



渤海中部海域表层沉积物磷形态及潜在生物可利用磷分布特征

陈 则¹, 唐建业^{1,2}, 刘永虎³, 程 前³, 张 硕^{1,2,4*}

(1. 上海海洋大学海洋科学学院, 上海 201306;

2. 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;

3. 大连市现代海洋牧场研究院, 辽宁 大连 116023;

4. 上海海洋大学, 长江口水生生物监测与保护联合实验室, 上海 201306)

摘要: 为研究渤海中部区域的沉积物中能参与界面交换的生物可利用磷 (BAP) 的潜在含量, 本实验以渤海中部海域的 5 个区域(唐山沿岸、秦皇岛沿岸、渤海东北部海域、渤海海峡、渤海西南部海域)为对象, 采用分级浸取法, 测定了 23 个采样点的沉积物样品中磷的组分、含量, 并计算潜在 BAP 含量, 分析了其分布特性及影响因素。结果显示, 渤海中部海域表层沉积物中无机磷 (IP) 是渤海中部海域表层沉积物中总磷 (TP) 的主要存在形式, 唐山沿岸、秦皇岛沿岸、渤海东北部海域、渤海海峡、渤海西南部海域这 5 个区域沉积物中, IP 含量平均分别占其 TP 含量的 78.39%、79.06%、71.46%、84.60% 和 81.46%, 而有机磷 (OP) 则均占较小的比例。IP 均以碎屑磷 (De-P) 为主要赋存形态, 平均分别占 TP 的 54.02%、52.12%、33.33%、69.41% 和 57.28%, IP 中各形态磷的含量顺序: 碎屑磷 (De-P) > 闭蓄态磷 (Oc-P) > 铁/铝吸附态磷 (Fe/Al-P) > 钙结合态磷 (Ca-P) > 弱吸附态磷 (Ex-P)。河流输入、沉积物粒度和沉积环境是影响渤海中部海域表层沉积物中不同形态磷含量及分布的主要因素。研究表明, 唐山沿岸、秦皇岛沿岸、渤海东北部海域、渤海西南部海域表层沉积物中潜在的 BAP 含量平均分别占 TP 的 44.77%、46.94%、64.87% 和 40.54%, 具备较强的向水体中释放磷的潜力。本研究为深入研究渤海中部海域营养物质循环和补充机制及沉积物对海洋水体磷的贡献上限提供理论参考。

关键词: 磷形态; 表层沉积物; 渤海

中图分类号: S 912

文献标志码: A

磷是海洋浮游植物生长和繁殖所必需的基础元素^[1]。沉积物是海水中磷的重要来源之一, 对其上覆水体中磷的含量也具有一定的缓冲作用^[2]。沉积物中能参与界面交换的生物可利用磷 (bioavailable phosphorus, BAP) 的含量取决于沉积物中磷的形态, 且测定沉积物中磷的形态能有效地提供沉积物环境的相关信息。渤海是我国东北部的半

封闭内海, 面积 7.7 万 km², 占我国海域面积的 1.63%^[3]。环渤海地区是中国最发达、人口最稠密的地区之一, 2018 年该地区 GDP 总量占全国 GDP 的 17.4%, 海洋 GDP 占全国海洋 GDP 的 31.4%^[4]。渤海中部海域位于渤海 3 个海湾与渤海海峡之间, 平面形状近四边形, 属于浅海堆积平原, 水深 20~28 m, 为一较浅的大型盆地, 盆地

收稿日期: 2021-09-09 修回日期: 2021-12-30

资助项目: 上海市科委地方能力建设项目 (21010502200); 上海市人才发展资金 (B1-5404-19-0002)

第一作者: 陈则 (照片), 从事海洋环境污染研究, E-mail: 372390134@qq.com

通信作者: 张硕, 从事海洋牧场与人工鱼礁研究, E-mail: s-zhang@shou.edu.cn



向东, 即海峡方向微倾斜, 靠近海峡区, 海床约以 0.1% 的坡度向下倾斜, 水深从 28 m 逐渐递增至 36 m^[5-6]。近年来, 对渤海表层沉积物中磷形态含量及分布的研究多集中于渤海湾、辽东湾、莱州湾沿岸或河口^[7-10], 但对于其中部海域的研究鲜见报道。本研究以渤海中部海域为对象, 采用分级浸取法^[11-14]对其中表层沉积物中磷的赋存形态、含量、分布特征进行分析, 探讨影响其分布的主要因素, 并对生态风险进行分析。以期为深入研究渤海中部海域营养物质循环和补充机制提供参考。

1 材料与方法

1.1 样品采集及预处理

于 2019 年 4 月对渤海中部海域 23 个站位表层沉积物进行现场采样。其中渤海沿岸海域站位 11 个, 分别为唐山沿岸 4 个 (T1~T4), 秦皇岛沿岸 7 个 (Q1~Q7); 渤海东北部海域站位 4 个 (X1~X4); 渤海海峡站位 4 个 (Y1~Y4); 渤海西南部海域站位 4 个 (Z1~Z4), 采样站位分布见图 1。使用抓斗式采泥器对现场表层沉积物 (0~5 cm) 进行采集, 样品于聚乙烯袋中避光、低温保存。运至实验室后, 经冷冻干燥及研磨过筛 (100 目网筛) 后低温干燥保存。

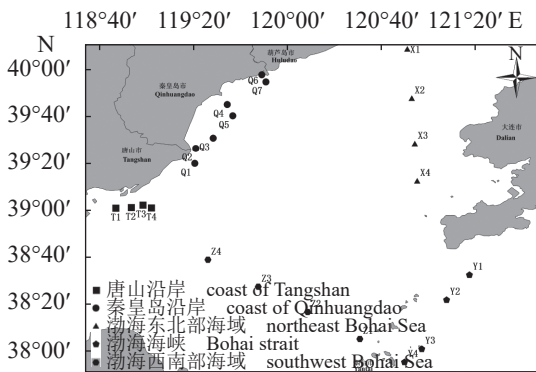


图 1 表层沉积物采样站位

Fig. 1 Surface sediment sampling sites

1.2 样品分析

沉积物参数分析 称取经冷冻干燥的沉积物样品 0.15 g 于 25 mL 烧杯中, 加入摩尔浓度为 0.05 mol/L 六偏磷酸钠 (NaPO_3)₆ 溶液 10 mL, 静置 12 h 后用超声波分散 10 min, 采用激光粒度分析仪 (Mastersizer 3000, 英国) 进行沉积物粒度分析, 相对误差 < 2%^[11]。

