

茅尾海入海河口区表层沉积物磷形态特征研究

徐 程^{1,2}, 杨 斌^{1,2}, 莫小荣^{1,3}, 宁志铭⁴, 黄海方¹

(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.桂林理工大学 化学与生物工程学院, 广西 桂林 541000; 3.华中农业大学 资源与环境学院, 湖北 武汉 430070; 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:以茅尾海两个主要入海河口区表层沉积物为研究对象,采用改进后的连续提取法 (SEDEX) 对 15 个采样点沉积物中磷的组分、含量、分布及其影响因素进行研究,探讨了磷的生物有效性。结果表明,无机磷 (IP) 是茅岭江和钦江入海河口区表层沉积物中总磷 (TP) 的主要存在形式,平均分别占 TP 的 64.4% 和 65.9%,有机磷 (OP) 均占较小的比例。IP 均以铁结合态磷 (Fe-P) 为主要赋存形态,平均分别占 TP 的 31.2% 和 28.1%,原生碎屑磷 (De-P)、自生磷灰石磷 (Ca-P) 和可交换态磷 (Ex-P) 平均占 TP 比例依次递减。河流输入、沉积物粒度和沉积环境是影响茅尾海入海河口区表层沉积物中不同形态磷含量及分布的主要因素。磷生物有效性分析表明,茅岭江、钦江入海河口区表层沉积物中生物可利用磷 (BAP) 含量分别为 2.95~22.52 $\mu\text{mol/g}$ 和 2.67~13.83 $\mu\text{mol/g}$,平均占 TP 的 73.9% 和 68.8%,呈现较强的释磷潜力。

关键词:磷形态; 生物有效性; 表层沉积物; 河口区; 茅尾海

中图分类号:P736

文献标识码:A

文章编号:1007-6336(2021)02-0250-08

Forms and characteristics of phosphorus in surface sediment from estuary areas in the Maowei sea

XU Cheng^{1,2}, YANG Bin^{1,2}, MO Xiao-rong^{1,3}, NING Zhi-ming⁴, HUANG Hai-fang¹

(1.Guangxi Key Laboratory of Marine Disaster in the Beibu Gulf, Beibu Gulf University, Qinzhou 535011, China; 2.College of Chemistry and Bioengineering, Guilin University of Technology, Guilin 541000, China; 3.College of Resources and Environment, Huazhong Agricultural University, Wuhan 430070, China; 4.Guangxi Laboratory on the Study of Coral Reefs in the South China Sea, Guangxi University, Nanning 530004, China)

Abstract: Surface sediments from fifteen stations were sampled along the Maolingjiang river estuary (MRE) and Qinjiang river estuary (QRE) areas in the Maowei sea, and analyzed using an improved sequential extraction (SEDEX) method to evaluate the abundance, distribution and potential bioavailable forms of P. Results showed that inorganic P (IP) was the dominant P form, which averagely accounted for 64.4% and 65.9% of total P (TP) pool in surface sediments along the MRE and QRE areas, respectively. Ferric (Fe) bound P (Fe-P) was the dominant IP specie, accounting for 31.2% and 28.1% of sedimentary TP pool, respectively along the MRE and QRE areas. The proportions of other IP species such as the detrital apatite P (De-P), authigenic P (Ca-P) and exchangeable P (Ex-P) were relatively low in surface sediments. Riverine inputs, sediment grain size and sedimentary environment played influential roles on the concentration and distribution of different P forms in the study area. The concentrations of potential bioavailable P (BAP) were 2.95 ~ 22.52 $\mu\text{mol/g}$ and 2.67 ~ 13.83 $\mu\text{mol/g}$, respectively, and averagely accounted for 73.9% and 68.8% of TP pool in

收稿日期:2020-03-31, 修订日期:2020-06-07

基金项目:国家自然科学基金项目(41706083); 广西自然科学基金项目(2017GXNSFBA198135, 2018GXNSFDA281025); 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:徐 程(1995—),男,安徽芜湖人,硕士研究生,研究方向为海洋生物地球化学, E-mail: xerxes471@163.com

通讯作者:杨 斌(1983—),男,安徽合肥人,副教授,博士,硕导,研究方向为海洋生物地球化学, E-mail: binyang@bgu.edu.cn

surface sediments along the MRE and QRE areas, respectively. Thus, surface sediments deposited along the estuarine areas in the Maowei sea show a higher potential for P release into the overlying water.

