生物活动等的协同作用,因此跟实际状况相比会有所出入.此外,尽管这些沉积物均来自同一采泥

器,然而这些沉积物在同一水平面上也会存在细微的理化性质的差异,如 Detr-P(一种较为稳定的磷形态)培养前后的变化可能由不同沉积物柱状样品细微的区域性差异所致,这一差异也会对实验结果的对比分析产生一定的影响.将培养结果和理想状态下早期成岩过程进行对比,发现低氧条件下的变化比较符合理想状态下氧化还原特征(图 9)^[66,67].相关实验明确了不同溶解氧水平下磷的地球化学转化模式和相关机制,可为近岸不同溶解氧水平下沉积物-间隙水体系磷转化埋藏和释放规律以及水环境演变研究提供科学支撑.

表 2 3 种溶解氧条件下磷的转化速率、N/P 和 Fe/P 对比¹⁾

Table 2 Phosphorus transformation, N/P and Fe/P under three incubation conditions

培养条件	周转速率 $\times 10^{-2}/\mu\text{mol}\cdot(\text{L}\cdot\text{d})^{-1}$			交换通量 $/\mu\text{mol}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{d})^{-1}$	N/P	Fe/P
	A	B	C			
富氧	0.10	1.89	-0.37	-15.37	-29.39 ~ 41.25 (-3.26 $\pm$ 22.73)	-37.66 ~ 2.96 (-5.86 $\pm$ 14.51)
低氧	-8.77	24.06	-15.02	648.21	3.44 ~ 16.64 (7.74 $\pm$ 4.4)	0.92 ~ 15.76 (4.68 $\pm$ 5.16)
无氧 ²⁾	-69.02	129.43	-30.48	209.77	4.34 ~ 11.3 (7.36 $\pm$ 2.42)	-3.24 ~ 29.45 (3.39 $\pm$ 11.56)

1) 交换通量表示沉积物-上覆水水界面 DRP 的交换通量平均值; A 表示表层沉积物 DRP(0 ~ 2 cm), B 表示次表层沉积物 DRP(2 ~ 6 cm), C 表示稳定层沉积物 DRP(6 ~ 10 cm), 层次根据图 4 划分; N/P 表示沉积物-上覆水水界面 NH_4^+ 的交换通量和 DRP 的交换通量的比值, Fe/P 表示 Fe^{2+} 的交换通量和 DRP 的交换通量的比值, 数值表示范围(平均值 $\pm$ 标准偏差); 2) 准无氧状态

4 结论

(1) 沉积物-水界面磷酸盐交换通量受到溶解氧水平的影响存在较大差异,低氧和无氧条件下沉积物具有较富氧状态高的磷释放通量,且沉积物-水界面磷循环和 N、Fe、S 等多种元素相耦合,低氧状态下间隙水化学参数变化和理想状态下的早期成岩模式较为接近.

(2) 溶解氧变化控制着沉积物中磷赋存形态的转化,从而影响了磷的生物有效性,特别是 Exch-P 和 Fe-P; 沉积物中 Reac-P 含量在溶解氧水平高的条件下增加,增大了其生物可利用的潜力.

(3) 富氧条件下沉积物具有较高的磷保存能力,低氧水体的沉积物对磷的保留能力减弱,低氧或无氧条件下沉积物中还存在硫酸盐还原和硝酸盐异化还原成铵等早期成岩路径影响磷循环过程.同时,低氧条件下,Fe-P 的还原溶解是水体中 DRP 的最主要来源,有机质的矿化也显著促进了磷的迁移和释放.

参考文献:

[1] Lomas M W, Burke A L, Lomas D A, *et al.* Sargasso Sea phosphorus biogeochemistry: an important role for dissolved organic phosphorus (DOP) [J]. *Biogeosciences*, 2010, **7**(2): 695-710.
[2] Lürling M, van Oosterhout F. Controlling eutrophication by combined bloom precipitation and sediment phosphorus inactivation[J]. *Water Research*, 2013, **47**(17): 6527-6537.

