



海州湾海洋牧场表层沉积物中磷形态及释放通量

黄宏¹, 罗娜¹, 张硕^{2,3*}

(1. 上海海洋大学海洋生态与环境学院, 上海 201306;

2. 上海海洋大学海洋科学学院, 上海 201306;

3. 上海海洋大学, 大洋渔业资源可持续开发省部共建教育部重点实验室, 上海 201306)

摘要: 为了解海州湾海洋牧场建设对沉积物-水界面磷酸盐交换的影响, 于2017年5月采集了海州湾海洋牧场区表层沉积物及对应站点上覆水、间隙水等样品。采用SMT法(standard measurement test)分级提取磷的不同形态, 包括可交换态磷(Ex-P)、铁铝态结合磷(Fe/Al-P)、钙结合态磷(Ca-P)并测定其浓度, 结合室内磷通量模拟实验, 尝试探索沉积物-水界面磷交换通量。结果显示, 海州湾海洋牧场区表层沉积物中总磷(TP)浓度为392.44~463.46 $\mu\text{g/g}$, IP浓度为219.21~282 $\mu\text{g/g}$, Ca-P浓度为117.73~130.07 $\mu\text{g/g}$ 。无机磷(IP)是磷的主要赋存形态; 分级提取的磷形态浓度顺序为Ca-P > Ex-P > Fe/Al-P, 对照区各种磷形态浓度大于鱼礁区, 上覆水中的各种形态磷浓度均高于间隙水。室内模拟实验显示, 沉积物中各种形态磷的浓度增加, IP仍为磷的主要赋存形态; 沉积物-水界面TP、TDP(可溶性总磷酸盐)、 PO_4^{3-} (可溶性正磷酸盐)的交换通量分别为-0.53~-0.05、-0.15~-0.01、-0.03~-0.29 $\text{mmol}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ 。实验初期交换速率较快, 然后趋于平缓, 与对照区相比, 海洋牧场区磷的交换通量稍大, 但都表现为从上覆水体向沉积物中迁移, 即沉积物中的磷表现为上覆水的汇。

关键词: 海洋牧场; 沉积物—水界面; 磷酸盐; 磷形态; 交换通量

中图分类号: S 931.3

文献标志码: A

磷是海洋生态系统中重要的营养物质^[1], 在生物群落结构、生物地球化学循环及水环境调节中起着重要作用^[2], 同时, 也是导致水体富营养化的主要因素^[3]。在水生环境中, 磷循环受水-沉积物界面发生过程的显著影响^[4]。沉积物是水生生态系统中营养物质的重要来源^[5], 可以接收来自上覆水和环境中溶解/游离的有机/无机磷, 然后以磷酸盐的形式连同一些溶解/游离的化合物释放到间隙水中。但其中的磷是否能够释放到水环境中, 取决于磷的形态与浓度。沉积物中不同形态的磷, 具有生物可利用性不同, 故而对水体富营养化具有不同的潜在影响^[5], 因

此, 研究沉积物中的不同磷形态及其对水体的影响是很重要的。间隙水是营养盐、微量金属和微生物活动的生物地球化学过程中的关键阶段, 存在于沉积物颗粒之间, 磷酸盐释放到间隙水中, 然后扩散到上覆水, 而其中的正磷酸盐可以被藻类消耗^[6]。因此, 间隙水的化学组成可作为沉积盆地演化过程中沉积物及其成岩作用和表生过程中的敏感指标^[7]。沉积物-水界面的通量不仅受上覆水与孔隙水营养盐浓度梯度的影响^[8], 还与有机质的组成、底部水溶解氧浓度和渗透深度、底栖生物和细菌活性有关^[9]。水体中的磷包括外源磷和内源磷, 外源磷指生活污水、工

收稿日期: 2018-06-25 修回日期: 2019-01-02

资助项目: 农业部转产转业项目-江苏省海州湾国家级海洋牧场示范项目(D-8005-18-0188, D8006-16-8060); 国家重点研发计划(2018YFD0900704); 上海市科技兴农计划(沪农科字2018第4-16)

通信作者: 张硕, E-mail: s-zhang@shou.edu.cn

农业废水输入,内源磷是指由于外部环境因素影响从沉积物中释放出来的磷^[10-11]。当外源磷输入得到有效控制后,沉积物内源磷释放成为影响水体富营养化程度的关键因素^[12]。沉积物-水界面的磷吸附/解吸是影响海洋生态系统中磷循环的一个重要过程,其对磷酸盐的迁移转化十分重要。

海州湾是一个半开阔的海湾,北起绣针河,南至灌河口^[13],是我国东部沿海重要的渔场之一。近年来随着经济的高速发展、人类活动频繁,对海州湾生态系统产生严重的影响。该海域自2003投放人工鱼礁进行海洋牧场建设,对渔业资源、环境有明显的修复效果^[14]。本实验采用SMT法(stanelard measurement test)对海州湾海洋牧场表层沉积物进行磷形态提取,并测定海州湾海洋牧场区沉积物中各种磷形态浓度,结合沉积物-水界面磷通量实验室模拟,研究界面磷的迁移方向与交换通量,确定海州湾海洋牧场沉积物中的磷对于上覆水是“源”或“汇”,进而为海州湾海洋牧场的生态修复工程提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 研究区域及样品采集

根据海洋牧场建设区域,于2017年5月选择5个站点(图1)。RA1、RA2、RA3为海洋牧场鱼礁区,CA1、CA2为对照区。利用抓斗式采泥器采集表层沉积物,置于干净的聚乙烯袋放入带冰块的保温箱中,带回实验室。一部分沉积物用于磷形态的提取与浓度测定,另一部分沉积物以4 500 r/min离心15 min,用0.45 μm滤膜过滤后获得间隙水。柱状采集器采集长约30 cm的表层沉积物柱芯样,置于50 cm PVC管内,并标记清楚柱样的上下部。另外,每个采样站点采集表层沉积物上方约0.5 m处的底层上覆水10 L, -20 °C下冷冻保存带回实验室进行室内水-沉积物界面磷通量模拟培养实验。

1.2 实验方法

沉积物磷形态的分级提取 SMT法是目前国际上较通用的沉积物中磷形态分级提取方法。该方法准确性好,各形态磷的浓度测定相对独立,各形态测定值之间可以相互验证,在探索磷形态来源等方面优势明显^[13]。分级提取的磷形态包括可交换态磷(Ex-P)、铁铝态结合磷(Fe/Al-P)、