Key words: phosphorus forms; bioavailability; surface sediments; estuary areas; Maowei sea

磷(P)作为海洋生态系统中提供初级生产力的重要生源要素之一,在近海生源要素的生物地球化学循环过程中扮演重要角色,也是近年来河口海湾水体富营养化、有害赤潮频发及季节性低氧/缺氧发生的重要诱因之一^[1]。一般而言,水体中的P来源以外源输入和内源释放为主,外源输入主要包括陆地风化、地表径流、大气沉降和人类活动等^[2],内源释放是指以吸附悬浮颗粒物沉降或生物残骸的形式累积在沉积物中的P会向上覆水再释放,对水体产生富营养化的潜在风险^[3]。由于沉积物中不同形态P的释放活性、生物可利用性以及地球化学行为各有差异^[4],海洋沉积物中总磷(TP)含量并不能直接评估和预测其潜在的风险及生物有效性。因此,研究海洋沉积物中磷的赋存形态、分布特征及生物有效性等地球化学信息具有重要的环境意义。

茅尾海是一个典型的巨型溺谷型-半封闭式内湾,受钦江、茅岭江等主要入海河流的影响形成了独特的河口-海湾-湿地多生态系统,是近江牡蛎的全球种质资源保留地和我国最重要的养殖区与育苗区^[5]。有关该区域沉积物中P的赋存形态及其时空分布特征研究主要集中在潮间带和养殖区^[6-7],而对茅尾海入海河口区表层沉积物中P形态特征研究鲜有报道。鉴于此,本文着重对茅尾海两个入海河口区表层沉积物中P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评估生物有效性。

1 材料与方法

1.1 样品采集及预处理

针对不同环境功能区,兼顾河流和点源分布,于2018年7月对茅尾海两个主要入海河口区进行现场采样。其中,茅岭江入海河口区设置9个站位(1—9),钦江入海河口区设置6个站位(10—15),调查区域及具体采样站位如图1所示。河口区盐度等理化和生物因子受涨、落潮水的影响较大,因此两个河口区在相同的潮时同

时进行采样。采用抓斗式采泥器采集表层沉积物(0~5 cm)样品于聚乙烯袋中低温保存,待运抵实验室后冷冻。采用便携式氧化还原电位仪(Thermo Fisher 4-Star,美国)现场测定氧化还原电位(Eh)。冷冻后的沉积物样品经冷冻干燥后,测定沉积物含水率,研磨过筛后的样品进行化学分析,未经研磨的样品用于粒度测定。

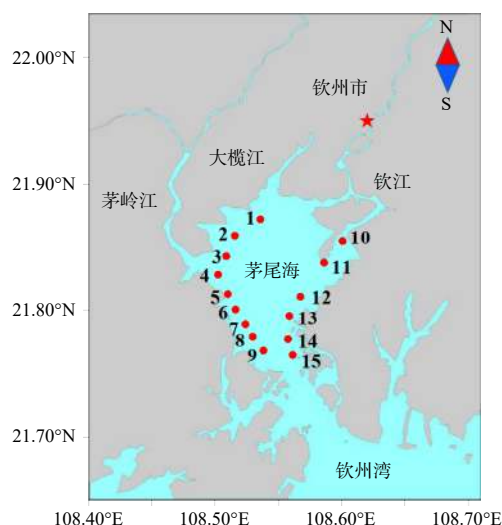


图1 研究区域及采样站位

Fig. 1 Study area and sampling stations

1.2 样品测定

1.2.1 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0.05 M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%^[8]。称取20 mg经冷冻干燥、研磨过100目筛的沉积物样品,1 M HCl酸化干燥后采用CHNOS元素分析仪(Vario EL III,德国)测定有机碳(TOC)和总氮(TN),含量以样品总干重的质量分数(%)表示,精密度<6%^[9]。