[3] Pan F, Guo Z R, Cai Y, *et al.* Cyclical patterns and (im) mobilization mechanisms of phosphorus in sediments from a small creek estuary: evidence from *in situ* monthly sampling and indoor experiments[J]. *Water Research*, 2020, **171**, doi: 10.1016/j.watres.2020.115479.
[4] Smith L, Watzin M C, Druschel G. Relating sediment phosphorus mobility to seasonal and diel redox fluctuations at the sediment-water interface in a eutrophic freshwater lake [J]. *Limnology and Oceanography*, 2011, **56**(6): 2251-2264.
[5] 刘永九, 黄素珍, 张璐, 等. 洪湖国际重要湿地沉积物磷空间分布特征及释放风险[J]. *环境科学*, 2021, **42**(7): 3198-3205.
Liu Y J, Huang S Z, Zhang L, *et al.* Spatial distribution characteristics of phosphorus fractions and release risk in sediments of Honghu international importance wetland [J]. *Environmental Science*, 2021, **42**(7): 3198-3205.
[6] Mahowald N, Jickells T D, Baker A R, *et al.* Global distribution of atmospheric phosphorus sources, concentrations and deposition rates, and anthropogenic impacts [J]. *Global Biogeochemical Cycles*, 2008, **22**(4), doi: 10.1029/2008GB003240.
[7] Paytan A, Cade-Menun B J, McLaughlin K, *et al.* Selective phosphorus regeneration of sinking marine particles: evidence from ³¹P-NMR[J]. *Marine Chemistry*, 2003, **82**(1-2): 55-70.
[8] Paytan A, McLaughlin K. The oceanic phosphorus cycle [J]. *Chemical Reviews*, 2007, **107**(2): 563-576.
[9] Defforey D, Paytan A. Phosphorus cycling in marine sediments: advances and challenges[J]. *Chemical Geology*, 2018, **477**: 1-11.
[10] Kang M X, Peng S, Tian Y M, *et al.* Effects of dissolved oxygen and nutrient loading on phosphorus fluxes at the sediment-water interface in the Hai River Estuary, China[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2018, **130**: 132-139.
[11] Hylén A, van de Velde S J, Kononets M, *et al.* Deep-water

