

不同预处理干燥方法对海洋沉积物 磷形态提取的影响

杨 斌^{1,2}, 蓝日仲¹, 亢振军^{1,2}, 鲁栋梁¹, 蓝文陆³, 宁志铭⁴

(1. 北部湾大学 广西北部湾海洋灾害研究重点实验室, 广西 钦州 535011; 2. 北部湾大学 广西北部湾海岸科学与工程实验室, 广西 钦州 535011; 3. 广西壮族自治区海洋环境监测中心站, 广西 北海 536000; 4. 广西大学 广西南海珊瑚礁研究重点实验室, 广西 南宁 530004)

摘要:以采集于茅尾海五个典型区域表层沉积物为例,对比了冷冻干燥,恒温烘干和自然风干等三种预处理干燥方法对海洋沉积物磷形态提取及其生物有效性评价的影响。结果表明:长时间的风干前处理过程促进了沉积物磷化合物微生物降解转化为无机磷(IP),导致风干样品的IP和总磷(TP)浓度最高。不同预处理干燥方法对沉积物各形态磷的影响程度不同,冻干样品中有机磷(OP)浓度最高,烘干样品中可交换态磷(Ex-P)浓度最高,风干样品中铁结合态磷(Fe-P)浓度最高。由于自生磷灰石磷(Ca-P)和原生碎屑磷(De-P)化学性质稳定,提取浓度随干燥方法的变化趋势不明显。相比其他两种方法,冷冻干燥能较为真实地反映海洋沉积物不同形态磷的组成特征,是比较理想的样品干燥方法。相关性分析表明,除了Ca-P之外,不同预处理干燥方法对沉积物中Ex-P、Fe-P、De-P和OP提取的影响是整体性的,并非是由个别样品的变化所导致。风干样品中生物有效磷(BAP)浓度高于其他两种预处理方法,但单因素方差分析显示这三种预处理干燥方法对评价茅尾海潮间带表层沉积物潜在的BAP无显著性差异。

关键词:干燥方法;海洋沉积物;磷形态;连续分级浸取法;茅尾海

中图分类号:P734

文献标识码:A

文章编号:1007-6336(2020)02-0288-08

Effects of different pretreatment drying method on sequentially extracted phosphorus forms in marine sediments

YANG Bin^{1,2}, LAN Ri-zhong¹, KANG Zhen-jun^{1,2}, LU Dong-liang¹, LAN Wen-lu³, NING Zhi-ming⁴

(1. Guangxi Key Laboratory of Marine Disaster in the Beibu Gulf, Beibu Gulf University, Qinzhou 535011, China; 2. Key Laboratory of Coastal Science and Engineering, Beibu Gulf, Guangxi, Beibu Gulf University, Qinzhou 535011, China; 3. Marine Environmental Monitoring Center of Guangxi, Beihai 536000, China; 4. Guangxi Laboratory on the Study of Coral Reefs in the South China Sea, Guangxi University, Nanning 530004, China)

Abstract: The effects of three different pretreatment drying methods (vacuum freeze-drying, oven-drying and air-drying) on the analysis of phosphorus (P) species and their bioavailability were investigated in five typical surface sediments from the Maowei sea in the northern Beibu Gulf. The long-term pretreatment process of air-drying promoted the microbial degradation and transformation of sedimentary P compounds into inorganic P (IP), resulting in the highest concentrations of IP and total P (TP). The highest levels of organic P (OP) were recorded in freeze-drying samples. Among different IP species, the highest concentrations of exchangeable P (Ex-P) and Fe-bound P (Fe-P) were found in oven-drying and air-drying samples, respectively. The variation trend of the extraction concentration of authigenic

收稿日期:2018-07-02, 修订日期:2018-08-20

基金项目:国家自然科学基金项目(41706083, 41466001); 广西自然科学基金项目(2017GXNSFBA198135, 2016GXNSFBA380108); 广西“海洋生态环境”院士工作站能力建设项目(桂科 AD17129046)