1.2.2 磷形态分析

沉积物磷形态主要包括可交换态磷(Ex-P)、铁结合态磷(Fe-P)、自生磷灰石磷(Ca-P)、原生碎屑磷(De-P)和有机磷(OP)。本研究采用Yang

等人^[10]改进后的连续提取法(SEDEX)对表层沉积物的4种无机磷(IP)形态进行分级提取。Ex-P采用1 M MgCl_2 溶液提取, Fe-P采用柠檬酸钠-连二亚硫酸钠-碳酸氢钠混合溶液(CDB)提取, Ca-P采用1 M 醋酸缓冲溶液提取, De-P采用1 M HCl 溶液提取, IP 为 Ex-P、Fe-P、Ca-P 和 De-P 的含量之和。OP 由 Aspila 等^[11]提出的单步提取法测定, 即 TP 和 IP 含量的差值($\text{OP} = \text{TP} - \text{IP}$)。总磷(TP)为 SEDEX 方法提取的4种 IP 形态和单步提取法差值获得的 OP 含量之和(即 $\text{TP} = \text{Ex-P} + \text{Fe-P} + \text{Ca-P} + \text{De-P} + \text{OP}$)^[10]。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, 所有样品平行测定3次, 精密度均 $< 5\%$, 不同组分 P 含量用 $\mu\text{mol/g}$ (干重)表示, 具体分析测定步骤方法详见文献^[10]。此外, 用于提取沉积物中 Fe-P 的浸取液 CDB 中含有的活性铁(Fe_{CDB})使用电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES 6300, 美国)测定, 精密度 $< 2\%$ ^[8]。

1.3 数据统计分析

本文采用 Origin 9.0 软件进行数据之间的线性回归以及平面分布图的绘制处理, 采用 SPSS 22.0 软件中的 Pearson 数据处理方法对各 P 组分含量及其物理化学参数进行相关性分析。

2 结果与讨论

2.1 沉积物环境特征

由图 2a 可知, 茅岭江入海河口区表层沉积物 Eh 为 $-194 \sim 186 \text{ mV}$ [-50 ± 127] mV, 大部分站位还原性较强; 钦江入海河口区 Eh 为 $-138 \sim$

174 mV [72 ± 143] mV, 大部分站位氧化性较强。茅岭江和钦江入海河口区表层沉积物 Fe_{CDB} 浓度分别为 $4.97 \sim 74.26 \mu\text{mol/g}$ [33.78 ± 23.78] $\mu\text{mol/g}$ 和 $9.03 \sim 42.80 \mu\text{mol/g}$ [27.07 ± 14.18] $\mu\text{mol/g}$, 除河口 3 号站位含量较低外, 高值区均出现在入海河口处。由图 2b 可知, 茅岭江和钦江入海河口区表层沉积物含水率分别为 $22.9\% \sim 55.6\%$ [38.4 ± 11.7] % 和 $22.7\% \sim 52.6\%$ [30.9 ± 11.0] %, 两个入海河口区含水率分布均呈现由河口向外海方向先降后升再降的变化趋势。茅岭江入海河口区表层沉积物以粉砂和砂质为主, 平均百分含量分别为 $(43.1 \pm 17.4)\%$ 和 $(38.8 \pm 24.5)\%$ 。钦江入海河口区表层沉积物以砂质为主, 平均百分含量为 $(60.1 \pm 31.3)\%$ 。

由图 3a 可知, 茅岭江和钦江入海河口区表层沉积物 TOC 含量分别为 $0.06\% \sim 1.26\%$ [0.62 ± 0.41] % 和 $0.04\% \sim 1.52\%$ [0.45 ± 0.53] %, TN 含量分别为 $0.01\% \sim 0.11\%$ [0.05 ± 0.04] % 和 $0.01\% \sim 0.10\%$ [0.04 ± 0.04] %。两个入海河口区 TOC 与 TN 均呈现相同的分布特征, 除河口 3 号站位含量较低外, 高值区均出现在入海河口附近。

由图 3b 可知, 茅尾海两个入海河口区表层沉积物 TOC 和 TN 含量均表现出显著的正相关性, 表明调查期间两者具有相同的来源。茅岭江和钦江入海河口区 TOC 与 TN 线性回归截距分别为 0.001% 和 0.007% (图 3b), 说明表层沉积物 TN 主要以有机氮(ON)的形式存在, 无机氮(IN)含量可忽略不计, TN 可代替 ON。陆源输入有机质的 C/N(摩尔比值)一般 > 12 , 海源自生有机