不同形态磷的提取与测定 沉积物磷形态

主要包括可交换态磷 (exchangeable phosphorus, Ex-P)、铁/铝结合态磷 (Fe and Al oxidation state phosphorus, Fe/Al-P)、闭蓄态磷 (occluded phosphorus, Oc-P)、原生碎屑磷 (detrital phosphorus, De-P)、钙结合态磷 (calcium-bound phosphorus, Ca-P) 和有机磷 (organic phosphorus, OP)。本研究通过分级浸提法^[12-15]对表层沉积物的 6 种形态磷进行分级提取 (图 2), 在每个提取步骤之后, 用磷钼蓝法测定提取物中的磷含量。

Al、Fe、Ca 浓度测定 采用 HCl-HNO₃-HF-HClO₄ 混合消解沉积物样品, 利用电感耦合等离子体质谱仪 (ICP-MS, PEELAN9000, 美国) 测定沉积物中 Al、Fe、Ca 的浓度, 并以近海海洋沉积物成分分析标准物质 (国家质量监督检验检疫总局, GBW07314) 进行质控, 样品测试与质控均按照国家检测标准进行^[16]。

1.3 数据分析

使用 Excel 2013 和 ArcGis 10.3 软件进行磷形态组成分布图及平面分布图的绘制, 并使用 SPSS 26.0 软件对各磷组分含量及其物理化学参数进行相关性分析。

2 结果

2.1 渤海中部海域表层沉积粒度分布

渤海中部海域沉积物粒度分布较为集中, 大部分分布在 4~63 μm, 属粉砂沉积物类型, 除站位 T1 明显属于细砂型沉积物外, 其他站位粉砂组分所占含量百分比为 25.96%~74.98%, 平均值为 53.40% (图 3)。其次是 >63 μm 的细砂类型的沉积物, 其所占的百分比为 5.42%~68.95%, 平均值为 33.60%。而 0~4 μm 的黏土类型沉积物含量较少, 其所占百分比为 5.08%~23.50%, 平均只占 13.01%。

2.2 渤海中部海域沉积物中金属含量

渤海中部海域 Al、Fe、Ca 含量如表 1 所示, Al 含量为 4.57~24.62 mg/g, 平均值为 (15.39±5.89) mg/g; Fe 含量为 7.14~27.65 mg/g, 平均值为 (18.12±5.70) mg/g; Ca 含量为 2.74~18.82 mg/g, 平均值为 (10.33±4.24) mg/g。