- inflow event increases sedimentary phosphorus release on a multi-year scale[J]. *Biogeosciences*, 2021, **18**(9): 2981-3004.
- [12] Pan F, Guo Z R, Cai Y, *et al.* Remobilization and hypoxia-dependent migration of phosphorus at the coastal sediment-water interface[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, **411**, doi: 10.1016/j.jhazmat.2021.125078.
- [13] Sulu-Gambari F, Seitaj D, Meysman F J R, *et al.* Cable bacteria control iron-phosphorus dynamics in sediments of a coastal hypoxic basin[J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, **50**(3): 1227-1233.
- [14] Seitaj D, Schauer R, Sulu-Gambari F, *et al.* Cable bacteria generate a firewall against euxinia in seasonally hypoxic basins[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2015, **112**(43): 13278-13283.
- [15] Rabalais N, Cai W J, Carstensen J, *et al.* Eutrophication-driven deoxygenation in the coastal ocean[J]. *Oceanography*, 2014, **27**(1): 172-183.
- [16] Breitburg D, Levin L A, Oschlies A, *et al.* Declining oxygen in the global ocean and coastal waters[J]. *Science*, 2018, **359**(6371), doi: 10.1126/science.aam7240.
- [17] Carstensen J, Andersen J H, Gustafsson B G, *et al.* Deoxygenation of the Baltic Sea during the last century[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2014, **111**(15): 5628-5633.
- [18] Altieri A H, Gedan K B. Climate change and dead zones[J]. *Global Change Biology*, 2015, **21**(4): 1395-1406.
- [19] Conley D J, Carstensen J, Vaquer-Sunyer R, *et al.* Ecosystem thresholds with hypoxia[J]. *Hydrobiologia*, 2009, **629**(1): 21-29.
- [20] Smith V H, Schindler D W. Eutrophication science: where do we go from here? [J]. *Trends in Ecology & Evolution*, 2009, **24**(4): 201-207.
- [21] Lenz C, Jilbert T, Conley D J, *et al.* Are recent changes in sediment manganese sequestration in the euxinic basins of the Baltic Sea linked to the expansion of hypoxia? [J]. *Biogeosciences*, 2015, **12**(16): 4875-4894.
- [22] 刘军, 臧家业, 冉祥滨, 等. 长江口低氧区沉积物中磷的形态及其环境意义[J]. *环境科学*, 2017, **38**(8): 3243-3253.
- Liu J, Zang J Y, Ran X B, *et al.* Sedimentary phosphorus speciation in the coastal hypoxic area of Changjiang Estuary and its environmental significance [J]. *Environmental Science*, 2017, **38**(8): 3243-3253.
- [23] Picard A, Gartman A, Cosmidis J, *et al.* Authigenic metastable iron sulfide minerals preserve microbial organic carbon in anoxic environments[J]. *Chemical Geology*, 2019, **530**, doi: 10.1016/j.chemgeo.2019.119343.
- [24] 崔毅, 马绍赛, 陈碧鹃, 等. 乳山湾生物理化环境现状研究[J]. *中国水产科学*, 1999, **6**(4): 76-80.
- Cui Y, Ma S S, Chen B J, *et al.* Study on the status of biophysic-chemical environment in Rushan Bay [J]. *Journal of Fishery Sciences of China*, 1999, **6**(4): 76-80.
- [25] 刘军, 臧家业, 冉祥滨, 等. 乳山湾外低氧海域沉积物中有機碳、氮、磷及其形态特征分析[J]. *海洋科学*, 2012, **36**(7): 70-78.
- Liu J, Zang J Y, Ran X B, *et al.* Characteristics of different forms of nitrogen and phosphorus and organic carbon in the sediments of low-oxygen zones in adjacent Rushan Bay [J]. *Marine Science*, 2012, **36**(7): 70-78.
- [26] 冉祥滨, 臧家业, 韦钦胜, 等. 乳山湾邻近海域低氧现象及成因浅析[J]. *海洋科学进展*, 2012, **30**(3): 347-356.
- Ran X B, Zang J Y, Wei Q S, *et al.* Hypoxia and its cause of formation in the adjacent waters of Rushan Bay[J]. *Advances in Marine Science*, 2012, **30**(3): 347-356.
- [27] Liu J, Krom M D, Ran X B, *et al.* Sedimentary phosphorus cycling and budget in the seasonally hypoxic coastal area of Changjiang Estuary [J]. *Science of the Total Environment*, 2020, **713**, doi: 10.1016/j.scitotenv.2019.136389.
- [28] Middelburg J J, Levin L A. Coastal hypoxia and sediment biogeochemistry[J]. *Biogeosciences*, 2009, **6**(7): 1273-1293.
- [29] 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.
- [30] Ruttenberg K C. Development of a sequential extraction method for different forms of phosphorus in marine sediments [J]. *Limnology and Oceanography*, 1992, **37**(7): 1460-1482.
- [31] Huerta-Diaz M A, Tovar-Sánchez A, Filippelli G, *et al.* A combined CDB-MAGIC method for the determination of phosphorus associated with sedimentary iron oxyhydroxides[J]. *Applied Geochemistry*, 2005, **20**(11): 2108-2115.
- [32] 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.
- [33] 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), doi: 10.1371/journal.pone.0062386.
- [34] Fisher M M, Reddy K R. Phosphorus flux from wetland soils affected by long-term nutrient loading [J]. *Journal of Environmental Quality*, 2001, **30**(1): 261-271.
- [35] Boudreau B P. On the equivalence of nonlocal and radial-diffusion models for porewater irrigation[J]. *Journal of Marine Research*, 1984, **42**(3): 731-735.
- [36] Berg P, Risgaard-Petersen N, Rysgaard S. Interpretation of measured concentration profiles in sediment pore water [J]. *Limnology and Oceanography*, 1998, **43**(7): 1500-1510.
- [37] Lukkari K, Hartikainen H, Leivuori M. Fractionation of sediment phosphorus revisited. I: fractionation steps and their biogeochemical basis [J]. *Limnology and Oceanography: Methods*, 2007, **5**(12): 433-444.
- [38] Homoky W B, Severmann S, McManus J, *et al.* Dissolved oxygen and suspended particles regulate the benthic flux of iron from continental margins [J]. *Marine Chemistry*, 2012, **134-135**: 59-70.
- [39] 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]. *Journal of Hydrology*, 2019, **568**: 686-702.
- [40] Zhou A M, Wang D S, Tang H X. Phosphorus fractionation and bio-availability in Taihu Lake (China) sediments[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2005, **17**(3): 384-388.
- [41] 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.
- [42] Mao C P, Li T N, Rao W B, *et al.* Chemical speciation of phosphorus in surface sediments from the Jiangsu coast, East China: influences, provenances and bioavailabilities[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2021, **163**, doi: 10.1016/j.marpollbul.2020.111961.
- [43] Yang B, Gao X L, Zhao J M, *et al.* The influence of summer hypoxia on sedimentary phosphorus biogeochemistry in a coastal