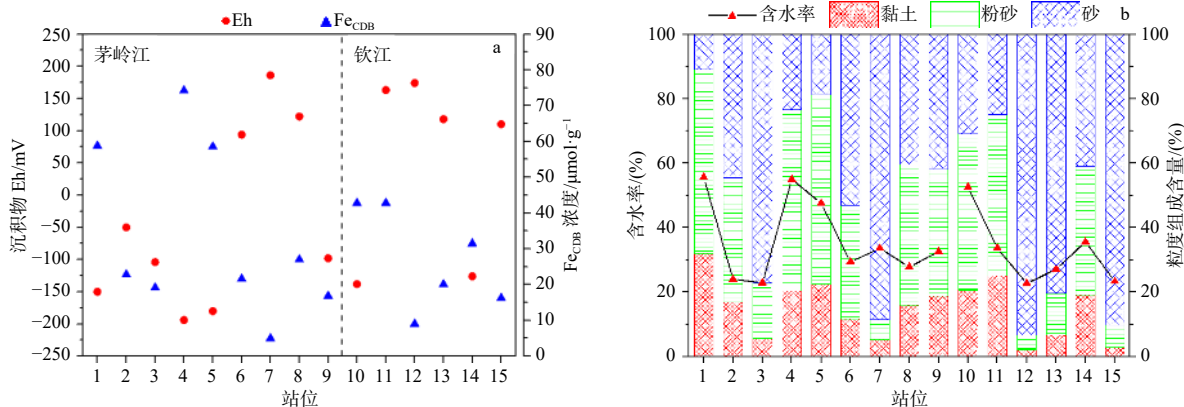


图2 茅尾海入海河口区表层沉积物 Eh 值、 Fe_{CDB} 、含水率及粒度组成分布

Fig. 2 Distributions of Eh, Fe_{CDB} , water contents and grain size in surface sediments of estuary areas in the Maowei sea

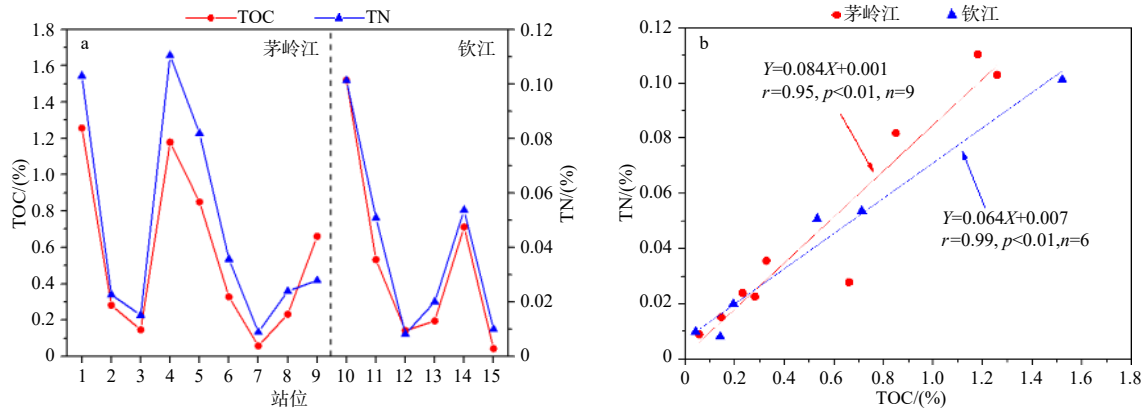


图3 茅尾海入海河口区表层沉积物 TOC、TN 含量分布及线性回归分析

Fig. 3 Distributions and linear correlations between TOC and TN contents in surface sediments of estuary areas in the Maowei sea

质为 4~9^[12]。茅岭江和钦江入海河口区表层沉积物 C/N 摩尔比值分别为 7.53~27.65(13.53 ± 5.68) 和 5.02~20.26(13.64 ± 5.36), 反映茅尾海入海河口区表层沉积物有机质主要为陆源输入。

2.2 表层沉积物磷含量及分布特征

茅岭江和钦江入海河口区表层沉积物 TP 含量分别为 3.68~26.93 $\mu\text{mol/g}$ [(12.15 ± 7.67) $\mu\text{mol/g}$] 和 4.02~17.84 $\mu\text{mol/g}$ [(9.78 ± 5.14) $\mu\text{mol/g}$](表 1)。两个入海河口区沉积物 TP 均主要以 IP 形式存在, 平均分别占 TP 的 64.4% 和 65.9%, OP 均只占较小的比例, 这与国内外河口海湾研究结果相一致。例如, 长江口表层沉积物 IP 占 TP 的 56.4%~99.4%^[13]; 胶州湾为 72.11%~92.99%^[14]; 里海南部(Southern Caspian Sea)为 85.15%^[15]。

茅岭江和钦江入海河口区表层沉积物 Fe-P 是 IP 的主要赋存形态, 其含量分别为 1.07~10.06

$\mu\text{mol/g}$ [(3.97 ± 3.00) $\mu\text{mol/g}$] 和 0.84~6.73 $\mu\text{mol/g}$ [(2.99 ± 2.21) $\mu\text{mol/g}$](表 1), 平均分别占 TP 的 (31.2 $\pm$ 4.7)% 和 (28.1 $\pm$ 7.9)%。不同形态的 IP 含量占 TP 的平均百分比顺序为: Fe-P > De-P > Ca-P > Ex-P(图 4)。