2.3 渤海中部海域沉积物中磷含量及分布特征

渤海海峡 TP 含量最高 (361.06~445.45 mg/kg), 平均 (408.84±35.17) mg/kg; 其次是唐山和秦皇岛

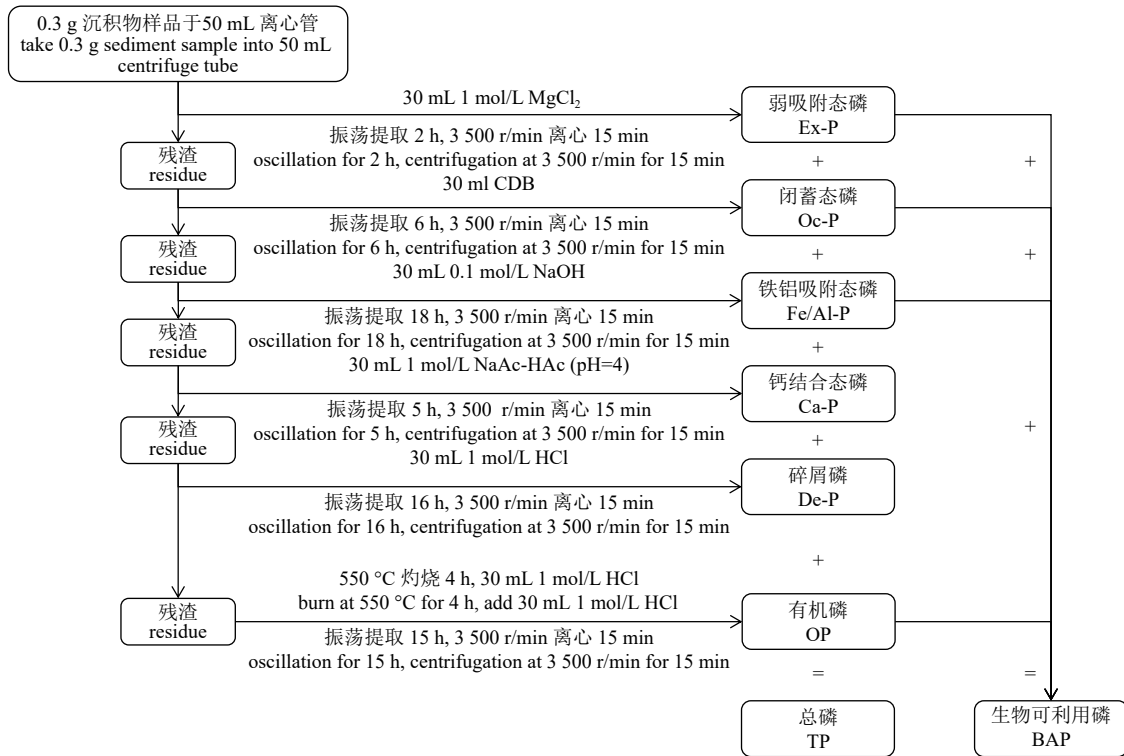


图 2 沉积物磷形态提取步骤流程图

Fig. 2 Flow chart of extraction steps of phosphorus form in sediment

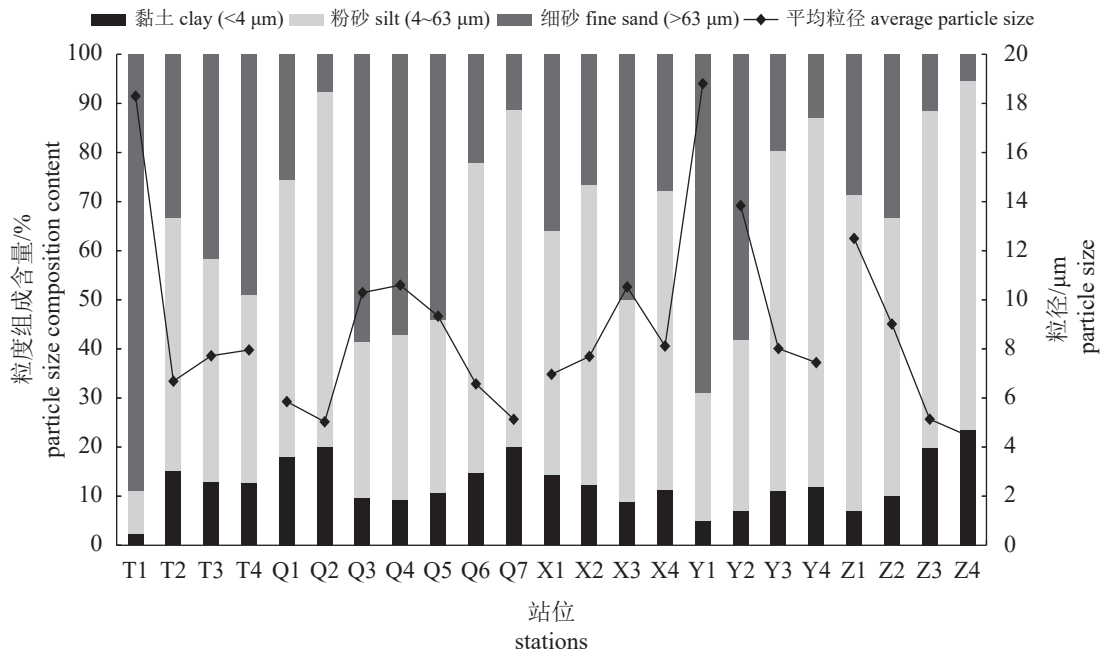


图 3 表层沉积物粒度组成分布

Fig. 3 Grain size distribution of surface sediments

沿岸, 分别为 268.53~384.44 mg/kg, 平均 (335.64±48.55)mg/kg 和 287.85~425.11 mg/kg, 平均 (352.63±45.72) mg/kg (图 4)。5 个区域沉积物 TP 均主要以无机磷 (IP) 形式存在, 平均分别占 TP 的 78.39%、

79.06%、71.46%、84.60% 和 81.46%, 而 OP 均只占较小的比例。

5 个区域表层沉积物中的 De-P 是 IP 的主要赋存形态, 其含量分别为 159.18~224.11、107.34~

表 1 渤海中部海域沉积物中 Al、Fe、Ca 含量分布
Tab. 1 Parameters of overlying water and distribution of Al, Fe and Ca in sediments in the central Bohai Sea mg/kg

区域 areas	站点 stations	Al	Fe	Ca
唐山沿岸 coast of Tangshan	T1	4.57	7.14	2.74
	T2	24.62	27.65	13.33
	T3	21.00	24.06	13.25
	T4	16.31	19.79	11.95
秦皇岛沿岸 coast of Qinhuangdao	Q1	23.43	25.29	10.28
	Q2	24.04	26.50	6.91
	Q3	8.13	9.91	4.64
	Q4	14.76	17.16	6.98
	Q5	14.83	17.29	7.82
	Q6	17.87	19.68	4.40
	Q7	22.30	24.10	8.78
渤海东北部海域 northeast Bohai Sea	X1	18.48	20.98	9.50
	X2	14.67	16.08	8.02
	X3	11.67	13.90	8.20
	X4	12.56	13.98	6.18
渤海海峡 Bohai Strait	Y1	7.16	10.48	12.15
	Y2	9.29	13.27	11.37
	Y3	13.52	17.57	16.97
	Y4	13.15	17.38	18.82
渤海西南部海域 southwest Bohai Sea	Z1	9.25	13.83	16.42
	Z2	10.18	13.55	12.29
	Z3	19.30	21.64	10.91
	Z4	22.92	25.55	15.68

245.65、51.12~125.88、236.30~335.99 和 108.81~299.32 mg/kg, 平均分别占 TP 的 54.01%、52.12%、33.33%、69.41% 和 57.28%。不同形态的 IP 含量占 TP 的平均百分比为 De-P>Oc-P>Fe/Al-P>Ca-P>Ex-P (图 4)。

渤海中部海域表层沉积物 Ex-P、Fe/Al-P、Oc-P、De-P、OP 和 TP 含量均表现出由沿岸向外海方向逐渐下降的分布特征, 高值区均出现在唐山、秦皇岛、烟台沿岸的大清河口 (T2)、滦河 (Q2)、石河 (Q7)、皂河 (Y4) 入海河口处 (图 5-a~d、f-h), 而 Ca-P 分布较复杂, 由沿岸向外海方向先升后降再升 (图 5-e)。渤海海峡的 Ex-P、De-P、Ca-P、OP、TP 均呈现高浓度分布状态。

2.4 渤海中部海域沉积物中潜在 BAP 含量

在磷限制的生态系统中, 浮游植物通常受到潜在 BAP 的限制影响^[12]。BAP 是指磷酸盐在溶解状态下从沉积物中释放至上覆水体并可以被藻类摄取利用的磷^[13]。可以通过定量分析沉积物中不同形态磷的含量以确定其潜在的 BAP 的上限^[14]。其中沉积物中 Ex-P 被认为是最容易释放到水体中被浮游植物吸收利用的磷, 即是最具生物有效性的磷。Fe/Al-P 在沉积物环境趋向于还原状态时极易释放其结合的磷, 具有潜在的生物有效性。Oc-P 受氧化还原电位影响, 可在沉积环境呈还原性