- scallop farming area, north Yellow Sea[J]. *Science of the Total Environment*, 2021, **759**, doi: 10.1016/j.scitotenv.2020.143486.
- [44] An S U, Mok J S, Kim S H, *et al.* A large artificial dyke greatly alters partitioning of sulfate and iron reduction and resultant phosphorus dynamics in sediments of the Yeongsan River estuary, Yellow Sea[J]. *Science of the Total Environment*, 2019, **665**: 752-761.
- [45] House W A, Denison F H. Factors influencing the measurement of equilibrium phosphate concentrations in river sediments[J]. *Water Research*, 2000, **34**(4): 1187-1200.
- [46] Kaiserli A, Voutsas D, Samara C. Phosphorus fractionation in lake sediments-Lakes Volvi and Koronia, N. Greece [J]. *Chemosphere*, 2002, **46**(8): 1147-1155.
- [47] Kleeberg A, Dudel G E. Changes in extent of phosphorus release in a shallow lake (Lake Großer Müggelsee; Germany, Berlin) due to climatic factors and load[J]. *Marine Geology*, 1997, **139**(1-4): 61-75.
- [48] Bastami K D, Neyestani M R, Raeisi H, *et al.* Bioavailability and geochemical speciation of phosphorus in surface sediments of the southern Caspian Sea[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2018, **126**: 51-57.
- [49] Ruttenberg K C, Goñi M A. Phosphorus distribution, C:N:P ratios, and $\delta^{13}\text{C}_{oc}$ in arctic, temperate, and tropical coastal sediments: tools for characterizing bulk sedimentary organic matter[J]. *Marine Geology*, 1997, **139**(1-4): 123-145.
- [50] Slomp C P, Van Cappellen P. The global marine phosphorus cycle: sensitivity to oceanic circulation[J]. *Biogeosciences*, 2007, **4**(2): 155-171.
- [51] 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.
- [52] Slomp C P, Thomson J, de Lange G J. Controls on phosphorus regeneration and burial during formation of eastern Mediterranean sapropels[J]. *Marine Geology*, 2004, **203**(1-2): 141-159.
- [53] Andrieux F, Aminot A. A two-year survey of phosphorus speciation in the sediments of the Bay of Seine (France) [J]. *Continental Shelf Research*, 1997, **17**(10): 1229-1245.
- [54] Kang X M, Song J M, Yuan H M, *et al.* Phosphorus speciation and its bioavailability in sediments of the Jiaozhou Bay [J]. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 2017, **188**: 127-136.
- [55] Acharya S S, Panigrahi M K, Kurian J, *et al.* Speciation of phosphorus in the continental shelf sediments in the eastern Arabian Sea[J]. *Continental Shelf Research*, 2016, **115**: 65-75.
- [56] Chen J J, Lu S Y, Zhao Y K, *et al.* Effects of overlying water aeration on phosphorus fractions and alkaline phosphatase activity in surface sediment [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2011, **23**(2): 206-211.
- [57] Zhuang W, Gao X L, Zhang Y, *et al.* Geochemical characteristics of phosphorus in surface sediments of two major Chinese mariculture areas: the Laizhou Bay and the coastal waters of the Zhangzi Island [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2014, **83**(1): 343-351.
- [58] Lentini C J, Wankel S D, Hansel C M. Enriched iron (III)-reducing bacterial communities are shaped by carbon substrate and iron oxide mineralogy[J]. *Frontiers in Microbiology*, 2012, **3**, doi: 10.3389/fmicb.2012.00404.