作者简介:杨 斌(1983-), 男, 安徽合肥人, 副教授, 博士, 主要从事海洋生物地球化学研究, E-mail: binyang@bbgu.edu.cn

通讯作者:亢振军(1982-), 男, 山西宁武人, 副教授, 博士, 主要从事海洋生态学研究, E-mail: zjkang@bbgu.edu.cn

apatite P (Ca-P) and detrital P (De-P) using different pretreatment drying methods was not significant due to their stable chemical properties. Compared with the other two methods, freeze-drying could reflect the actual composition characteristics of different P forms in marine sediments, and is an ideal method for sample drying. Thus, this pretreatment seems to be the best drying method. Correlation analysis indicated that, in addition to Ca-P, changes of individual samples did not influence the analytical integrity of Ex-P, Fe-P, De-P and OP in extracted solutions from different pretreatment drying methods. The concentrations of bioavailable P (BAP) in the air-drying samples were higher than those of vacuum freeze-drying and oven-drying but, the single factor analysis of variance showed no significant differences on the evaluation potential BAP in surface sediments of the Maowei sea based on the three pretreatment drying methods.

Key words: drying method; marine sediments; phosphorus forms; sequential extraction method; Maowei sea

磷是全球生物地球化学循环的关键要素之一,也是造成近年来河口海湾水体富营养化、有害赤潮和低氧现象频发的关键营养元素^[1]。沉积物中磷的空间分布与河口近海内源性负荷直接相关,沉积物中不同形态磷对河口海湾富营养化起着不同的作用,可交换态磷、铁结合态磷、有机磷是主要的生物有效磷^[2]。因此,磷形态分析是掌握海洋沉积物磷动态变化的重要手段,其分析的准确性对了解沉积物不同形态磷的分布、来源、评价生物有效性等至关重要^[3-4]。

在磷分级实验之前需要对沉积物样品进行预处理,然而海洋沉积物预处理方法尚缺乏统一的认识,预处理干燥方式影响着海洋沉积物中磷的地球化学特征^[5]。不同研究者在海洋沉积物研究中所采用的预处理干燥方式不尽相同,较为常见的预处理干燥方法有冷冻干燥^[2,4]、恒温烘干^[6]和自然风干^[7],但这些干燥方式对海洋沉积物中不同形态磷的含量测定和生物有效性评价影响方面的研究却鲜有报道。本研究采集了茅尾海

潮间带表层沉积物样品,使用连续分级浸取法进行磷形态分析测定,明确冷冻干燥、恒温烘干、自然风干三种预处理方法对海洋沉积物磷赋存形态及其生物有效性的影响,为选择沉积物磷形态最佳分析方法提供理论指导,对沉积物磷的生态环境评价提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 研究区域

茅尾海是广西钦州湾的内湾,位于北部湾最北端(图 1a),是一个典型的半封闭式海湾,水域面积 135 km²,平均水深小于 2 m,潮汐为不规则全日潮,平均潮差 2.5 m。北有钦江、茅岭江和大榄江等河流输入,南侧通过 2 km 宽的狭窄水道与北部湾外海相通。近年来,随着广西北部湾经济区的迅速发展,海洋工程建设、养殖业过度开发以及河流污染营养盐负荷的大量输入,使得茅尾海水体富营养化日趋严重^[8],茅尾海的富营养化问题严重制约着区域经济的发展。