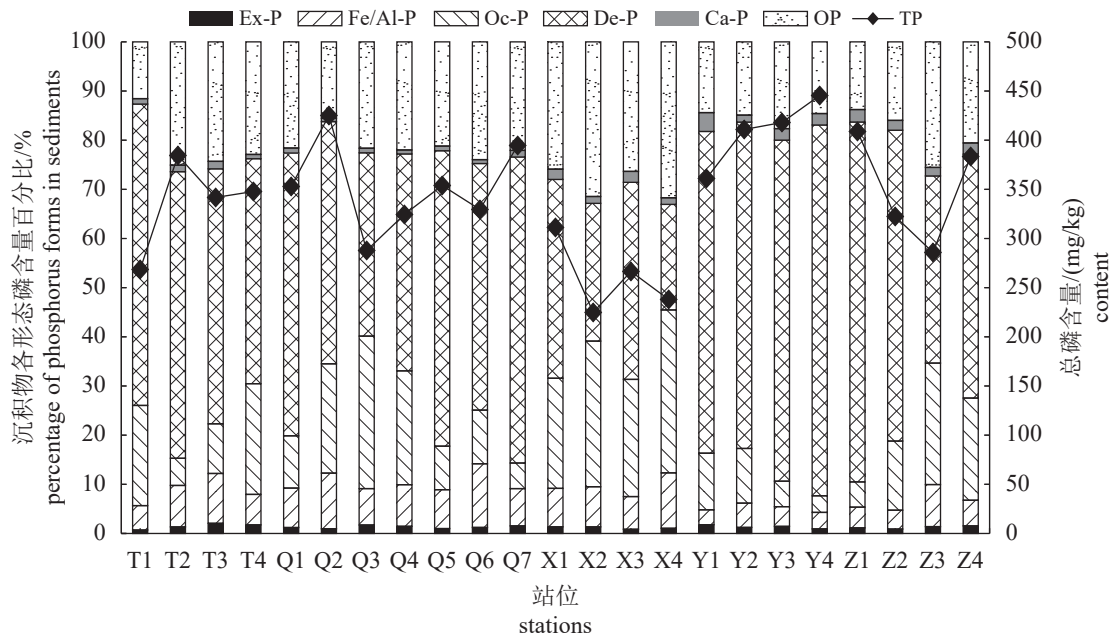


图 4 表层沉积物各形态磷组成分布

Fig. 4 Distribution of various forms of phosphorus in surface sediments

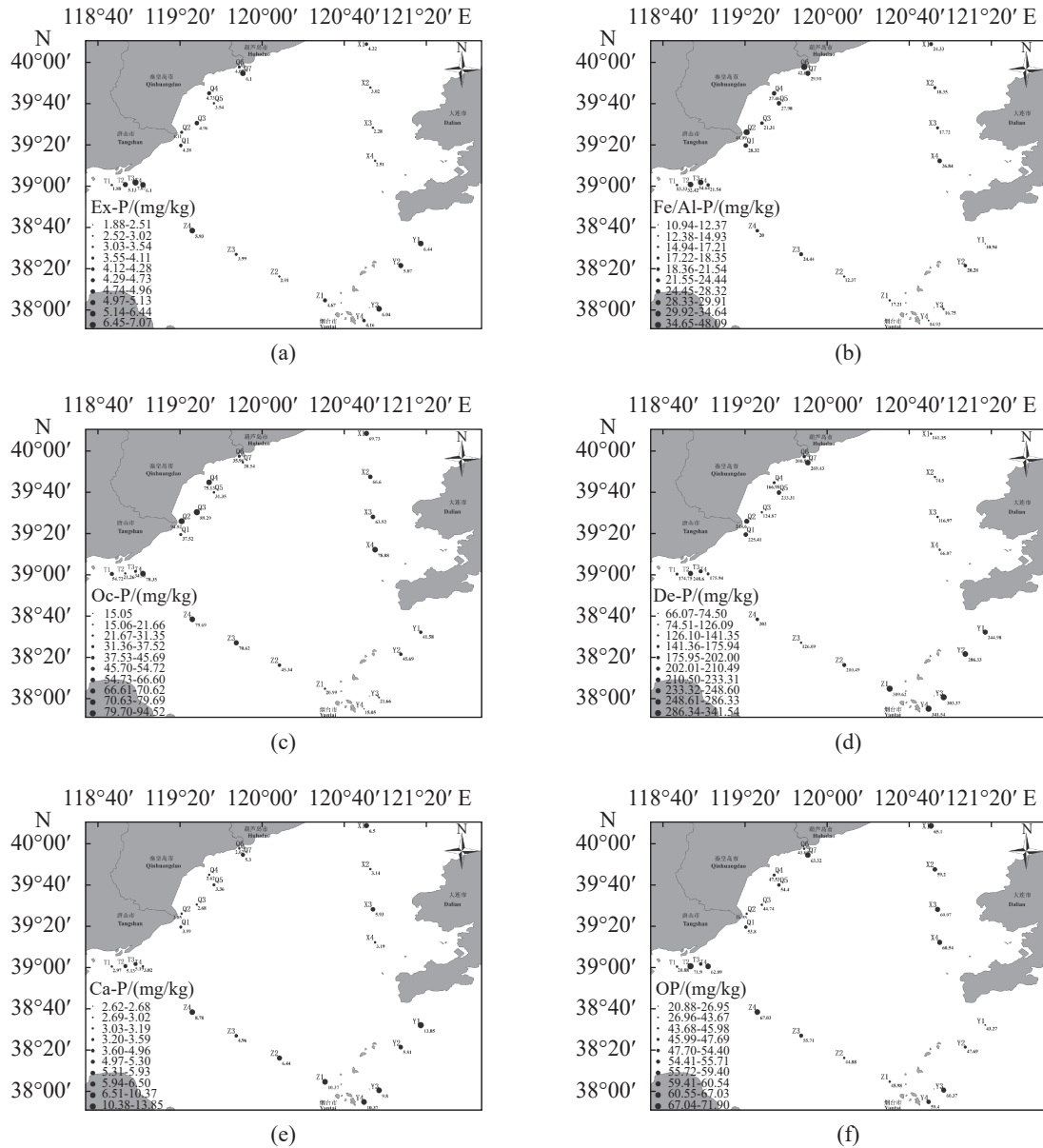


图5 表层沉积物各形态磷浓度分布

(a) 弱吸附态磷, (b) 铁铝吸附态磷, (c) 闭蓄态磷, (d) 碎屑磷, (e) 钙结合态磷, (f) 有机磷。

Fig. 5 Distribution of various phosphorus concentration in surface sediments

(a) Ex-P, (b) Fe/Al-P, (c) Oc-P, (d) De-P, (e) Ca-P, (f) OP.

时释放磷酸盐, 供生物吸收利用, 是仅次于 Ex-P 与 Fe/Al-P 最容易释放的磷形态^[15]。OP 能在微生物矿化作用下转化成磷酸盐进入水体并被生物所利用, 因此也被认为具有潜在的生物有效性。Ca-P 与 De-P 不易被转化成磷酸盐, 为非生物可利用磷^[12]。因此沉积物中潜在的 BAP 主要由 Ex-P、Fe/Al-P、Oc-P 和 OP 组成。

通过定量计算, 唐山沿岸海域的表层沉积物中潜在 BAP 含量为 100.93~185.63 mg/kg, 平均为 (150.27±35.54) mg/kg, 占 TP 的 44.77%。秦皇岛

沿岸海域的表层沉积物中潜在 BAP 含量为 137.88~212.82 mg/kg, 平均为 (165.54±26.42) mg/kg, 占 TP 的 46.94%。渤海东北部海域的表层沉积物中潜在 BAP 含量为 153.74~183.72 mg/kg, 平均为 (168.75±14.75) mg/kg, 占 TP 的 64.87%。渤海海峡的表层沉积物中潜在 BAP 含量为 99.09~132.27 mg/kg, 平均为 (115.12±13.88) mg/kg, 占 TP 的 28.16%。渤海西南部海域的表层沉积物中潜在 BAP 含量为 99.15~184.46 mg/kg, 平均为 (141.94±42.56) mg/kg, 占 TP 的 40.54%。

3 讨论

3.1 影响不同形态磷分布特征的因素

Ex-P 是指吸附在沉积物颗粒表面且易解吸到水体中成为溶解态的磷元素, 主要来源于颗粒的沉降吸附或生物碎屑物质的再生^[16]。总体分布呈近岸高、远岸低的特点(图 5-a), 而渤海海峡含量普遍较高, 可能是由于渤海海峡沉积物粒径较小且生物碎屑物质较多。调查区域表层沉积物中 Ex-P 与沉积物中 Ca 含量存在显著的正相关($r=0.504$, $P<0.05$, 表 2), 说明沉积物中 Ca 含量能够影响 Ex-P 含量及分布。