<http://www.scxuebao.cn>

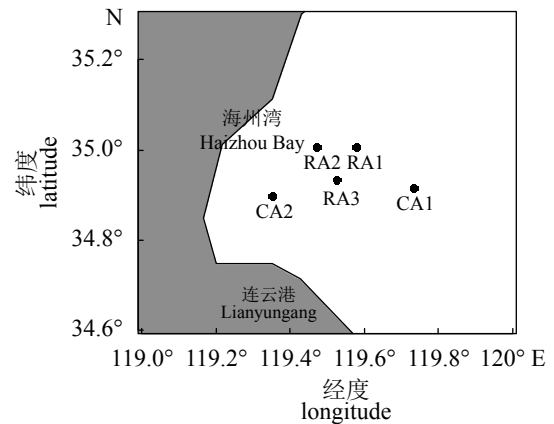


图1 海州湾海洋牧场样品采集站点

Fig. 1 Map of sampling sites in Haizhou Bay marine ranching

钙结合态磷(Ca-P)(图2)。

上覆水和间隙水中的TP(总磷)、 PO_4^{3-} (可溶性正磷酸盐)、TDP(可溶性总磷酸盐)采用《水和废水检测方法》,用磷钼蓝法测定吸光度。

水-沉积物界面磷通量模拟实验 采用南海水产研究所开发的底泥营养盐通量实验装置^[15](图3)。向半径约2.5 cm,高约50 cm有机玻璃管中加入17~18 cm的表层沉积物样品,在沉积物上缓慢加入25 cm高的上覆水水柱。将螺旋桨缓缓置入水下5 cm,调节转速在0.6~0.8 m/s之间。然后将实验装置系统置于25 °C的培养箱中进行模拟实验。分别在实验开始0、2、4、6、8、12、24 h后采集100 mL上覆水,并用 CCl_4 固定。并等体积加入相应的上覆水水样,直至模拟实验结束后,取有机玻璃管最上方沉积物进行磷形态分级提取。

沉积物-水界面磷交换量计算

$$M_t = V(C_t - D_{t-1})$$

式中, M_t 为培养期间上覆水磷的变化量(mg); V 为有机玻璃管中上覆水的体积(L); C_t 为 t 时刻直接测得磷浓度(mg/L); D_{t-1} 为 $t-1$ 时刻测得磷的实际浓度(mg/L)。

$$D_t = [(V - V_0) \cdot C_t + V_0 \cdot C_0] / V$$

式中, V_0 为每次采样的上覆水体积(L); C_0 为底层上覆水中磷浓度(mg/L); D_t 为磷的实际浓度。

沉积物-水界面磷交换通量计算

$$F = M_t / (A \cdot \Delta t)$$

式中, F 为沉积物-水界面磷交换通量[$\text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$], M_t 为上覆水营养盐质量的变化值(mmol), A 为培

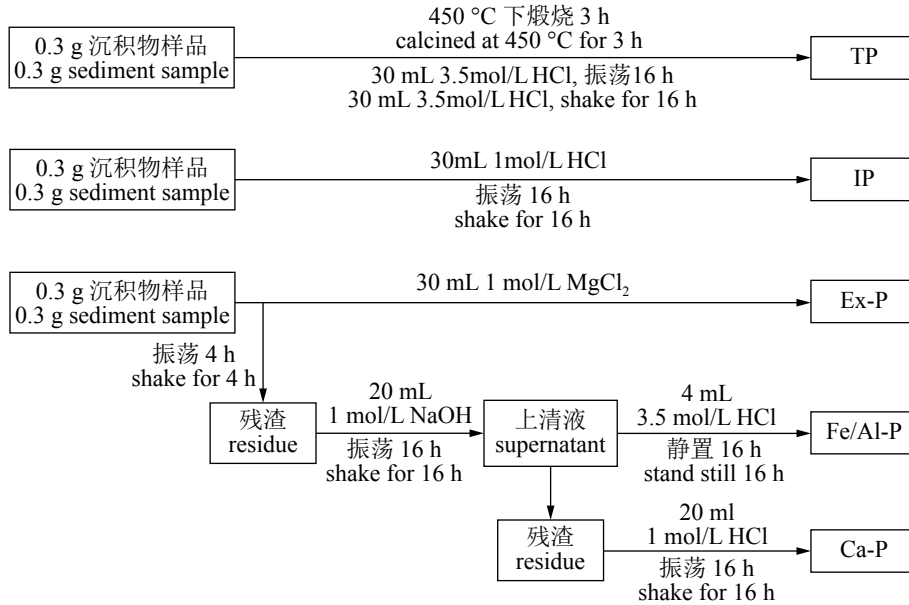


图2 沉积物分级提取步骤

Fig. 2 Extraction procedure of phosphorus fractions in sediments

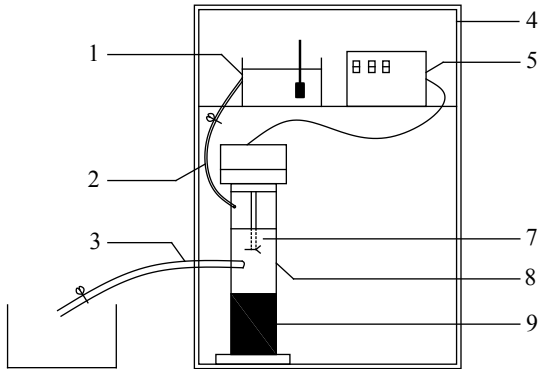


图3 水-沉积物界面磷通量模拟装置示意图

1. 蓄水槽, 2. 进水管, 3. 取水管, 4. 温控箱, 5. 电位器, 6. 螺旋桨, 7. 上覆水样, 8. 有机玻璃管, 9. 沉积物柱样

Fig. 3 Schematic diagram of apparatus of phosphorus exchange flux at the sediment-water interface

1. water storage tank, 2. water inlet pipe, 3. water intake pipe, 4. temperature control box, 5. potentiometer, 6. propeller, 7. overlying water sample, 8. perspex tube, 9. sediment samples