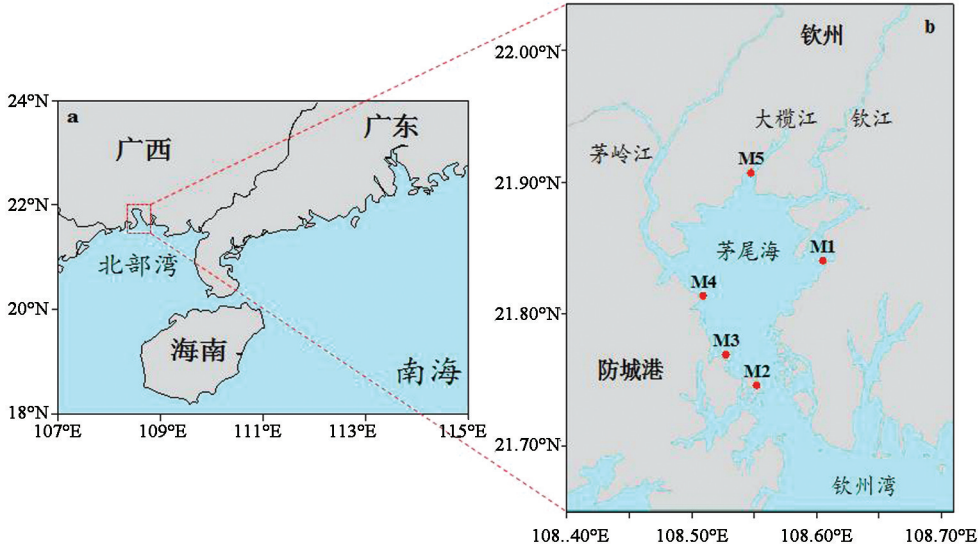


图 1 调查区域(a)及采样站位(b)

Fig.1 Survey area and sampling stations in the Maowei sea

1.2 样品采集及预处理

2016 年 12 月利用抓斗采泥器在茅尾海周边不同区域选取了 5 个采样点 (M1—M5) 分别采集表层 (0~5 cm) 沉积物 (图 1b), 混合均匀后置于封口袋放入冰袋保温箱带回实验室, 分别经过真空冷冻干燥 (简称冻干, 德国 Christ ALPHA 1-2 LD plus 真空冷冻干燥仪, 48 h)、低温烘干 (简称

烘干, 美国 Thermo Fisher Scientific 电热恒温干燥机, 60℃, 72 h)、自然风干 (简称风干, 室温 20℃~25℃左右, 干燥 3 周), 待样品干燥后采用四分法取样, 经过玛瑙研钵研磨后过筛 (< 200 mesh, 74 μm), 密封保存于干燥器中备用^[4]。同时, 测定了盐度、含水率及粒度组成等沉积物属性, 见表 1 所示。

表 1 茅尾海表层沉积物属性特征
Tab. 1 Qualitative characteristics in surface sediments of the Maowei sea

站位	经度/°	纬度/°	盐度	含水率/(%)	黏土/(%)	粉砂/(%)	砂/(%)
M1	108.61	21.84	8.9	67.1	24.1	63.7	12.2
M2	108.55	21.75	19.4	70.3	28.5	60.0	11.5
M3	108.53	21.77	18.8	70.4	34.8	56.5	8.7
M4	108.51	21.81	10.0	56.7	16.2	73.5	10.3
M5	108.55	21.91	5.5	52.4	10.0	78.3	11.7

注: 含水率为三种干燥方法测定平均值, 三种方法测定值之间无差异性

1.3 磷形态分析方法

本研究根据 Ruttenberg^[9]提出的连续分级浸取 (SEDEX) 方法进行磷形态分析, 结合 Huerta-Diaz 等^[10]采用氢氧化镁共沉淀法 (CDB-MAGIC) 对铁结合态磷 (Fe-P) 进行测定, 按照提取顺序将沉积物中无机磷 (IP) 划分为 4 种地球化学赋存形态: 可交换态/弱吸附态磷 (Ex-P), 铁结合态磷 (Fe-P), 自生磷灰石磷 (包括自生磷灰石、自生碳酸盐氟磷灰石和碳酸钙结合态磷) (Ca-P) 和原生碎屑磷 (De-P)。IP 形态分级实验具体过程详见图 2 所示。此外, 为了避免 SEDEX 步骤中有机磷 (OP) 浓度可能被低估^[9], OP 含量由 Aspila 等^[11]提出的单步提取法测定总磷 (TP) 和 IP 含量的差值获得 ($OP = TP - IP$)。本研究是由 SEDEX 方法提取的 4 种 IP 和单步提取法差值 OP 之和获得 TP 的浓度, 即 $TP = Ex-P + Fe-P + Ca-P + De-P + OP$, 这与单步提取法测定的 TP 浓度之间无显著性差异 (ANOVA, $p > 0.05$)^[2]。IP 是 SEDEX 方法提取的 4 种 IP 浓度之和, 即 $IP = Ex-P + Fe-P + Ca-P + De-P$ 。各形态磷提取液中的磷酸盐均采用磷钼蓝分光光度法测定, 每个样品平行测定 3 次, 相同预处理方法得到各形态磷的相对标准偏差均在 10% 以内, 各形态磷浓度取其平均值, 浓度以 μmol/g (干重) 表示。具体海洋沉积物磷形态分析测定方法详见 Yang 等^[2]。