Fe/Al-P 是指与铁、铝氧化物或一些不可还原金属氧化物结合的磷元素, Fe/Al-P 含量可判别沉积环境质量, 是公认的陆源元素^[17]。调查区域内的表层沉积物中 Fe/Al-P 整体呈近岸高、远岸低的特点, 其含量高值均出现在细粒径(黏土和粉砂)的高值区(图 3, 图 5-b), 说明 Fe/Al-P 含量及分布受沉积物粒度分布的极大影响, 这是由于比表面积较大的细粒径沉积物会导致更多的磷酸盐结合位点吸附在 Fe、Al 的氧化物/氢氧化物上^[14]。渤海中部海域表层沉积物 Fe/Al-P 与黏土呈极显著正相关($r=0.554$, $P<0.01$, 表 2), 进一步表明细粒径沉积物对于 Fe/Al-P 的富集更有利。由于沉积物 Fe/Al-P 在一定程度上能够指示人类活动对海洋环境造成的影响^[12], 而本研究中 Fe/Al-P 高值区均位于沿岸入海河口附近(图 5-b), 说明该区域沿岸经河流排放入海的工农业废水、市政污水会对其环境造成严重影响^[13]。同时, Fe/Al-P 与沉积物中 Al ($r=0.706$, $P<0.01$, 表 2)、Fe ($r=0.665$, $P<0.01$, 表 2) 含量呈极显著正相关, 表明该区域表层沉积物富含活性铁、铝氧化物/氢氧化物, 能够吸附更多来自河流排放入海的磷酸盐。

Oc-P 是指在沉积过程中, 被铁氧化物胶膜包裹起来的磷元素^[17]。上覆水体中磷酸盐易被表层沉积物中的铁氧化物所“捕获”^[18]。调查区域内 Oc-P 空间分布整体呈现近岸高、远岸低的特点(图 5-c)。调查区域 Oc-P 与沉积物中 Ca 含量呈显著负相关($r=-0.488$, $P<0.05$, 表 2)。一般而言, 沉积物的污染程度与 Oc-P 的含量呈正相关, 污染程度越高的海域, 其含量越高^[19], 而研究区域 Oc-P 的含量与浙江近海(45.3~149.2 mg/kg)^[19]、长江口潮滩(97.8~620.8 mg/kg)^[20]相比较低, 因此可说明研究区域受外源污染的程度较低。

沉积物中 De-P 主要来源于流域内岩石风化侵蚀产物中原生磷灰石矿物晶体碎屑, 较难被生物利用^[21]。表层沉积物中 De-P 的分布与 Ex-P 相一致, 呈现出明显的河口高、外海低的特征(图 5-a, d), 表明 De-P 含量及分布主要受河流输入的影响。De-P 与 Ex-P ($r=0.423$, $P<0.05$, 表 2)、Ca-P ($r=0.611$, $P<0.01$, 表 2) 呈极显著相关, 表明三者在此次研究区域中具有相同的来源。同时, De-P 与 Oc-P 含量呈显著负相关($r=-0.719$, $P<0.01$, 表 2), 与 Ca 含量呈极显著正相关($r=0.661$, $P<0.01$, 表 2), 说明 De-P 含量与分布还受到沉积物中 Ca 含量的影响。