养柱的截面积(m^2), Δt 为培养时间的变化量(d)。

沉积物粒度测定 采用激光粒度分析仪 (Mastersizer 2000, Malvern, UK)分析了表层沉积物的粒径组成。

1.3 数据分析与处理

每个样品分别做3个平行样数据处理, 最后以3个平行样平均值为实验结果(误差范围<5%)分别采用Excel 2016、SPSS 17.0、Origin 9.0、ArcGIS 10.2进行数据处理、分析与图像绘制。

2 结果

2.1 海州湾海洋牧场表层沉积物、上覆水及间隙水各磷形态浓度

海州湾海洋牧场春季表层沉积物TP的浓度为392.44~463.46 $\mu g/g$, 平均浓度为413.37 $\mu g/g$, 总磷及各种形态磷在水平方向上, $CA2 > RA2 > RA1 > CA1 > RA3$, 随着离岸距离, TP逐步降低。对照站点CA2离海岸较近, 受人类活动影响较大, TP浓度最高。站点RA1、RA2、RA3、CA1的TP浓度分布较为均匀, 对照区TP浓度略大于鱼礁区(图4-a)。

IP的浓度为219.21~282 $\mu g/g$, 平均浓度为253.07 $\mu g/g$, 占TP的61.3%, 是TP的主要形态。站点CA2的IP浓度也是最高的, RA3次之, 可能是由于外源磷的输入及网箱养殖对其浓度有显著影响^[16](图4-b)。

海州湾海洋牧场表层沉积物Ex-P浓度为26.16~32.142 $\mu g/g$, 平均浓度为27.887 $\mu g/g$ 。CA2的Ex-P的浓度也是最高, 但与其他站点Ex-P相差不大。水平方向上, Ex-P的分布为 $CA2 > RA1 > RA3 > RA2 > CA1$, 鱼礁区Ex-P的浓度略低于对照区(图4-c)。

表层沉积物中Fe/Al-P的浓度为18.88~28.97 $\mu g/g$, 平均浓度为22.20 $\mu g/g$, 仅占TP的5.4%。水平方向上, Fe/Al-P的分布为 $CA2 > RA3 > RA2 > CA1 > RA1$, 鱼礁区Fe/Al-P略小于对照区, Fe/Al-P在空

间分布上与Ex-P具有较高的一致性(图4-d)。

Ca-P浓度仅次于IP, 为117.73~130.07 μg/g, 平均浓度为123.90 μg/g。对照区Ca-P的浓度略大于其他站点, 可能是由于沿岸人类活动及大量磷肥和未被利用的农药, 动植物残骸进入海域^[17], 导致站点CA2的Ca-P的浓度显著大于其他站点(图4-e)。

海州湾春季各站点OP浓度差异较大, 为121.27~191.93 μg/g, 平均浓度为160.313 μg/g。OP的浓度与废水和海水养殖废弃物的排放有关^[18], 而OP在空间分布与IP相反, 对照区与鱼礁区相差不大(图4-f)。

水平方向上, 海州湾春季上覆水各磷形态浓

度沿岸由近及远呈现先增后减进而递增的现象, 最大值出现在RA1, 最小值出现在RA2。上覆水中TP、TDP、PO₃⁴⁻的浓度分别是0.051~0.323、0.041~0.257、0.016~0.158mg/L, 间隙水中TP、TDP、PO₃⁴⁻的浓度分别是0.053~0.305、0.042~0.266、0.004~0.123 mg/L。上覆水各站点TP呈RA1>CA2>RA2>CA1>RA3, 间隙水的TP分布为RA1>CA2>RA2>CA1>RA3(图5)。

2.2 磷通量模拟实验前后沉积物中磷形态变化

经过24h培养后, 各站点TP的平均浓度由413.38增加到590.33 μg/g; IP的平均浓度由253.07增加到303.47 μg/g; Ex-P的浓度由27.88增加到32.01