- [59] Sundby B. Transient state diagenesis in continental margin muds [J]. *Marine Chemistry*, 2006, **102**(1-2): 2-12.
- [60] Slomp C P, Van der Gaast S J, Van Raaphorst W. Phosphorus binding by poorly crystalline iron oxides in North Sea sediments [J]. *Marine Chemistry*, 1996, **52**(1): 55-73.
- [61] Redfield A C, Ketchum B H, Richards F A. The influence of organisms on the chemical composition of seawater[A]. In: Hill M N, The Sea. Vol. 2[C]. New York: Interscience, 1963.
- [62] Noffke A, Hensen C, Sommer S, *et al.* Benthic iron and phosphorus fluxes across the Peruvian oxygen minimum zone[J]. *Limnology and Oceanography*, 2012, **57**(3): 851-867.
- [63] Anschutz P, Zhong S J, Sundby B, *et al.* Burial efficiency of phosphorus and the geochemistry of iron in continental margin sediments[J]. *Limnology and Oceanography*, 1998, **43**(1): 53-64.
- [64] Gunnars A, Blomqvist S. Phosphate exchange across the sediment-water interface when shifting from anoxic to oxic conditions an experimental comparison of freshwater and brackish-marine systems[J]. *Biogeochemistry*, 1997, **37**(3): 203-226.
- [65] Rozan T F, Taillefert M, Trouwborst R E, *et al.* Iron-sulfur-phosphorus cycling in the sediments of a shallow coastal bay: implications for sediment nutrient release and benthic macroalgal blooms[J]. *Limnology and Oceanography*, 2002, **47**(5): 1346-1354.
- [66] Canfield D E, Thamdrup B. Towards a consistent classification scheme for geochemical environments, or, why we wish the term 'suboxic' would go away[J]. *Geobiology*, 2009, **7**(4): 385-392.
- [67] Egger M, Rasigraf O, Sapart C J, *et al.* Iron-mediated anaerobic oxidation of methane in brackish coastal sediments [J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, **49**(1): 277-283.
- [68] Jahnke R A. Early diagenesis and recycling of biogenic debris at the seafloor, Santa Monica Basin, California [J]. *Journal of Marine Research*, 1990, **48**(2): 413-436.
- [69] Reimers C E, Jahnke R A, McCorkle D C. Carbon fluxes and burial rates over the continental slope and rise off central California with implications for the global carbon cycle [J]. *Global Biogeochemical Cycles*, 1992, **6**(2): 199-224.
- [70] Andrieux-Loyer F, Philippon X, Bally G, *et al.* Phosphorus dynamics and bioavailability in sediments of the Penzé Estuary (NW France): in relation to annual P-fluxes and occurrences of *Alexandrium Minutum* [J]. *Biogeochemistry*, 2008, **88**(3): 213-231.
- [71] Bonaglia S, Deutsch B, Bartoli M, *et al.* Seasonal oxygen, nitrogen and phosphorus benthic cycling along an impacted Baltic Sea estuary: regulation and spatial patterns [J]. *Biogeochemistry*, 2014, **119**(1-3): 139-160.
- [72] Sisma-Ventura G, Herut B, Silverman J, *et al.* P fluxes and prokaryotic cycling at benthic boundary layer in the deep southeastern Mediterranean Sea [J]. *Journal of Geophysical Research: Biogeosciences*, 2021, **126**(4), doi: 10.1029/2020JG006110.
- [73] Hall P O J, Rosell E A, Bonaglia S, *et al.* Influence of natural oxygenation of baltic proper deep water on benthic recycling and removal of phosphorus, nitrogen, silicon and carbon [J]. *Frontiers in Marine Science*, 2017, **4**, doi: 10.3389/fmars.2017.00027.