生物骨骼碎屑或自生成因的自生磷灰石相结合以及与碳酸钙结合的磷(自生钙磷)和来自外源输入的难溶性的磷酸钙矿物^[21]是沉积物中 Ca-P 的主要来源。研究区域中表层沉积物 Ca-P 的分布更多地可能是受到生物活动的影响, 其含量在入海口附近站位(Y1、Y4)以及辽宁大连斑海豹自然保护区附近站位(X3)出现高值(图 5-e), 表明很可能是由生物骨骼碎屑沉降导致 Ca-P 含量较高^[13, 22]。表层沉积物 Ca-P 与 Fe/Al-P ($r=-0.548$, $P<0.01$, 表 2)、Oc-P ($r=-0.452$, $P<0.01$, 表 2) 存在极显著负相关, 表明该区域 Ca-P 与 Fe/Al-P、Oc-P 可能存在相互转化的关系。

调查区域表层沉积物中 OP 含量在 TP 含量中均只占较小比例, 这与其他研究, 如长江口(表层沉积物 IP 占 TP 的 56.4%~99.4%)^[16]; 胶州湾(表层沉积物 IP 占 TP 的 72.11%~92.99%)^[17]; 海州湾(表层沉积物 IP 占 TP 的 33.10%~77.18%)^[23]; 里海南部(southern Caspian Sea)(表层沉积物 IP 占 TP 的 85.15%)^[24]等河口海湾的研究结果相一致。其高值均出现在细粒径(黏土和粉砂)的高值区(图 2, 图 5-f), 且与黏土呈极显著正相关($r=0.676$, $P<0.01$, 表 2), 与粉砂呈显著正相关($r=0.448$, $P<0.05$, 表 2), 与细砂呈极显著的负相关($r=-0.527$, $P<0.01$, 表 2), 表明细粒径类型的沉积物对有机质的累积和保存更有利, 也更容易形成 OP。同时, OP 与 Al ($r=0.803$, $P<0.01$, 表 2)、Fe ($r=0.789$, $P<0.01$, 表 2) 含量也呈极显著的正相关, 表明该区域表层沉积物富含铝氧化物/氢氧化物有利于对 OP 的富集。沿岸排放入海的工农业废水以及市政生活污水对研究区域的表层沉积物 OP 的含量与分布有显著的影响^[18]。

表 2 表层沉积物中不同组分磷和理化参数相关性分析

Tab. 2 Correlation analysis between different phosphorus species and environmental parameters in surface sediments

	黏土 clay	粉砂 silt	细砂 fine sand	Al	Fe	Ca	Ex-P	Fe/Al-P	Oc-P	De-P	Ca-P	OP	IP	TP	BAP
黏土 clay	1.000														
粉砂 silt	0.708**	1.000													
细砂 fine sand	-0.817**	-0.985**	1.000												
Al	0.899**	0.559**	-0.672**	1.000											
Fe	0.875**	0.582**	-0.685**	0.988**	1.000										
Ca	0.147	0.456 [°]	-0.407	0.142	0.269	1.000									
Ex-P	0.261	0.101	-0.145	0.332	0.401	0.504 [*]	1.000								
Fe/Al-P	0.554**	0.294	-0.373	0.706**	0.665**	-0.344	0.122	1.000							
Oc-P	0.163	-0.151	0.084	0.009	-0.066	-0.488 [°]	-0.225	0.130	1.000						
De-P	-0.069	0.207	-0.152	-0.017	0.107	0.661**	0.423 [*]	-0.133	-0.719**	1.000					
Ca-P	-0.165	0.189	-0.114	-0.237	-0.139	0.754**	0.384	-0.548**	-0.452 [*]	0.611**	1.000				
OP	0.676**	0.448 [*]	-0.527**	0.803**	0.789**	0.175	0.407	0.555**	-0.090	-0.115	-0.196	1.000			
IP	0.065	0.248	-0.218	0.087	0.207	0.605**	0.485 [*]	0.018	-0.478 [*]	0.947**	0.536**	-0.092	1.000		
TP	0.216	0.347	-0.335	0.267	0.384	0.641**	0.575**	0.143	-0.496 [*]	0.916**	.490 [*]	0.133	0.975**	1.000	
BAP	0.586**	0.165	-0.276	0.570**	0.497 [*]	-0.378	0.080	0.633**	0.758**	-0.622**	-0.574**	0.538**	-0.381	-0.258	1.000

注: “***”代表相关性显著水平0.01 (双侧); “**”代表相关性显著水平0.05 (双侧)。

Notes: “***” represents the significant correlation level of 0.01 (bilateral); “**” represents significant correlation level of 0.05 (bilateral).

3.2 释磷潜力

调查区域表层沉积物中 BAP 含量除参与定量计算的 Ex-P、Fe/Al-P、Oc-P 和 OP 含量外, 其与黏土呈极显著正相关 ($r=0.586$, $P<0.01$, 表 2), 同时与 Al ($r=0.570$, $P<0.01$, 表 2)、Fe ($r=0.497$, $P<0.05$, 表 2) 含量也呈极显著和显著的正相关, 由于 BAP 可通过化学、生物等作用转化为活性磷进入上覆水^[12], 在一定程度上改变磷酸盐在泥水界面间的释放速率, 从而间接地影响到整体上覆水水质变化, 而细粒径类型的沉积物以及其中 Al、Fe 含量均对于该过程的进行均有较大影响。通过定量分析研究区域的沉积物样品中潜在的 BAP 含量, 此次调查区域内除渤海海峡外, 唐山沿岸、秦皇岛沿岸、渤海东北部海域、渤海西南部海域的表层沉积物中潜在 BAP 含量在 TP 中占比较大, 表明其磷库中大部分磷可以在适宜条件下被释放到上覆水体中参与再循环, 在一定程度上会减轻渤海沉积物磷限制状态, 从而促进浮游植物的生长, 进而影响渤海初级生产力。因此可认为, 除渤海海峡外, 其他区域表层沉积物均具有较好的向水体中释放磷的潜力。