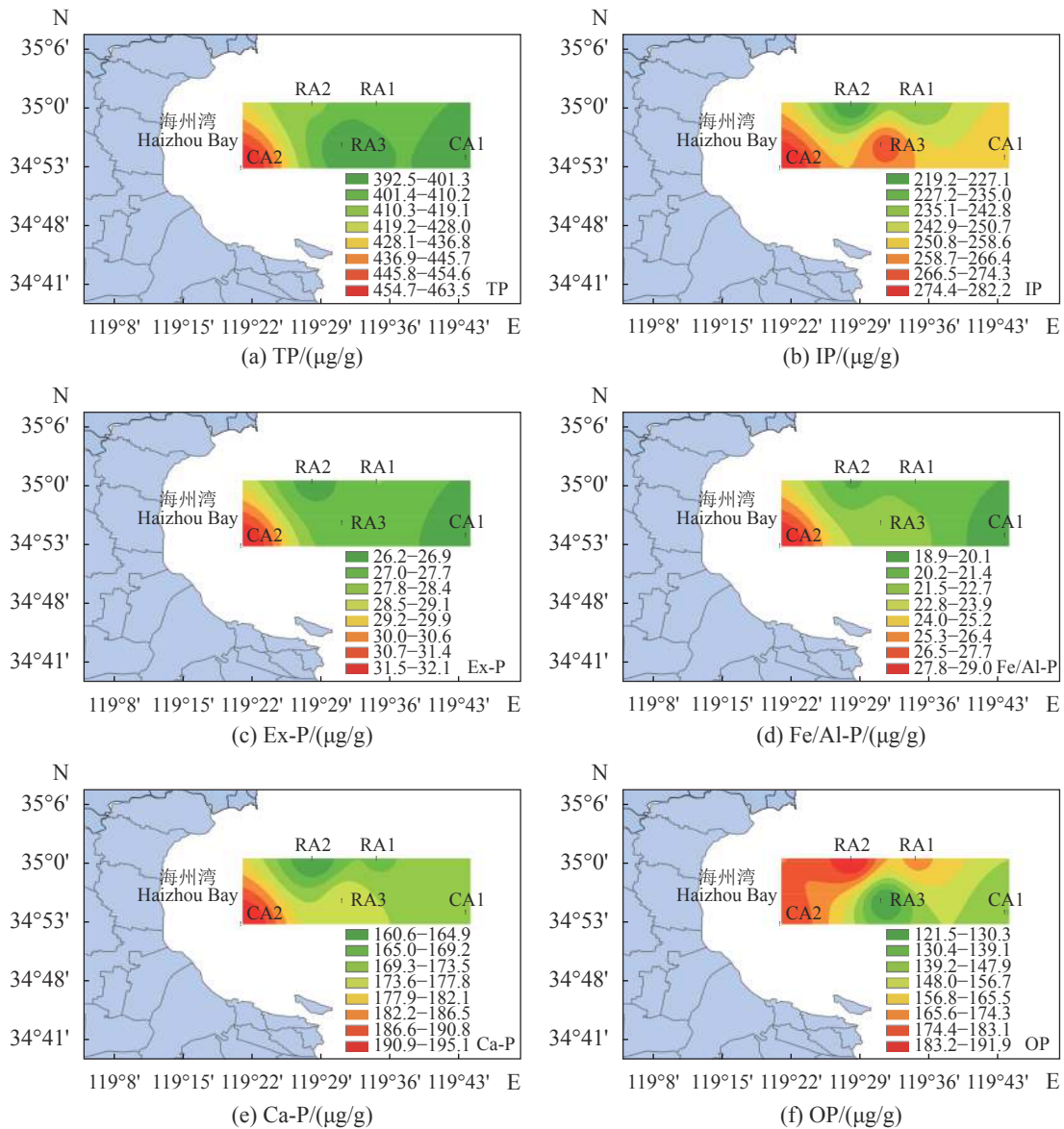


图4 海州湾海洋牧场表层沉积物各形态磷浓度空间分布

Fig. 4 Spatial distribution of phosphorus concentration in surface sediments of Haizhou Bay marine ranching

μg/g; Fe/Al-P的浓度由22.20增加到35.91 μg/g; Ca-P的浓度由174.70增加到207.24 μg/g; OP的浓度由160.31增加到286.86 μg/g(图6)。

2.3 海州湾海洋牧场沉积物-水界面磷的交换量与交换通量

根据模拟实验不同时间段测得的TP、TDP、 PO_4^{3-} 的浓度, 通过沉积物-水界面磷交换量计算公式, 得出各个时间段的TP、TDP、 PO_4^{3-} 交换量(图7)。培养1 h后, 各站点的TP表现为沉积物向上覆水迁移, 站点CA2的TP交换最为明显; 站点RA1、RA3、CA2的TDP表现为沉积物向上覆水迁移, 站点RA2、CA1的TDP表现为上覆水向沉积物迁移, 站点RA2的TDP交换最为明显; 站点RA2、RA3的 PO_4^{3-} 表现为沉积物向上覆水迁移,

站点RA1、CA1、CA2的 PO_4^{3-} 表现为上覆水向沉积物迁移, 其中站点RA2的 PO_4^{3-} 交换最为明显, 而站点RA3、CA1、CA2基本无反应。培养2 h后, 各个站点的TP都表现为上覆水向沉积物迁移, 由于站点CA1、CA2初期浓度相差较大, 交换较为剧烈; 站点RA1、RA3、CA2改变迁移方向, 所有站点的TDP均是上覆水向沉积物迁移, 站点RA1、CA2的TDP交换量变化差异较大; 各站点的 PO_4^{3-} 均表现为上覆水向沉积物迁移, 站点RA2的 PO_4^{3-} 交换最为明显。培养4 h后, 站点RA1、CA2的TP改变迁移方向, 站点CA2的TP交换反应最为剧烈; 除站点CA2, 其他站点的TDP、 PO_4^{3-} 迁移方向不变, 均为上覆水向沉积物中迁移, 且站点CA2的TDP、 PO_4^{3-} 交换最为剧

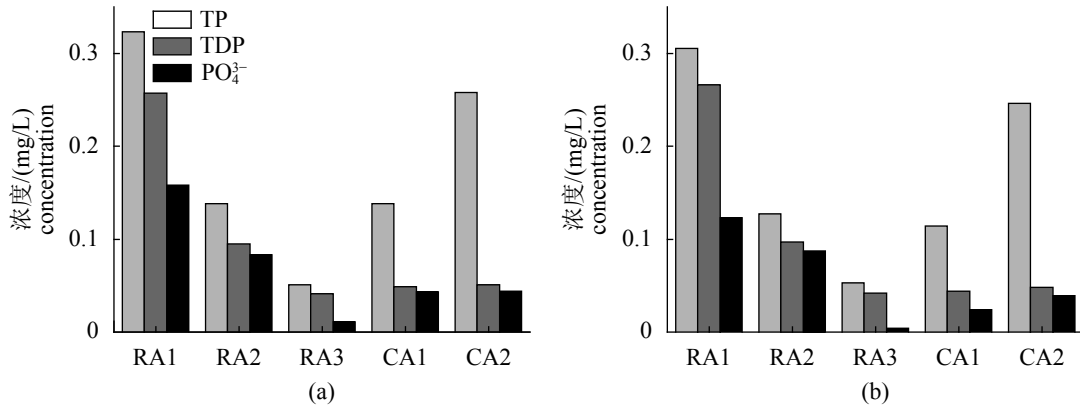


图 5 上覆水(a)和间隙水(b)各磷形态浓度

Fig. 5 Concentration of different phosphorus forms in overlying water(a) and in pore water(b)