茅岭江入海河口区表层沉积物 Ex-P、Fe-P、De-P、OP 和 TP 含量均表现出由河口向外海方向先降后升再降的分布特征, 高值区均出现在茅岭江入海河口处(站位 4 和站位 5)(图 5a、图 5b、图 5e、图 5f), 而 Ca-P 分布较复杂, 高值区位于站位 1 和站位 2 附近牡蛎育苗区(图 5c)。钦江入海河口区表层沉积物 Ex-P、Fe-P、Ca-P、De-P、OP 和 TP 含量均呈现出由河口向外海方向先降后升再降的分布特征(图 5a-图 5f)。

2.3 影响不同形态磷分布特征的因素

调查区域表层沉积物中 Ex-P 含量高值均出

表 1 茅尾海入海河口区表层沉积物中不同组分 P 含量($\mu\text{mol/g}$)Tab.1 Concentrations ($\mu\text{mol/g}$) of different P species in surface sediments of estuary areas in the Maowei sea

项目	茅岭江入海河口区		钦江入海河口区	
	范围	平均值	范围	平均值
Ex-P	0.25 ~ 2.50	0.91 ± 0.75	0.22 ~ 1.24	0.67 ± 0.43
Fe-P	1.07 ~ 10.06	3.97 ± 3.00	0.84 ~ 6.73	2.99 ± 2.21
Ca-P	0.24 ~ 4.08	1.34 ± 1.35	0.42 ~ 1.96	1.04 ± 0.66
De-p	0.48 ~ 3.66	1.71 ± 1.23	0.93 ~ 2.70	1.82 ± 0.58
IP	2.04 ~ 16.97	7.94 ± 5.16	2.46 ~ 11.97	6.52 ± 3.60
OP	1.43 ~ 9.96	4.21 ± 2.77	1.38 ~ 5.87	3.26 ± 1.71
TP	3.68 ~ 26.93	12.15 ± 7.67	4.02 ~ 17.84	9.78 ± 5.14

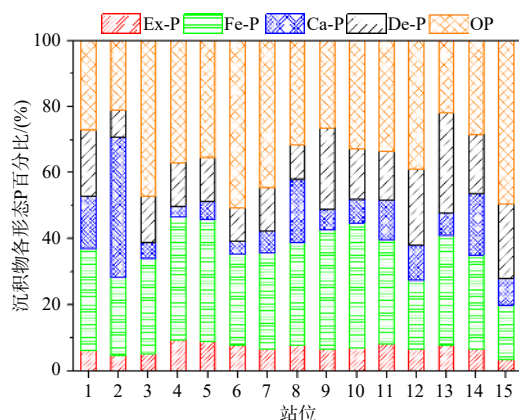


图4 茅尾海入海河口区表层沉积物中不同形态P占TP百分比

Fig. 4 Percentages of the various P forms in surface sediments of estuary areas in the Maowei sea

现在细粒径(黏土和粉砂)的高值区(图2b、图5a),说明沉积物粒度是影响Ex-P含量及分布的重要因素。茅岭江入海河口区表层沉积物Ex-P与粉砂($r = 0.740, p < 0.05$)呈显著正相关性(表2),钦江入海河口区Ex-P分别与黏土($r = 0.927, p < 0.01$)和粉砂($r = 0.948, p < 0.01$)呈显著正相关性(表3),进一步说明细粒径沉积物更有利于Ex-P的富集。同时,细粒径沉积物也更有利于有机质的累积和保存^[16],茅岭江和钦江入海河口区表层沉积物Ex-P与TOC的分布特征相一致(图3a、图5a),且均存在显著的正相关性($p < 0.05$,表2和表3),说明细粒径沉积物以及有机质共同作用影响Ex-P含量及分布。此外,本研究区域Ex-P含量高值与Eh的低值相对应(图2a、图5a),这可能是由于沉积物处于相对还原环境时,Fe的氧化物/氢氧化物中因Fe(III)会被还原成Fe(II)从而释放出所结合的磷,导致Ex-P含量相对较高^[17]。

Fe-P的分布特征与Ex-P相一致(图5a、图5b),且与黏土、粉砂均存在显著的正相关性(表2和表3),说明Fe-P含量及分布也受沉积物粒度的影响控制,因为比表面积较大的细粒径沉积物导致更多的磷酸盐结合位点吸附在Fe的氧化物/氢氧化物上^[18]。沉积物Fe-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^[10],该入海河流近岸工农业废水、市政污水经河流排放入海对环境造成严重影响^[6],Fe-P高值区均位于茅