4 结论

磷各形态含量因沉积环境的不同而不同。通过磷形态分析表明, 渤海中部海域表层沉积物中的磷主要以 IP 为主, 唐山沿岸海域、秦皇岛沿岸海域、渤海东北部海域、渤海海峡、渤海西南部海域表层沉积物中 IP 分别占 TP 的 78.39%、79.06%、71.46%、84.60% 和 81.46%, 而 OP 占比较小。上述 5 个区域表层沉积物 IP 中 De-P 所占比重均最大, 平均约占 53.23%。其次为 Oc-P, 平均约占 15.89%。最后依次为 Fe/Al-P、Ex-P 和 Ca-P, 这三种形态含量都在 9% 以下。表明渤海中部海域沉积物中磷主要来源为陆源输入。

调查区域表层沉积物 Ex-P、Fe/Al-P、De-P 和 OP 的分布特征相似, 高值区均出现在入海河口附近, Oc-P 和 Ca-P 分布较复杂, 总体分布不均匀。渤海中部海域表层沉积物中不同形态磷均呈现出由沿岸向外海方向降低的分布特征。影响调查区域表层沉积物不同形态磷含量及分布的因素主要为河流输入、沉积物粒度和沉积环境。

调查范围内唐山沿岸海域、秦皇岛沿岸海域、渤海东北部海域及渤海西南部海域 4 个区域表层

沉积物中潜在 BAP 含量均在 40% 以上, 占沉积物磷库中的绝大部分, 具有较强的向水体中释放磷的潜力。而渤海海峡表层沉积物中潜在 BAP 含量较其他区域少, 只占 28.16%, 因此渤海海峡沉积物向水体中释放磷的潜力相对较弱。

(作者声明本文无实际或潜在的利益冲突)

参考文献 (References):

- [1] Zabel M, Dahmke A, Schulz H D. Regional distribution of diffusive phosphate and silicate fluxes through the sediment-water interface: the eastern South Atlantic[J]. *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, 1998, 45(2-3): 277-300.
- [2] Harter R D. Adsorption of phosphorus by lake sediment[J]. *Soil Science Society of America Journal*, 1968, 32(4): 514-518.
- [3] Meng W, Qin Y W, Zheng B H, *et al.* Heavy metal pollution in Tianjin Bohai Bay, China[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2008, 20(7): 814-819.
- [4] 孙才志, 曹强, 王泽宇. 环渤海地区海洋经济系统脆弱性评价[J]. *经济地理*, 2019, 39(5): 37-46.
Sun C Z, Cao Q, Wang Z Y. Vulnerability evaluation of marine economic system in the coastal area of Bohai Rim[J]. *Economic Geography*, 2019, 39(5): 37-46 (in Chinese).
- [5] 陈义兰, 吴永亭, 刘晓瑜, 等. 渤海海底地形特征[J]. *海洋科学进展*, 2013, 31(1): 75-82.
Chen Y L, Wu Y T, Liu X Y, *et al.* Features of seafloor topography in the Bohai Sea[J]. *Advances in Marine Science*, 2013, 31(1): 75-82 (in Chinese).
- [6] 李洁, 张文强, 金鑫, 等. 环渤海滨海湿地土壤磷形态特征研究[J]. *环境科学学报*, 2015, 35(4): 1143-1151.
Li J, Zhang W Q, Jin X, *et al.* Detection of phosphorus components in the soils of coastal wetlands surrounding Bohai Sea[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2015, 35(4): 1143-1151 (in Chinese).
- [7] 韩超南. 大辽河河口区水体及悬浮颗粒物氮、磷的形态分布与变化特征研究 [D]. 北京: 中国环境科学研究院, 2014.
Han C N. Distribution and change characteristic of nitrogen and phosphorus forms in water and suspended solids in the Daliao River estuary[D]. Beijing: Chinese Academy of Environmental Sciences, 2014 (in Chinese).
- [8] Yang B, Cao L, Liu S M, *et al.* Biogeochemistry of bulk organic matter and biogenic elements in surface sediments of the Yangtze River Estuary and adjacent sea[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2015, 96(1-2): 471-484.
- [9] 姜双城. 北部湾海域夏季水体及表层沉积物中磷的形态与分布研究 [D]. 厦门: 厦门大学, 2008.
Jiang S C. Study on speciation and distribution of phosphorus in waters and sediments of Tonkin Gulf in summer[D]. Xiamen: Xiamen University, 2008 (in Chinese).
- [10] 董方, 刘素美, 张经. 北黄海与渤海沉积物中磷形态的分布特征[J]. *海洋环境科学*, 2001, 20(2): 18-23.
Dong F, Liu S M, Zhang J. Phosphorus speciation in the sediments of the Bohai Sea and North Yellow Sea[J]. *Marine Environmental Science*, 2001, 20(2): 18-23 (in Chinese).
- [11] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会. 海洋调查规范 第 4 部分: 海水化学要素调查: GB/T 12763.4-2007[S]. 北京: 中国标准出版社, 2007: 56-105.
General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China; National Standardization Administration of China. Specifications for oceanographic survey. Part 4: Survey of chemical parameters in sea water: GB/T 12763.4-2007[S]. Beijing: Standards Press of China, 2007: 56-105 (in Chinese).
- [12] Yang B, Liu S M, Wu Y, *et al.* Phosphorus speciation and availability in sediments off the eastern coast of Hainan Island, South China Sea[J]. *Continental Shelf Research*, 2016, 118: 111-127.
- [13] Yang B, Zhou J B, Lu D L, *et al.* Phosphorus chemical speciation and seasonal variations in surface sediments of the Maowei Sea, northern Beibu Gulf[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2019, 141: 61-69.
- [14] 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(5): 617-629.
- [15] 张志斌, 张学杨, 张波, 等. 南四湖微山湖沉积物磷形态分布特征[J]. *环境科学*, 2009, 30(5): 1345-1350.
Zhang Z B, Zhang X Y, Zhang B, *et al.* Distribution of phosphorus species in the sediment from Weishanhu district in Lake Nansihu[J]. *Environmental Science*, 2009, 30(5): 1345-1350 (in Chinese).
- [16] 安明梅, 王益鸣, 郑爱榕. 长江口柱状沉积物中磷的存在形态及其分布特征研究[J]. *海洋环境科学*, 2018, 37(3): 369-376.
An M M, Wang Y M, Zheng A R. Study on the chemical forms of phosphorus and their vertical distributions in core sediments from the Yangtze estuary[J]. *Marine Environmental Science*, 2018, 37(3): 369-376 (in Chinese).