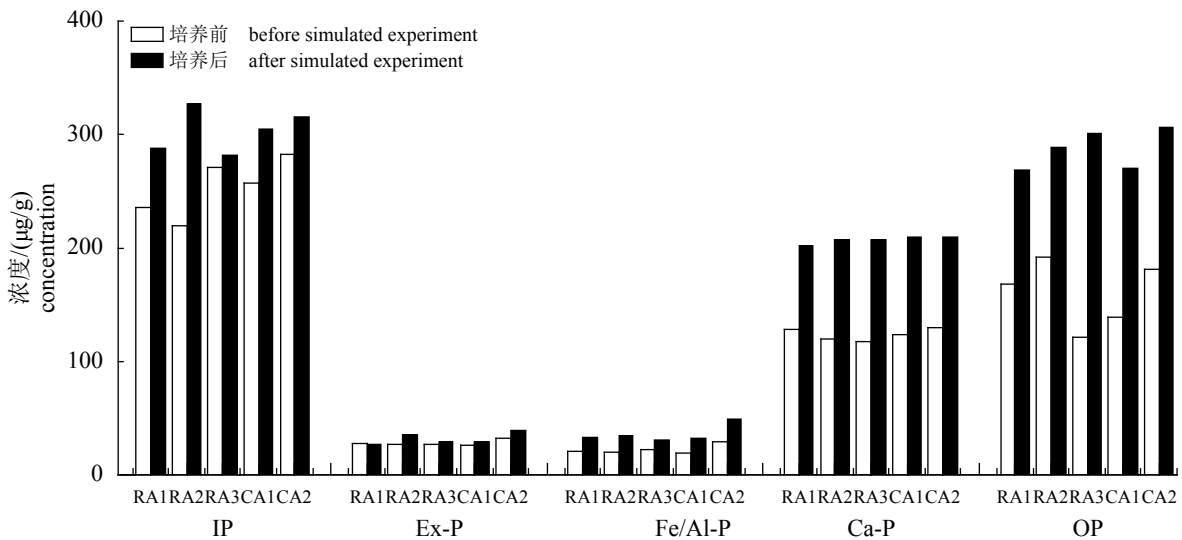


图 6 沉积物模拟实验前后各种磷浓度变化

Fig. 6 Concentration change of different phosphorus forms in surface sediments before and after simulated experiments

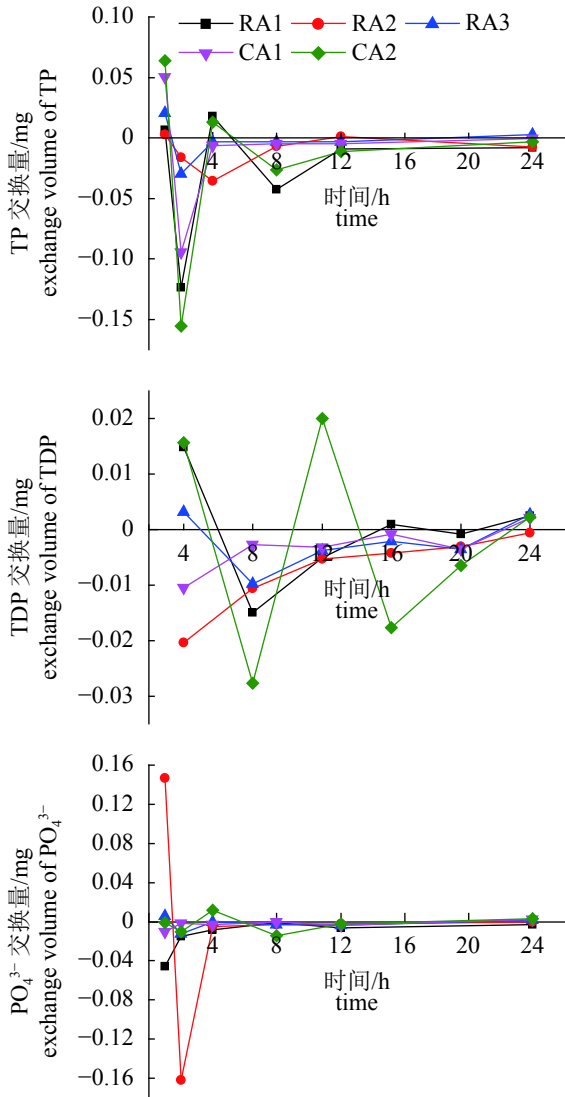


图7 水-沉积物界面TP、TDP、PO₄³⁻的交换量随时间的变化

Fig. 7 Exchange fluxes of TP, TDP and PO₄³⁻ at the sediment-water interface changing with time

烈。培养8 h后, 各站点的TP、PO₄³⁻均表现为上覆水向沉积物中迁移; 站点RA1、CA2的TDP改变迁移方向, 除站点RA1外, 其他站点的TDP均表现为上覆水向沉积物中迁移。培养12 h后, 站点RA2的TP改变迁移方向, 表现为沉积物向上覆水迁移; 各站点的TDP、PO₄³⁻均表现为上覆水向沉积物中迁移。培养24 h后, 各个站点TP、TDP、PO₄³⁻都趋于平缓, 站点RA3的TP、TDP、PO₄³⁻表现均改变迁移方向, 而站点CA1、CA2的TDP、PO₄³⁻也改变了迁移方向。

各站点的TP、TDP、PO₄³⁻变化差异较大, 相关性较差, 故采用平均值计算出海州湾海洋牧场沉积物-水界面TP、TDP、PO₄³⁻的交换通量。RA1、RA3、CA1沉积物属于粉砂质砂, 站点RA2沉积物属于砂质粉砂, 站点CA2属于砂质泥类型(表1)。TP的交换通量范围在-0.05~0.53 mmol/(m²·d), TDP的交换通量范围-0.05~0.53 mmol/(m²·d), PO₄³⁻的交换通量范围-0.01~0.15 mmol/(m²·d)。鱼礁区TP平均交换通量略小于对照区, TDP、PO₄³⁻平均交换通量略大于对照区, 总体呈现负值, 沉积物表现为上覆水的“汇”。

2.4 海州湾海洋牧场沉积物-水界面TP、TDP、PO₄³⁻的交换通量及行为特征

为进一步了解海州湾海洋牧场表层沉积物中磷形态及转化过程, 对海州湾海洋牧场春季表层沉积物中TP、IP、Ex-P、Fe/Al-P、Ca-P、粒径、DO(溶解氧)、TOC(有机碳)、Eh(氧化还原电位)的相关性进行分析。由表2得知, Fe/Al-P与TP、IP呈显著正相关, Ca-P与TP、IP呈显著正相关。Ex-P与TP、Fe/Al-P呈显著正相关, 而其他磷形态之间相关性较差。Ex-P与Fe/Al-P也存在明显的

表1 各站点TP、TDP、PO₄³⁻平均交换通量

Tab. 1 Average exchange flux of TP, TDP, PO₄³⁻ of different stations

站点 site	粒径/ μm particle size	沉积物类型 sediment type	平均交换通量/[mmol/(m ² ·d)] average exchange flux		
			TP	TDP	PO ₄ ³⁻
RA1	6.595	粉砂质砂 silty sand	-0.53	-0.01	-0.29
RA2	6.458	砂质粉砂 sandy silt	-0.14	-0.15	-0.08
RA3	7.411	粉砂质砂 silty sand	-0.05	-0.04	-0.03
CA1	8.017	粉砂质砂 silty sand	-0.22	-0.07	-0.06
CA2	3.996	砂质泥 sandy mud	-0.42	-0.03	-0.04