岭江和钦江入海河口附近(图5b)。此外,Fe-P与TOC在茅岭江入海河口区($r = 0.831, p < 0.01$,表2)和钦江入海河口区($r = 0.948, p < 0.01$,表3)均呈现显著的正相关,说明两者存在相同的来源,根据前文2.1小节关于有机质的来源分析,进一步说明Fe-P主要与陆源输入有关。Fe-P分布与 Fe_{CDB} 相一致,高值区均位于入海河口附近(图2a、图5b),且Fe-P与 Fe_{CDB} 含量之间均存在显著的正相关性($p < 0.01$,表2和表3),表明该区域表层沉积物富含活性铁氧化物,能够吸附更多来自河流排放入海的磷酸盐。调查区域Eh分别与Fe-P和 Fe_{CDB} 存在负相关性(表2和表3),表明尽管河口沉积物处于相对还原环境,但沉积物中更多Fe的氧化物/氢氧化物会吸附大量陆源的磷酸盐。因此,Ex-P和Fe-P的分布特征主要受河流输入和粒度等方面的影响,而Eh对其影响较小。

沉积物中Ca-P主要来源于与生物成因或自生成因的自生磷灰石相结合以及与碳酸钙共沉淀的磷,或者来自外源输入的难溶性的磷酸钙矿物^[19]。茅岭江入海河口区表层沉积物Ca-P的分布更多地可能受到生物活动的影响,其入海口附近的近江牡蛎育苗区(站位1、站位2)出现高值,这很可能是由于牡蛎生物骨骼碎屑沉降导致Ca-P含量较高^[7]。钦江入海河口区表层沉积物Ca-P与Fe-P存在正相关性($r = 0.602$,表3),表明该区域Ca-P与Fe-P可能具有相同的外源输入。此外,钦江入海河口区Ca-P与黏土($r = 0.889, p < 0.05$)和粉砂($r = 0.880, p < 0.05$)呈显著的正相关性(表3),说明该河口区细粒径的表层沉积物有利于Ca-P的保存。

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^[19]。表层沉积物中De-P分布与Fe-P一致,呈现明显的河口高、外海低的特征(图5b、图5d),反映De-P含量及分布主要来自于茅岭江和钦江河流的输入。茅岭江入海河口区De-P与黏土($r = 0.811, p < 0.01$)、粉砂($r = 0.786, p < 0.05$)和TOC($r = 0.966, p < 0.01$)均呈显著正相关性(表2),表明该河口区富含有机质的细粒径沉积物有利于De-P的保存。钦江入海河口区De-P与TOC($r =$