CONTENTS

Temporal and Spatial Evolution Pattern of PM _{2.5} and Its Influencing Factors in Guanzhong Plain Urban Agglomeration	ZHANG Jun, JIN Zi-han, WANG Yue, <i>et al.</i>	(5333)
Linkage Effect and Nonlinear Impact of PM _{2.5} Concentration Driving Factors in Central Plains Urban Agglomeration	ZHOU Zhi-heng, ZHOU Ting-gang, QIN Ning	(5344)
Analysis of Spatiotemporal Distribution Characteristics and Influencing Factors of PM _{2.5} and O ₃ in Changsha-Zhuzhou-Xiangtan Urban Agglomeration, China	LIU Xian-zhao, ZHANG Guo-qiao, YANG Wen-tao, <i>et al.</i>	(5354)
Chemical Composition and Source Apportionment of PM _{2.5} in Zhangye City	PAN Cheng-ke, HUANG Tao, GAO Hong, <i>et al.</i>	(5367)
Pollution Characteristics and Health Risk Assessment of PM _{2.5} Heavy Metals in Tianjin and Qingdao in Winter of 2018-2019	ZHAO Ming-sheng, REN Li-hong, LI Gang, <i>et al.</i>	(5376)
Concentration, Solubility, and Sources of Metal Elements in Atmospheric Precipitation in Qingdao	KONG Ling-dong, QI Jian-hua, ZHANG Xu	(5387)
Trends of Ozone Pollution in Guanzhong Urban Agglomeration from 2015 to 2021	ZHAO Wei, WANG Shuo, PANG Xiao-die, <i>et al.</i>	(5399)
Pollution Characteristics of Ozone and Its Precursors in Background Region of Hainan Province	XIE Wen-jing, XING Qiao, XIE Dong-hai, <i>et al.</i>	(5407)
Identification of Ozone Formation Mechanism Long-term Spatio-temporal Evolutions in PRD Based on Two-dimensional Mutual Verification	YANG Lei-feng, XIE Dan-ping, YANG Jun, <i>et al.</i>	(5421)
Characteristics and Source Apportionment of Ambient Summer Volatile Organic Compounds in Zhengzhou, China	QI Yi-jin, WANG Ling-ling, NI Jing-wei, <i>et al.</i>	(5429)
Summer Pollution Characteristics and Sources of Volatile Organic Compounds in Lanzhou	YANG Yan-ping, CHEN Qiang, MENG Xian-hong, <i>et al.</i>	(5442)
Characteristics and Health Risk Assessment of VOCs in an Underground Parking Garage	LIU Yan, YANG Ning, SUN Lu-na, <i>et al.</i>	(5453)
Chemical Characterizations of Particles from Direct-injection Gasoline Vehicles	LI Jia-chen, GE Yun-shan, WANG Hao-hao, <i>et al.</i>	(5464)
Scenario Simulation and Prediction of Greenhouse Gas Emissions from Incineration of Solid Waste	YAN Wei, LIU Shu-le, WU Zheng-fang, <i>et al.</i>	(5470)
Distribution, Sources, and Export of the (Sub-) Metal Elements in the Changjiang River	LIU Jia-ming, WU Wen-tao, LIU Xiao-tian, <i>et al.</i>	(5478)
Analysis of Nitrogen and Phosphorus Pollution and Nitrogen Sources in the Lancang River	GUO Shu-fang, CHEN An-qiang, XI Bin, <i>et al.</i>	(5491)
Transformation Relationship of Groundwater and River Water in Riparian Wetland During Water and Sediment Regulation of Xiaolangdi Reservoir in Yellow River	XIAO Chun-yan, LIU Yi-fan, ZHAO Tong-qian, <i>et al.</i>	(5499)
Spatiotemporal Variation in Water Quality of Modaomen Waterway Conveyance Reservoir Drinking Water Sources	ZHANG Kun-feng, CHANG Sheng, ZHANG Qi, <i>et al.</i>	(5509)