- Chinese).
- [17] 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.
Dai J C, Song J M, Li X G, *et al.* Phosphorus and its environmental marker function in Jiaozhou Bay sediments[J]. *Environmental Science*, 2006, 27(10): 1953-1962 (in Chinese).
- [18] 戴纪翠, 宋金明, 李学刚, 等. 胶州湾不同形态磷的沉积记录及生物可利用性研究[J]. *环境科学*, 2007, 28(5): 929-936.
Dai J C, Song J M, Li X G, *et al.* Sediment record of phosphorus and the primary study of its bioavailability in Jiaozhou Bay sediments[J]. *Environmental Science*, 2007, 28(5): 929-936 (in Chinese).
- [19] 安明梅, 王益鸣, 郑爱榕. 浙江近岸海域表层沉积物中磷的存在形态及其分布特征[J]. *厦门大学学报(自然科学版)*, 2012, 51(1): 77-83.
An M M, Wang Y M, Zheng A R. Study of chemical forms of phosphorus and their distributions in the surface sediment in Zhejiang offshore[J]. *Journal of Xiamen University (Natural Science Edition)*, 2012, 51(1): 77-83 (in Chinese).
- [20] 侯立军. 长江口滨岸潮滩营养盐环境地球化学过程及生态效应 [D]. 上海: 华东师范大学, 2004.
Hou L J. Environmental geo-chemical processes of nutrients and ecological effects in Yangtze estuarine and tidal ecosystem[D]. Shanghai: East China Normal University, 2004. (in Chinese)
- [21] 张晋华. 长江口及其邻近海域沉积物中磷形态的研究 [D]. 青岛: 中国海洋大学, 2014.
Zhang J H. Phosphorus forms in sediments in the Yangtze River Estuary and its adjacent sea[D]. Qingdao: Ocean University of China, 2014 (in Chinese).
- [22] 高亚茹. 渤海湾近岸海域沉积物中氮磷形态分布特征 [D]. 邯郸: 河北工程大学, 2020.
Gao Y R. Distribution characteristics of phosphorus and nitrogen forms in the sediments in Bohai Bay offshore[D]. Handan: Hebei University of Engineering, 2020 (in Chinese).
- [23] 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).
- [24] 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.

Distribution characteristics of phosphorus speciation and potential bioavailable phosphorus in surface sediments of the central area of Bohai Sea

CHEN Ze¹, TANG Jianye^{1,2}, LIU Yonghu³, CHENG Qian³, ZHANG Shuo^{1,2,4*}

(1. College of Marine Science, Shanghai Ocean University, Shanghai 201306, China;

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

3. Dalian Modern Marine Ranching Research Institute, Dalian 116023, China;

4. Joint Laboratory for Monitoring and Conservation of Aquatic Living Resources in the Yangtze Estuary, Shanghai Ocean University, Shanghai 201306, China)

Abstract: Phosphorus is an important biogenic element necessary for the growth and reproduction of marine phytoplankton, and it is also the basic element of marine primary productivity and food chain. The potential content of bioavailable phosphorus (BAP) in sediments that can participate in interface exchange depends on the form of phosphorus in sediments, while there are few studies in the central region of the Bohai Sea. In this study, five areas in the central Bohai Sea (Tangshan coast, Qinhuangdao coast, northeastern Bohai Sea, Bohai Strait, and southwestern Bohai Sea) were selected as the research objects. The composition and content of phosphorus in the sediment samples at 23 sampling points were determined by the hierarchical leaching method, and the potential BAP content was calculated. The distribution characteristics and influencing factors were analyzed. The results showed that the inorganic phosphorus (IP) in the surface sediments of the central Bohai Sea was the main form of total phosphorus (TP) in the surface sediments of the central Bohai Sea. The IP contents in the sediments of Tangshan coast, Qinhuangdao coast, northeastern Bohai Sea, Bohai Strait and southwestern Bohai Sea accounted for 78.39%, 79.06%, 71.46%, 84.60% and 81.46% of the TP content, respectively, while the organic phosphorus (OP) accounted for a small proportion. Detrital phosphorus (De-P) was the main occurrence form of IP, accounting for 54.02%, 52.12%, 33.33%, 69.41% and 57.28% of TP on average, respectively. The content of phosphorus in each form of IP was in the order of De-P > Oc-P > Fe/Al-P > Ca-P > Ex-P. River input, sediment grain size and sedimentary environment are the main factors affecting the content and distribution of different forms of phosphorus in surface sediments in the central Bohai Sea. According to the analysis of potential BAP content in sediments, the potential BAP content in the surface sediments of Tangshan coast, Qinhuangdao coast, northeast Bohai Sea and southwest Bohai Sea accounted for 44.77%, 46.94%, 64.87% and 40.54% of TP, respectively, which had strong potential to release phosphorus into water. This study provides a theoretical reference for further study of nutrient cycling and supplement mechanism in the central Bohai Sea and the upper limit of sediment contribution to phosphorus in marine water.

Key words: phosphorus form; surface sediments; Bohai Sea

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

Funding projects: Local Capacity Building Project of Shanghai Municipal Commission of Science and Technology (21010502200); Shanghai Talent Development Fund (B1-5404-19-0002)