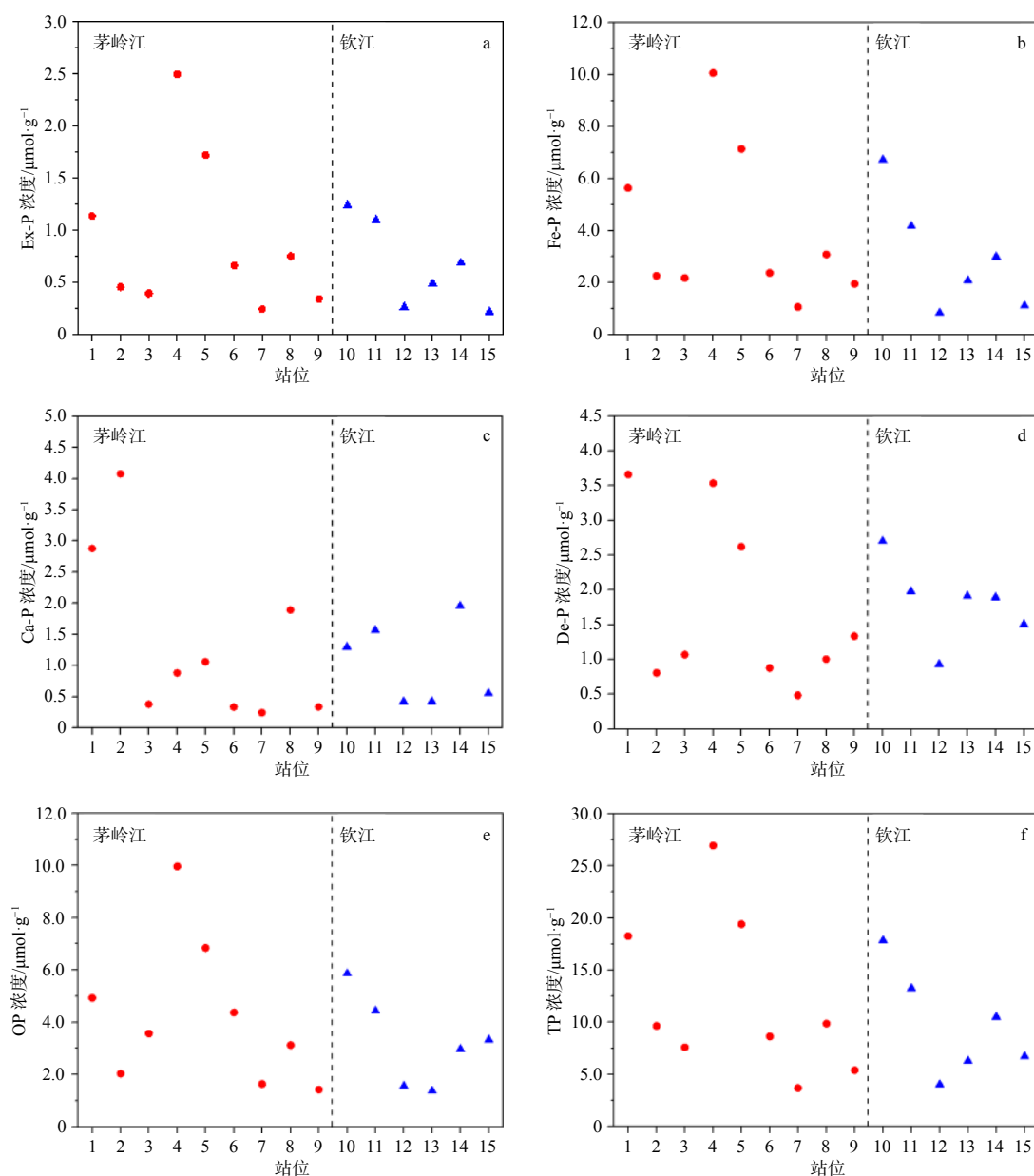


图5 茅尾海入海河口区沉积物中不同组分P分布特征

Fig. 5 Distribution of different P species in surface sediments of estuary areas in the Maowei sea

0.842, $p < 0.05$)和 Fe_{CDB} ($r = 0.856$, $p < 0.05$)呈现显著正相关性(表3),表明三者在该入海河口区具有相同的来源。

茅尾海入海河口区表层沉积物中OP和TP分布相一致(图5e、图5f),两者之间均存在显著的正相关性($p < 0.01$,表2和表3),表明表层沉积物中TP和OP在来源上具有较好的一致性。OP主要来源于陆源输入和食物链等生物过程^[10]。茅岭江入海河口区表层沉积物OP分别与TOC($r = 0.704$, $p < 0.05$)、Fe-P($r = 0.953$,

$p < 0.01$)和De-P($r = 0.792$, $p < 0.05$)呈现显著正相关性,表明该河口区表层沉积物OP主要与茅岭江沿岸排放的工农业废水有关。钦江入海河口区OP分别与 Fe_{CDB} ($r = 0.833$, $p < 0.05$)和Fe-P ($r = 0.864$, $p < 0.05$)呈现显著正相关性,表明该河口区表层沉积物OP主要与钦江沿岸输入的市政生活污水有关。

2.4 磷的生物有效性

通常在磷限制的生态系统中,浮游植物很大程度上受到潜在的生物可利用磷(BAP)的限

表 2 茅岭江入海河口区表层沉积物中不同组分 P 和环境参数相关性分析($n = 9$)

Tab.2 Correlation analysis between different P species and environmental parameters in surface sediments of the Maolingjiang river estuary area

	Eh	黏土	粉砂	砂	TOC	Fe _{CDB}	Ex-P	Fe-P	Ca-P	De-P	OP	IP	TP
Eh	1												
黏土	-0.621	1											
粉砂	-0.650	0.899**	1										
砂	0.655	-0.952**	-0.990**	1									
TOC	-0.763*	0.875**	0.831**	-0.864**	1								
Fe _{CDB}	-0.735*	0.750*	0.849**	-0.836**	0.893**	1							
Ex-P	-0.615	0.543	0.740*	-0.693*	0.773*	0.944**	1						
Fe-P	-0.691*	0.616	0.771*	-0.738*	0.831**	0.973**	0.991**	1					
Ca-P	-0.171	0.514	0.391	-0.439	0.173	0.211	0.013	0.070	1				
De-P	-0.764*	0.811**	0.786*	-0.812**	0.966**	0.948**	0.833**	0.892**	0.168	1			
OP	-0.592	0.420	0.642	-0.584	0.704*	0.904**	0.968**	0.953**	-0.092	0.792*	1		
IP	-0.718*	0.765*	0.845**	-0.838**	0.871**	0.984**	0.923**	0.956**	0.345	0.922**	0.860**	1	
TP	-0.697*	0.666	0.800**	-0.775*	0.840**	0.988**	0.971**	0.987**	0.199	0.906**	0.939**	0.983**	1