注: 负值表示TP、TDP、PO₄³⁻由上覆水向沉积物方向迁移

Notes: Negative value indicates TP, TDP, PO₄³⁻ move from overlying water to sediments

相关性,说明这两种形态存在一定的转化关系。而Fe/Al-P与Ca-P相关性较差,这可能与两者的来源不同。DO与TP、Fe/Al-P呈显著相关性,而与IP、Ex-P呈正相关,DO的改变会影响各形态磷的转化。沉积物粒径与TP呈显著负相关性,与沉积物中Ex-P呈负相关。TOC与沉积物TP和Ex-P

呈显著负相关性,与Fe/Al-P呈负相关性,说明TOC会影响TP、Ex-P和Fe/Al-P的浓度。TOC与Ca-P之间无相关性,这说明沉积物中的正磷酸盐可能是由于沉积物中的矿物石英和方解石结合造成的^[18]。Eh与Fe/Al-P、Ex-P呈显著正相关,Eh的改变对两种形态的迁移转化有很大的影响。

表2 海州湾表层沉积物各形态磷与环境因子的相关性分析

Tab. 2 Correlation analysis among different fractions of phosphorus in surface sediments of Haizhou Bay and environmental factors

	TP	IP	Ex-P	Fe/Al-P	Ca-P	粒径 particle size	DO	TOC	Eh
TP	1	0.424	0.950*	0.897**	0.655**	-0.979**	-0.979**	0.613**	0.472
IP		1	0.595	0.688**	0.240**	-0.269	-0.769*	-0.455	-0.044
Ex-P			1	0.970**	0.713	-0.911*	-0.611*	0.416**	0.694*
Fe/Al-P				1	0.539	-0.817	-0.817**	0.282*	0.890**
Ca-P					1	-0.740	-0.340	0.435	-0.331

注: *表示在0.05水平(双侧)上显著相关; **表示在0.01水平(双侧)上显著相关

Notes: * denotes significant correlation at 0.05 level; **at 0.01 level

3 讨论

沉积物中TP浓度能反映磷污染程度,同时也指示了海洋生物系统沉积物营养状况^[19]。海州湾海洋牧场春季表层沉积物TP的浓度略高于2014年5月TP的研究结果(376.01 μg/g)^[20],与2016年10月^[21]所测得的研究结果大致相同。IP是TP的主要形态,生物体对其具有很高的利用率^[22]。海州湾海洋牧场对照区的IP浓度显著大于鱼礁区的IP浓度,这可能与鱼礁投放对底质的修复和改善作用。Ex-P是将磷酸盐直接吸附在沉积物中的矿物表面上形成的,可被浮游植物吸收^[23]。Fe/Al-P具有很高的活性,容易释放且被生物所利用,是环境评价的重要指标之一^[23]。Ca-P由主要生物磷石灰石组成,是相对比较稳定的磷^[24]。沉积物OP为TP与IP之差,OP是沉积物中重要的活性成分,其迁移转化对富营养化具有一定的风险。

各磷形态培养后浓度都显著增大,其中各站点的TP浓度增量最为明显,站点RA2各个磷形态浓度增量尤为明显。有研究表明^[25],IP可与钙、铁、铝化合物反应形成磷酸盐,OP可以与不同的抗微生物降解的形式被发现,或可能在扰动后,使得溶解氧浓度增加,导致沉积物产生磷吸附。同时溶解氧浓度发生改变,使得沉积物-水界面中的氧化还原条件发生改变,进而各形态磷间产生相互转化^[26]。海州湾海洋牧场鱼礁区

TP、IP、Ca-P的浓度显著大于对照区,而鱼礁区Ex-P、Fe/Al-P的浓度略小于对照区。

室内培养24 h后,各磷形态占TP比例降低,其中IP最为明显,占TP的51.40%,IP仍然是TP的主要形态。Ex-P所占的比例仍然较小,这可能会限制浮游动植物的生长^[27]。Fe/Al-P可以在磷酸盐与FeO/FeOH共同沉淀中形成,并在还原条件下更容易从FeO/FeOH中解吸^[28],这可能与Fe-P的增加有关。另有研究表明^[29],OP能通过再矿化逐步被生物利用,若没有释放到上覆水中,许多OP可以转化为Ex-P和/或Fe-P和Ca-P。

海州湾海洋牧场春季间隙水沿岸由近及远呈现先减后增再递减的现象,这可能与陆源污染物和地表径流输入有关,而上覆水与间隙水相反。间隙水的TP分布与沉积物TP大致类似,说明两者密切相关,这一结果与香溪河^[17]的大致相同。各站点上覆水TP、 PO_4^{3-} 的平均浓度大于间隙水,存在一定的浓度差,有向沉积物迁移的可能,而TDP的平均浓度略小于间隙水。上覆水与间隙水的TP、 PO_4^{3-} 存在一定的浓度差,有迁移的可能,而TDP不明显。当然迁移过程还与沉积物中的磷形态和氧化还原电位等有关。Zhang等^[30]的研究表明,Fe(OH)_x对磷的吸附解吸作用会改变间隙水中 PO_4 -P的浓度,从而影响沉积物-水界面 PO_4 -P的交换。

海州湾海洋牧场沉积物-水界面的TP、TDP、

PO_4^{3-} 交换通量都不尽相同,各站点TP、TDP、 PO_4^{3-} 的交换量在培养初期变化差异较大,后期较为平缓。各个站点TP、TDP的交换量差异较为明显,对照区显著大于鱼礁区。站点RA2初期 PO_4^{3-} 交换较为强烈,后期趋于平缓;其他站点的 PO_4^{3-} 交换较为平缓;鱼礁区的 PO_4^{3-} 交换量显著大于对照区。各个站点的TP、TDP、 PO_4^{3-} 总体表现为由上覆水向沉积物中迁移,这一结果与2014年海州湾海洋牧场春季沉积物-水界面 PO_4^{3-} -P的结果一致^[31]。