1.4 数据统计分析

本研究通过使用 IBM SPSS Statistic 19.0 软

件对不同预处理干燥方法下海洋沉积物相同形态的磷浓度进行 Pearson 相关性分析, 对沉积物有效磷浓度评价进行单因素方差分析 (One Way ANOVA), 显著性水平 $\alpha = 0.05$ 。

2 结果与讨论

2.1 不同预处理干燥方法对沉积物磷浓度的影响

由图 3 可见, 三种预处理方法下海洋沉积物不同磷形态的浓度变化不同。IP 浓度呈现风干 > 烘干 > 冻干的变化趋势; OP 浓度与 IP 有所不同, 冻干比风干略高, 烘干相对较低。TP 浓度与 IP 变化趋势基本一致, 表现出自然风干浓度最高, 烘干次之, 冻干最低。自然风干前处理过程与冻干和烘干相比用时最长, 这为沉积物内部细菌、酶等微生物共同作用降解沉积物中部分活性 OP 进而转化为 IP 提供了充足的时间, 导致测定的风干沉积物中 IP 浓度偏高^[12]。TP 浓度与 IP 变化趋势一致说明 IP 是 TP 的主要组成成分, 对 TP 浓度变化趋势起控制作用。烘干条件下, OP 浓度最低, 说明烘干过程对沉积物中 OP 组成有较大影响, 而冻干 OP 浓度最高, 说明冷冻干燥较好的保持了沉积物原有的环境。已有研究显示, 温度会对有机磷化合物的水解作用较为显著, 例如在烘干过程中, 干燥温度越高, 脱氧腺苷三磷酸水解效应会越明显, 而在冻干预处理下沉积物可以较好反映有机磷组分的实际情况^[13]。

2.2 不同预处理干燥方法对沉积物磷形态相关性分析

冷冻干燥、恒温烘干、自然风干样品分别进行表层沉积物磷形态分级得到的结果见表 2 所示。

表 2 不同预处理方法下表层沉积物磷形态浓度 (μmol/g)

Tab. 2 Concentrations (μmol/g) of various phosphorus forms in surface sediments from different pretreatment methods

站位	预处理方法	Ex-P	Fe-P	Ca-P	De-P	OP
M1	A	1.45	3.85	0.11	0.90	1.67
	B	1.52	4.45	0.13	1.04	1.82
	C	1.10	5.66	0.15	1.04	2.23
M2	A	0.90	3.52	0.15	1.52	3.26
	B	1.01	4.43	0.16	1.56	2.75
	C	0.66	5.37	0.13	1.60	3.09
M3	A	0.75	2.06	0.16	1.97	2.17
	B	0.89	2.79	0.19	1.91	1.38
	C	0.66	3.14	0.14	1.90	2.41
M4	A	0.51	8.30	0.10	1.25	8.93
	B	0.71	8.58	0.13	1.15	7.95
	C	0.46	9.00	0.15	1.22	8.65
M5	A	2.22	15.27	0.14	2.87	5.73
	B	2.49	15.62	0.10	3.01	4.00
	C	2.08	16.44	0.17	3.01	5.15

注:A:冷冻干燥,B:恒温烘干,C:自然风干

由表 2 可见,不同预处理方法各形态磷浓度大小顺序如下:Ex-P(烘干) > Ex-P(冻干) > Ex-P(风干);Fe-P(风干) > Fe-P(烘干) > Fe-P(冻干);Ca-P(冻干) ≈ Ca-P(烘干) ≈ Ca-P(风干);De-P(风干) ≈ De-P(烘干) ≈ De-P(冻干);OP(冻干) > OP(风干) > OP(烘干)。沉积物相同形态磷浓度在不同预处理干燥方法下相关性分析

表 3 不同预处理方法下表层沉积物相同形态磷相关性分析

Tab. 3 Correlation analysis of the same phosphorus form in surface sediments from different pretreatment methods

预处理方法比较	Ex-P	Fe-P	Ca-P	De-P	OP
A-B	0.995 *	0.999 *	0.559	0.991 *	0.978 *
A-C	0.984 *	0.996 *	-0.312	0.992 *	0.993 *
B-C	0.996 *	0.997 *	-0.828	0.999 *	0.991 *