Pollution Characteristics and Risk Assessment of PPCPs in Typical Drinking Water Sources in the Middle Reaches of the Yangtze River During the COVID-19 Pandemic	FAN Yue-ting, CHANG Sheng, ZHANG Kun-feng, <i>et al.</i>	(5522)
Pollution Characteristics and Risk Assessment of PAHs and PCBs in Surface Water and Sediments in Middle and Upper Reaches of Beiji River	CHANG Sheng, BAI Yun-song, TU Xiang, <i>et al.</i>	(5534)
Hydrochemical Characteristics and Fluorine Distribution and Causes of Different Water Bodies in Pingshuo Mining Area	SUN Long, LIU Ting-xi, DUAN Li-min, <i>et al.</i>	(5547)
Characteristics of Dissolved Organic Matters and Their Influence on Labile Cadmium Release from Soils of Typical Water Level Fluctuation Zones of Three Gorges Reservoir	ZHANG Bao-hao, WU Ya-zun, XU Dong-yu, <i>et al.</i>	(5560)
Phosphorus Cycling in a Sediment-water System Controlled by Different Dissolved Oxygen Levels of Overlying Water	LIU Xiao-tian, LIU Jun, WANG Yi-bin, <i>et al.</i>	(5571)
Water Quality Evolution Characteristics and Pollution Factor Analysis in Poyang Lake from 2011 to 2019	XIE Hui-yu, HU Mei, JI Xiao-yan, <i>et al.</i>	(5585)
Distribution and Risk Assessment on the Nutrients and Heavy Metals in Surface Sediments of Wuliangsu Lake	DU Cai-li, LI Jia-xi, LI Guo-wen, <i>et al.</i>	(5598)
Effect and Mechanism of Biochar Adsorption on Unbiodegradable Organic Nitrogen in Stormwater Runoff	SU Zeng-hui, SUN Ping, CHEN You-yuan, <i>et al.</i>	(5608)
Phytoplankton Community Structures and Their Relationship with Environmental Factors in Rivers Supplied with Different Water Sources	HOU Ying, LI Xin, BAI Ling, <i>et al.</i>	(5616)
Adsorption of Typical Quinolone Antibiotics by Manganese Oxide-Modified Biochar Substrate and Its Application in CWs	GAO Hui-zi, TIAN Wei-jun, ZHANG Zi-yu, <i>et al.</i>	(5627)
Effect of KOH Activation on the Properties of Biochar and Its Adsorption Behavior on Tetracycline Removal from an Aqueous Solution	XU Jin, MA Yi-fan, YAO Guo-qing, <i>et al.</i>	(5635)
Preparation of Modified Attapulgite-supported Iron Sulfide and Its Adsorption Mechanism for Mo(VI)	LIAN Jian-jun, WU Hong-yan, YE Tian-ran, <i>et al.</i>	(5647)
Removal of Cr(VI) from Water Using Green Synthesis Nanoscale Zero-Valent Iron Supported on <i>Eucalyptus</i> Biochar	LIU Qin-wen, DING Ai-zhong, LIANG Xin, <i>et al.</i>	(5657)
Removal of Pb(II) and Zn(II) from Wastewater via Magnesium-Modified Diatomite Product Recovering Nitrogen and Phosphorus	WU Ying-qiu, XIA Peng, LI Yuan, <i>et al.</i>	(5667)
Adsorption of Methylene Blue on Sodium-Modified Bentonite from Southern Part of Henan	CHENG Fei-peng, YANG Dong-liang, CHANG Le, <i>et al.</i>	(5676)
Compound Pollution Characteristics and Ecological Risk Assessment of Heavy Metals in Soil and Groundwater of Typical Industrial Lands in Shanghai	LI Xiao-man, LI Qing-qing, YANG Jie, <i>et al.</i>	(5687)
Pollution Evaluation and Quantitative Traceability Analysis of Heavy Metals in Farmland Soils Around the Gangue Heap of a Coal Mine in Chongqing	MA Jie, LIU Ping, LIU Jin-zhao, <i>et al.</i>	(5698)