4 结论

海州湾海洋牧场表层沉积物TP浓度随着离岸距离的增加,逐步降低。IP是TP的主要形态,占TP的61.3%。室内模拟实验培养后,各形态浓度显著增加,各站点的TP浓度增量最为明显,站点RA2磷各形态浓度增量最大。

上覆水中TP、TDP、 PO_4^{3-} 的浓度分别是0.051~0.323、0.041~0.257、0.016~0.158 mg/L,间隙水中TP、TDP、 PO_4^{3-} 的浓度分别是0.053~0.305、0.042~0.266、0.004~0.123 mg/L。上覆水TP、 PO_4^{3-} 的平均浓度大于间隙水,存在一定的浓度差,因此上覆水中的磷有向沉积物迁移的可能。

室内培养实验初期TP、TDP、 PO_4^{3-} 的交换速率变化较快,随后趋于平缓。沉积物-水界面TP、TDP、 PO_4^{3-} 的平均交换通量分别为-0.273、-0.062和-0.102 mmol/(m²·d),都表现为由上覆水向沉积物中迁移,即沉积物中的磷是上覆水的“汇”。本研究仅以海州湾春季沉积物样品为例探索了磷形态及水-沉积物界面的迁移情况,后续将进一步探索不同季节沉积物的磷酸盐源汇特性。

参考文献:

- [1] Paytan A, McLaughlin K. The oceanic phosphorus cycle[J]. *Chemical Reviews*, 2007, 107(2): 563-576.
- [2] 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.
- [3] Li Z W, Tang H W, Xiao Y, et al. Factors influencing phosphorus adsorption onto sediment in a dynamic environment[J]. *Journal of Hydro-environment Research*, 2016, 10: 1-11.
- [4] 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(5): 991-1007.
- [5] Hua Z Z, Zhu X Q, Wang X R. Study on bioavailability of *Selenastrum capricornutum* influenced by released phosphorus[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2000, 25(20): 100-105.
- [6] Hesslein R H. An in situ sampler for close interval pore water studies[J]. *Limnology and Oceanography*, 1976, 21(6): 912-914.
- [7] Yin K, Harrison P J. Influences of flood and ebb tides on nutrient fluxes and chlorophyll on an intertidal flat[J]. *Marine Ecology Progress Series*, 2000, 196: 75-85.
- [8] Kaiser D, Unger D, Qiu G L, et al. Natural and human influences on nutrient transport through a small subtropical Chinese estuary[J]. *Science of the Total Environment*, 2013, 450-451: 92-107.
- [9] Vopel K, Wilson P S, Zeldis J. Sediment-seawater solute flux in a polluted New Zealand estuary[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2012, 64(12): 2885-2891.
- [10] 秦巧燕, 朱建强. 磷的环境效应及水生植物修复技术研究进展[J]. *长江大学学报(自然科学版)*, 2009, 6(4): 53-57.
- [11] 李辉, 潘学军, 史丽琼, 等. 湖泊内源氮磷污染分析方法及特征研究进展[J]. *环境化学*, 2011, 31(1): 281-292.
- [12] Li H, Pan X J, Shi L Q, et al. Research progress on the analytical methods and characteristic of endogenous nitrogen and phosphorus pollution in lakes[J]. *Environmental Chemistry*, 2011, 31(1): 281-292(in Chinese).
- [13] Pan F, Liu H T, Guo Z R, et al. Geochemical behavior of phosphorus and iron in porewater in a mangrove tidal flat and associated phosphorus input into the ocean[J]. *Continental Shelf Research*, 2017, 150: 65-75.
- [14] 程军利, 张鹰, 张东, 等. 海州湾赤潮发生期生态环境要素分析[J]. *海洋科学进展*, 2009, 27(2): 217-223.
- [15] Cheng J L, Zhang Y, Zhang D, et al. Analysis of ecological environment elements during the red tide occurring in Haizhou Bay[J]. *Advances in Marine Science*, 2009, 27(2): 217-223(in Chinese).
- [16] 狄欢, 张硕, 钱卫国. 海州湾海洋牧场区表层沉积物主要理化状况及其相关性分析[J]. *大连海洋大学学报*, 2013, 28(4): 406-412.
- [17] Di H, Zhang S, Qian W G. The main physical and chemical characterization and correlation of surface sediment