注:A:冷冻干燥,B:恒温烘干,C:自然风干;*代表在 $p < 0.05$ 显著相关

2.3 不同预处理干燥方法对沉积物磷形态组成的影响

茅尾海表层沉积物磷的形态组成特征见图 5 所示。5 种磷形态 Ex-P, Fe-P, Ca-P, De-P 和 OP 浓度分别占 TP 浓度的 2.3% ~ 18.2%, 29.0% ~ 61.9%, 0.4% ~ 2.6%, 6.2% ~ 27.7% 和 15.9% ~ 46.8%。研究显示,茅尾海表层沉积物中 Fe-P

结果见表 3 所示。在不同预处理干燥方法下,除了 Ca-P 之外,均呈显著性相关,这表明不同预处理干燥方法对沉积物中 Ex-P、Fe-P、De-P 和 OP 提取的影响是整体性的,并非是由个别样品的变化所导致,而影响 Ca-P 的原因可能是其来源结构相对复杂,相关性并不显著。

浓度最高,OP 次高,其他磷形态浓度顺序 De-P > Ex-P > Ca-P。Ex-P 通常也称为弱吸附态磷,其通过磷酸盐直接吸附在沉积物黏土矿物表面或铁氧化物上,当物理化学环境条件发生改变时极易向水体释放磷,并可以直接被浮游植物吸收利用^[16]。干燥方式对沉积物 Ex-P 浓度造成一定的影响,相比于烘干和冻干样品,自然风干样品最

低。干燥、研磨、重新润湿等预处理过程均有可能引起沉积物 Ex-P 浓度的变化^[17]。本研究中,由于烘干沉积物经历较高温度的干燥过程,加速了可交换态或弱吸附性的这部分磷紧密吸附在沉积物黏土矿物上,导致烘干样品中 Ex-P 浓度高于其它两种预处理方法样品。

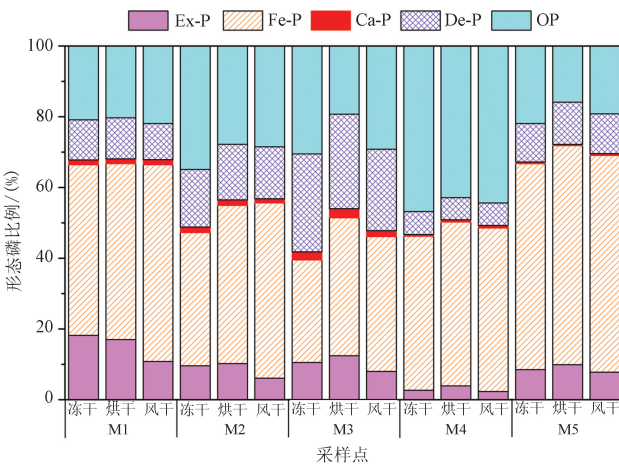


图 5 不同预处理干燥方法下采样点表层沉积物各形态磷浓度占总磷的比例 (%)

Fig. 5 The percentage of the phosphorus forms in TP in surface sediments from different pretreatment drying methods

Fe-P 是氧化还原敏感态磷,主要是与铁、锰氧化物/氢氧化物共同沉淀的形态磷,通常被认为是沉积物中极易解吸的磷形态,其浓度会随着氧化还原电位(Eh)的改变而发生变化^[3]。当 Eh 值降低时,Fe³⁺ 被还原为 Fe²⁺,沉积物中的磷会释放进入间隙水中,而当沉积环境 Eh 值升高时,活性 Fe²⁺ 被氧化为 Fe³⁺ 而沉淀,快速吸附水体中的磷生成 Fe-P 沉淀^[18]。因此,沉积物中 Fe-P 浓度受活泼的铁氧化物对磷的快速吸附和释放控制,进而直接影响磷在沉积物-水界面的交换程度。本研究中,Fe-P 占总提取磷的比例最高,是其主要成分,明显表现出自然风干高于冷冻干燥的趋势(图 5)。自然风干过程样品暴露时间较长,Eh 值升高时,沉积物中的 Fe²⁺ 被充分氧化为 Fe³⁺ 而沉淀,Fe-P 也随之沉淀,相对于冻干的样品氧化作用更为彻底,进而导致 Fe-P 浓度偏高^[14]。此外,冷冻干燥被认为是最接近沉积物自然状况下的干燥方法,其对沉积物中活性 Fe²⁺ 的氧化作用也是有限的^[19]。因此,预处理干燥过程中 Eh 的改变可能会对沉积物中 Fe-P 提取产生重要的影响。