Species Distribution and Source Analysis of Heavy Metals in Surrounding Soil Around Typical Petroleum Sites	GONG Jian, HE Lian-sheng, LI Qiang, <i>et al.</i>	(5710)
Source Analysis of Heavy Metals in Farmland Soil Around a Waste Incineration Plant Based on PMF Model	ZHANG Tian-yu, HU Gong-ren, YU Rui-lian, <i>et al.</i>	(5718)
Ecological and Health Risk Assessment of Heavy Metal Pollution in Farmland Soil of Xianghe County	CHEN Yu-jia, QU Xing-chen, ZHANG Bin, <i>et al.</i>	(5728)
Comparison of the Concentrations, Sources, and Distributions of Heavy Metals in Topsoils of the Junction Zone of Geological Tectonic Units: A Case Study in Chengkou County, China	LIU Yong-lin, WU Mei, LIU Rui, <i>et al.</i>	(5742)
Occurrence, Source Analysis, and Health Risks of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Plants and Soils from Typical Areas of Xinjiang, China	YANG Bei-chen, XIE Qi-lai, ZHENG Qian, <i>et al.</i>	(5751)
Effects of Strengthening <i>Pennisetum purpureum</i> Schumacher with Fertilizer Application Strategy on Remediation of Severely Cadmium-polluted Farmland	WU Gang-fan, ZHOU Hang, TANG Qi, <i>et al.</i>	(5761)
Tobacco Stem Biochar and Phosphate Application Decrease Wheat Grain Cadmium Accumulation in Alkaline Soils	YANG Yan-zheng, ZHANG Yin-ge, LI Chang, <i>et al.</i>	(5769)
Polyamine-producing Bacteria Improve Cd Resistance and Reduce Uptake of Cd in Wheat	JI Ming-fei, WU Xue-jiao, LI Xiao-zhe, <i>et al.</i>	(5778)
Effect and Mechanism of Sulfate-Reducing Bacteria on the Passivation of Heavy Metals in Alkaline and Acidic Agricultural Soils	GAO Yu, LIU Yu-chen, GUO Xiao-fang, <i>et al.</i>	(5789)
Effects of <i>Bacillus megaterium</i> on Soil Physicochemical Properties and Its Effects on the Accumulation of Cd and Zn in Plant	WANG Ping, LI Yi-man, WANG Xue-jia, <i>et al.</i>	(5798)
Soil Fungal Community Structure and Function Diversity of Different Land Use Types in the Waterfront Area Along the Jialing River	ZHU Lan-ping, XU Fei, WANG Jia-ying, <i>et al.</i>	(5808)
Effect of Biochar Application on Biological Nitrogen Fixation in Double Cropping Paddy Field in Northern Hainan	ZHAO Yan, YUAN Xin-sheng, TANG Rui-jie, <i>et al.</i>	(5819)
Photodegradation Behaviors and Toxicity Characteristics of Trimethoprim into Different Environmental Media with the Presence of g-C ₃ N ₄	ZHU Na, WANG Xing-yang, JIAO Jun-heng, <i>et al.</i>	(5832)
Analysis of Provincial CO ₂ Emission Accounting in China Under the Carbon Peaking and Carbon Neutrality Goals	YANG Bai, QIN Guang-peng, WU Qin	(5840)
Temporal and Spatial Differences in Carbon Conduction and Prediction Effect of Land Type Transfer in Chang-Zhu-Tan Urban Agglomeration	YANG Xu, LIU Xian-zhao	(5850)
Environmental Benefit Analysis of Municipal Solid Waste Typical Disposal Scenarios in Zhangjiagang City Based on Classification	ZHANG Tao, ZHENG Jun-wen, SUN Yu-can, <i>et al.</i>	(5861)