- at marine ranching area in Haizhou Bay[J]. *Journal of Dalian Ocean University*, 2013, 28(4): 406-412(in Chinese).
- [15] 秦传新, 袁华荣, 黎小国, 等. 一种模拟天然环境的底泥营养盐通量测定系统: 中国, CN201220533146.9[P]. 2013-04-17.
- Qin C X, Yuan H R, Li X G, *et al.* Bottom mud nutrition salt flux determining system for simulating natural environment: China, CN201220533146.9[P]. 2013-04-17 (in Chinese).
- [16] 沈园, 张景平, 张霞, 等. 大亚湾沉积物磷的形态特征及其潜在可释放性[J]. *海洋环境科学*, 2017, 36(5): 641-647, 661.
- Shen Y, Zhang J P, Zhang X, *et al.* Form characteristics of phosphorus and its releasing potential in the sediments of Daya bay[J]. *Marine Environmental Science*, 2017, 36(5): 641-647, 661(in Chinese).
- [17] 罗玉红, 聂小倩, 李晓玲, 等. 香溪河沉积物间隙水的磷分布特征及释放通量估算[J]. *环境科学*, 2017, 38(6): 2345-2354.
- Luo Y H, Nie X Q, Li X L, *et al.* Distribution and emission flux estimation of phosphorus in the sediment and interstitial water of Xiangxi River[J]. *Environmental Science*, 2017, 38(6): 2345-2354(in Chinese).
- [18] 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.
- [19] 王亚平, 黄廷林, 周子振, 等. 金盆水库表层沉积物中营养盐分布特征与污染评价[J]. *环境化学*, 2017, 36(3): 659-665.
- Wang Y P, Huang T L, Zhou Z Z, *et al.* Distribution and pollution evaluation of nutrients in surface sediments of Jinpen Reservoir[J]. *Environmental Chemistry*, 2017, 36(3): 659-665(in Chinese).
- [20] 高春梅, 朱珠, 王功芹, 等. 海州湾海洋牧场海域表层沉积物磷的形态与环境意义[J]. *中国环境科学*, 2015, 35(11): 3437-3444.
- Gao C M, Zhu Z, Wang G Q, *et al.* The distribution of phosphorus forms and its environmental significance in the marine ranching demonstration area of Haizhou Bay sediment[J]. *China Environmental Science*, 2015, 35(11): 3437-3444(in Chinese).
- [21] 高春梅, 张中发, 张硕. 海州湾秋季沉积物磷的形态分布及生物有效性[J]. *中国环境科学*, 2018, 38(4): 1499-1509.
- Gao C M, Zhang Z F, Zhang S. Speciation and bioavailability of phosphorus in sediments (autumn) of Haizhou Bay[J]. *China Environmental Science*, 2018, 38(4): 1499-1509(in Chinese).
- [22] Han L, Huang S L, Stanley C D, *et al.* Phosphorus fractionation in core sediments from Haihe River Mainstream, China[J]. *Soil and Sediment Contamination: An International Journal*, 2011, 20(1): 30-53.
- [23] 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.
- [24] 朱广伟, 秦伯强, 高光, 等. 长江中下游浅水湖泊沉积物中磷的形态及其与水相磷的关系[J]. *环境科学学报*, 2004, 24(3): 381-388.
- Zhu G W, Qin B Q, Gao G, *et al.* Fractionation of phosphorus in sediments and its relation with soluble phosphorus contents in shallow lakes located in the middle and lower reaches of Changjiang River, China[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2004, 24(3): 381-388(in Chinese).
- [25] Zhang Y, Gao X L, Wang C Y, *et al.* Geochemistry of phosphorus in sediment cores from Sishili Bay, China[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2016, 113(1-2): 552-558.
- [26] Jensen M, Liu Z W, Zhang X F, *et al.* The effect of bio-manipulation on phosphorus exchange between sediment and water in shallow, tropical Huizhou West Lake, China[J]. *Limnologica*, 2017, 63: 65-73.
- [27] Liu S M, Zhang J, Chen H T, *et al.* Factors influencing nutrient dynamics in the eutrophic Jiaozhou Bay, North China[J]. *Progress in Oceanography*, 2005, 66(1): 66-85.
- [28] Zhou F X, Gao X L, Yuan H M, *et al.* Geochemical forms and seasonal variations of phosphorus in surface sediments of the East China Sea shelf[J]. *Journal of Marine Systems*, 2016, 159: 41-54.
- [29] Anderson L D, Delaney M L, Faul K L. Carbon to phosphorus ratios in sediments: implications for nutrient cycling[J]. *Global Biogeochemical Cycles*, 2001, 15(1): 65-79.
- [30] Zhang L, Wang L, Yin K D, *et al.* Pore water nutrient characteristics and the fluxes across the sediment in the Pearl River estuary and adjacent waters, China[J]. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 2013, 133: 182-192.
- [31] 高春梅, 郑伊汝, 张硕. 海州湾海洋牧场沉积物-水界面营养盐交换通量的研究[J]. *大连海洋大学学报*, 2016, 31(1): 95-102.
- Gao C M, Zheng Y R, Zhang S. Exchange fluxes of nutrients at sediment-seawater interface in marine ranching area of Haizhou Bay[J]. *Journal of Dalian Ocean University*, 2016, 31(1): 95-102(in Chinese).

Forms and releasing flux of phosphorus in the surface sediments in Haizhou Bay marine ranching

HUANG Hong¹, LUO Na¹, ZHANG Shuo^{2,3*}

(1. College of Marine Ecology and Environment, Shanghai Ocean University, Shanghai 201306, China;

2. College of Marine Sciences, Shanghai Ocean University, Shanghai 201306, China;

3. Key Laboratory of Sustainable Exploitation of Oceanic Fisheries Resources, Ministry of Education, Shanghai Ocean University, Shanghai 201306, China)

Abstract: In order to understand the impact of Haizhou Bay marine ranching construction on the phosphate exchange at sediment-water interface, multiple surface sediments, overlying water and interstitial water samples were collected from the Haizhou Bay ocean ranch area in May 2017. The different forms of phosphorus were extracted by SMT (Standard Measurement Test), including exchangeable phosphorous (Ex-P), iron-aluminum bound phosphorous (Fe/Al-P), calcium-bound phosphate (Ca-P), then their amounts were determined. The phosphorus exchange flux at the sediment-water interface was estimated under the phosphorus flux simulation incubation experiment. The results showed that the contents of the total phosphorus (TP), inorganic phosphorus (IP) and Ca-P in the surface sediments of Haizhou Bay marine ranching ranged from 392.44 to 463.46 $\mu\text{g/g}$, 219.21 to 282 $\mu\text{g/g}$ and 117.73 to 130.07 $\mu\text{g/g}$, respectively. The IP was found as the major form of phosphorus. The order of the contents of different forms of phosphorus was Ca-P > Ex-P > Fe/Al-P. The contents of phosphorus in the control area were greater than that in the reef area. The concentrations of various forms of phosphorus in the overlying water were higher than the sediment pore water. Laboratory phosphorus flux simulation experiments showed that the content of various forms of phosphorus in sediments were higher after the incubation process, and IP still the main form of phosphorus. The exchange fluxes of TP, TDP, and PO_4^{3-} at the sediment-water interface were estimated at -0.53 — -0.05 $\text{mmol}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$, -0.15 — -0.01 $\text{mmol}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ and -0.03 — -0.29 $\text{mmol}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$, respectively. The exchange rate was faster at the initial stage of the incubation experiment, and then tended to stabilize. Compared with the control area, the exchange flux of phosphate in the marine ranching was slightly greater, but both showed the tendency that phosphorus migrate from the overlying water to sediment. It suggests that phosphorus in surface sediments acts as a sink of overlying water. These results are expected to provide scientific basis for the reef construction and restoration projects of Haizhou Bay Marine Ranch.

Key words: marine ranching; sediment-water interface; phosphate; phosphorus forms; exchange flux

Corresponding author: ZHANG Shuo. E-mail: s-zhang@shou.edu.cn

Funding projects: Project of Ministry of Agriculture's Production Conversion and Industry Conversion-Haizhou Bay National Marine Pasture Demonstration Project in Jiangsu Province (D-8005-18-0188, D8006-16-8060); National Key Research and Development Program of China (2018YFD0900704); Shanghai Agriculture Applied Technology Development Program, China (T20180416)