沉积物中 Ca-P 和 De-P 浓度随干燥方法的变

化趋势不明显(表 2),Ca-P 和 De-P 分别占总提取磷的比例在不同预处理方法下差异性较为相似,这与它们组分含量及其化学性质密切相关,通常在化学形态上 Ca-P 和 De-P 都较为稳定^[16]。其中,Ca-P 主要为石灰岩、碳酸盐结合的形态磷及早期成岩作用自生碳酸盐氟磷灰石,一般不容易释放,只有在沉积环境酸度骤然增加(即 pH 骤然变低)时才会有部分磷转化为可溶性的磷酸盐^[9]。De-P 在很大程度上主要是来自岩浆、火成岩和变质岩的磷灰石矿物组成,以及流域内岩石风化侵蚀产物中磷灰石矿物晶屑等,是非生物可利用的惰性磷,相比 Ca-P 更为稳定^[9]。

OP 主要来源于陆源的输入和生物过程例如食物网,通常分为可降解的 OP 和难溶性的 OP,也是生物可利用性的活性磷,其含量大小可能会直接影响初级生产力所需的磷可利用水平^[4]。本研究中冷冻干燥的样品中 OP 浓度要高于其他两种预处理方法(图 3),且三种不同预处理方法下 OP 占总提取磷的比例表现出相同的趋势(图 5),这进一步说明冷冻干燥是提取沉积物 OP 较为理想的预处理干燥方法,它能够较好的保留沉积物样品本身的组成成分信息,干燥后的沉积物粒度分散性较好有机质活性较高,因此对 OP 活性组分的提取效率更高^[14]。综上所述,冷冻干燥的方法能够较为真实地反映海洋沉积物不同形态磷的组成特征,是比较理想的样品预处理干燥方法。

2.4 不同预处理干燥方法对沉积物生物有效磷的影响

沉积物中可释放并参与水体中磷再循环的磷,且很容易吸附在粘土颗粒物上,或者被浮游植物和藻类吸收利用,统称为生物有效磷(bioavailable P, BAP)^[20]。对沉积物中的磷形态进行分级的主要目的在于对沉积物中的 BAP 浓度进行定量,通过分析不同形态磷含量确定沉积物中潜在的 BAP 的上限,为提高对水生生态系统富营养化认识提供有价值的地球化学信息^[1,18]。当上覆水体磷酸盐浓度较低时,沉积物中的 Ex-P 可以通过沉积-水界面很容易释放到上覆水体中,并被浮游植物利用,是沉积物中最容易为藻类生长提供营养的形态磷^[24]。Fe-P 潜在的生物有效性主要取决于沉积物中的氧化还原强度,海洋环境下例如潮间带沉积物中氧化还原条件频繁变化,当沉积

物氧化还原电位下降时 Fe-P 被认为会是间歇性地还原,并从沉积物中释放到上层水体被生物利用^[18]。磷灰石通常不被认为是在间隙水或上覆水中磷酸盐富集的主要来源,因为磷灰石形成的动力学非常缓慢,沉积物中 Ca-P 和 De-P 在沿海地区发生的物理化学条件下几乎是不溶的,很难进入水体被生物所利用^[9]。OP 则更倾向于通过微生物再矿化作用转化为无机磷释放进入水体参与再循环,并逐渐被生物利用^[12,16]。因此,海洋沉积物中潜在的 BAP 主要包括 Ex-P、Fe-P 和 OP。

通过对茅尾海表层沉积物中磷的赋存形态分析,在冻干、烘干和风干三种预处理方法下沉积物中潜在的 BAP 的浓度分别为 4.98 ~ 23.22 $\mu\text{mol/g}$ 、5.06 ~ 22.11 $\mu\text{mol/g}$ 和 6.21 ~ 23.67 $\mu\text{mol/g}$,自然风干后沉积物中的 BAP 浓度均高于其他两种预处理方法(图 6a)。尽管在这三种预处理干燥方法中烘干样品 Ex-P 浓度最高,冻干样品 OP

浓度最高,但风干样品 Fe-P 浓度最高(表 2)且所占 TP 浓度比例相对于其他形态磷最高(图 5),这说明茅尾海沉积物中潜在的 BAP 的浓度主要由 Fe-P 浓度控制。单因素方差分析结果显示,不同预处理干燥方法对 BAP($F = 0.04, p = 0.96$)的浓度影响并不显著,这说明三种预处理干燥方法对于评估海洋沉积物潜在的 BAP 浓度影响较小。在冻干、烘干和风干三种预处理方法下沉积物中潜在的 BAP 所占 TP 浓度的比例分别为 70.0% ~ 93.0%,70.7% ~ 93.1% 和 75.3% ~ 92.9% (图 6b),占沉积库中的绝大部分,反映茅尾海表层沉积物具有很强释放磷的能力,这与我国陆架边缘海其他海区研究结果相一致^[1-2,4,18]。由图 6b 所示,三种预处理干燥方法评估沉积物中潜在的 BAP 占 TP 比例基本相当,这进一步说明这三种预处理方法对茅尾海潮间带海洋沉积物中 BAP 的评估无显著性差异。

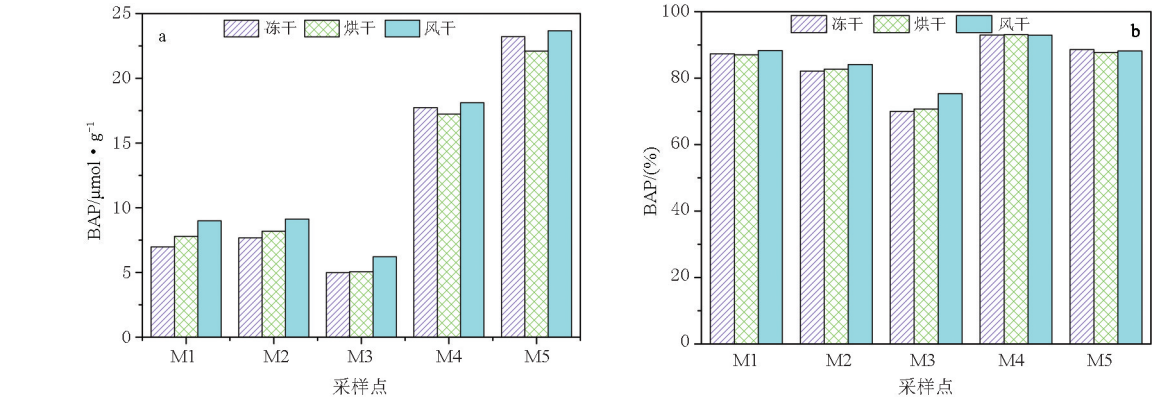


图 6 不同预处理干燥方法下采样点表层沉积物生物可利用性磷 (BAP) 浓度以及占 TP 的比例

Fig. 6 Concentration and percentages of the bioavailable P (BAP) in surface sediments from different pre-treatment drying methods

3 结 论

(1)在冷冻干燥和恒温烘干两种方式下 IP 和 OP 存在相互转化,烘干过程中 OP 有效水解作用进而转化释放出 IP 进入沉积物导致烘干预处理方法样品 IP 浓度高于冻干。由于自然风干用时太久沉积物理化性质发生改变,微生物降解转化释放磷酸盐导致 IP 和 TP 浓度高于冻干样品。

(2)恒温烘干样品加速了可交换态或弱吸附性的磷紧密吸附在沉积物黏土矿物上,烘干样品 Ex-P 浓度高于其它两种预处理方法样品;风干样品经历长时间的暴露,Eh 值升高时,Fe-P 随之沉淀导致样品浓度最高。冷冻干燥后的样品沉积物

粒度分散性相对较好,对 OP 活性组分的提取效率最高。在 Ca-P 和 De-P 的提取上,三种预处理方法干燥后的沉积物样品无显著差异。

(3)冻干、烘干和风干三种预处理方法下茅尾海表层沉积物中潜在的 BAP 的浓度分别为 4.98 ~ 23.22 $\mu\text{mol/g}$ 、5.06 ~ 22.11 $\mu\text{mol/g}$ 和 6.21 ~ 23.67 $\mu\text{mol/g}$,所占 TP 浓度的比例分别为 70.0% ~ 93.0%,70.7% ~ 93.1% 和 75.3% ~ 92.9%,反映茅尾海表层沉积物具有很强释放磷的能力。尽管自然风干后沉积物中的 BAP 浓度高于其他两种预处理方法,但这三种预处理方法对茅尾海潮间带海洋沉积物中 BAP 的评估并无显著差异。

(4)在对海洋沉积物磷形态进行分级提取时,相比于恒温烘干和自然风干两种预处理干燥方法,冷冻干燥的方法能够较为真实地反映沉积物不同形态磷的组成特征,是比较理想的样品预处理干燥方法。

致谢:本论文得到了广西特聘专家专项资金资助和钦州市海鸥计划资助,谨致谢忱!

参考文献:

- [1] 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.
- [2] 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.
- [3] YANG B, SONG G D, LIU S M, et al. Phosphorus recycling and burial in core sediments of the East China Sea[J]. Marine Chemistry, 2017, 192: 59-72.
- [4] YANG B, LIU S M, ZHANG G L. Geochemical characteristics of phosphorus in surface sediments from the continental shelf region of the northern South China Sea[J]. Marine Chemistry, 2018, 198: 44-55.
- [5] CADE-MENUN B J, BENITEZ-NELSON C R, PELLECHIA P, et al. Refining ^{31}P nuclear magnetic resonance spectroscopy for marine particulate samples: Storage conditions and extraction recovery[J]. Marine Chemistry, 2005, 97(3/4): 293-306.
- [6] ATKINSON M J. Low phosphorus sediments in a hypersaline marine bay[J]. Estuarine, Coastal and Shelf Science, 1987, 24(3): 335-347.
- [7] SONG J M. Transferable phosphorus in sediments of the Huanghe River Estuary's adjacent waters[J]. Chinese Journal of Oceanology and Limnology, 2000, 19(1): 81-86.
- [8] 杨 斌, 方怀义, 许丽莉, 等. 钦州湾水质污染时空变化特征及驱动因素[J]. 海洋环境科学, 2017, 36(6): 877-883.
- [9] 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.

- [10] 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.
- [11] ASPILA K I, AGEMIAN H, CHAU A S Y. A semi-automated method for the determination of inorganic, organic and total phosphate in sediments [J]. Analyst, 1976, 101 (1200): 187-197.
- [12] ANSCHUTZ P, CHAILLOU G, LECROART P. Phosphorus diagenesis in sediment of the Thau Lagoon [J]. Estuarine, Coastal and Shelf Science, 2007, 72(3): 447-456.
- [13] 周 毅, 张福绥, 杨红生, 等. 干燥方式对沉积物样品有机磷分析的影响[J]. 海洋环境科学, 2002, 21(1): 60-62.
- [14] 张润宇, 王立英, 刘 超, 等. 不同干燥方式对湖泊沉积物磷提取的影响[J]. 矿物学报, 2012, 32(3): 417-424.
- [15] TURNER B L, NEWMAN S, CHEESMAN A W, et al. Sample pretreatment and phosphorus speciation in wetland soils [J]. Soil Science Society of America Journal, 2007, 71(5): 1538-1546.
- [16] 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.
- [17] TURNER B L, HAYGARTH P M. Biogeochemistry: phosphorus-solubilization in rewetted soils [J]. Nature, 2001, 411(6835): 258.
- [18] 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.
- [19] BARBANTI A, BERGAMINI M C, FRASCARI F, et al. Critical aspects of sedimentary phosphorus chemical fractionation [J]. Journal of Environmental Quality, 1994, 23(5): 1093-1102.
- [20] SONZOGNI W C, CHAPRA S C, ARMSTRONG D E, et al. Bio-availability of phosphorus inputs to lakes [J]. Journal of Environmental Quality, 1982, 11(4): 555-563.