注: **相关性显著水平0.01(双侧); *相关性显著水平0.05(双侧)

表 3 钦江入海河口区表层沉积物中不同组分 P 和环境参数相关性分析($n = 6$)

Tab.3 Correlation analysis between different P species and environmental parameters in surface sediments of the Qinjiang river estuary area

	Eh	黏土	粉砂	砂	TOC	Fe _{CDB}	Ex-P	Fe-P	Ca-P	De-P	OP	IP	TP
Eh	1												
黏土	-0.494	1											
粉砂	-0.568	0.993**	1										
砂	0.545	-0.997**	-0.999**	1									
TOC	-0.807	0.728	0.800	-0.778	1								
Fe _{CDB}	-0.523	0.967**	0.980**	-0.977**	0.795	1							
Ex-P	-0.496	0.927**	0.948**	-0.943**	0.857*	0.967**	1						
Fe-P	-0.639	0.825*	0.878*	-0.863*	0.948**	0.913*	0.960**	1					
Ca-P	-0.629	0.889*	0.880*	-0.884*	0.608	0.792	0.689	0.602	1				
De-P	-0.677	0.731	0.781	-0.766	0.842*	0.856*	0.850*	0.916*	0.530	1			
OP	-0.521	0.720	0.783	-0.764	0.802	0.833*	0.813*	0.864*	0.565	0.754	1		
IP	-0.676	0.897*	0.938**	-0.927**	0.931**	0.958**	0.971**	0.985**	0.720	0.921**	0.852*	1	
TP	-0.647	0.869*	0.918**	-0.904*	0.920**	0.949**	0.951**	0.979**	0.693	0.897*	0.930**	0.985**	1

注: **相关性显著水平0.01(双侧); *相关性显著水平0.05(双侧)

制^[10]。BAP 是指以溶解态磷酸盐形式从沉积物中释放到水体中并被藻类摄取利用的磷^[20]。通过定量分析沉积物中不同形态磷的含量可以确定潜在的 BAP 的上限^[18]。通常认为沉积物中 Ex-P 最容易释放到水体中被浮游植物吸收利用,是最具生物有效性的磷。当沉积物环境趋向还原状态,Fe-P 容易发生还原释放其结合的磷,

具有潜在的生物有效性。微生物矿化作用能够将 OP 转化成磷酸盐进入水体并被生物所利用。Ca-P 与 De-P 不易被转化成磷酸盐,为非生物可利用磷^[10]。因此沉积物中潜在的 BAP 主要包括 Ex-P、Fe-P 和 OP。
茅岭江入海河口区表层沉积物中潜在 BAP 含量为 2.95 ~ 22.52 μmol/g, 平均为(9.10 ± 6.44)

$\mu\text{mol/g}$, 占 TP 的 $(73.9 \pm 11.8)\%$; 钦江入海河口区表层沉积物中潜在 BAP 含量为 $2.67 \sim 13.83 \mu\text{mol/g}$, 平均为 $(6.92 \pm 4.19) \mu\text{mol/g}$, 占 TP 的 $(68.8 \pm 5.8)\%$, 表明茅尾海主要入海河口区表层沉积物中大部分磷可以在适宜条件下释放到水体中参与再循环。入海河口区表层沉积物在水动力、风浪、生物扰动以及人为活动等因素共同作用下极易发生再悬浮, 这些潜在的 BAP 可通过沉积物-水界面、悬浮物-水界面过程发生再生活化反应, 在一定程度上缓解茅尾海磷限制状态, 促进浮游植物的生长, 进而影响海湾初级生产力。

3 结论

(1) 茅岭江和钦江入海河口区表层沉积物 TP 含量分别为 $3.68 \sim 26.93 \mu\text{mol/g}$ 和 $4.02 \sim 17.84 \mu\text{mol/g}$, TP 主要由 IP 组成, 分别占 TP 的 64.4% 和 65.9%, OP 占的比例较小。两个入海河口区表层沉积物 IP 中 Fe-P 均所占比重最大, 各形态磷的含量顺序为: Fe-P > De-P > Ca-P > Ex-P。

(2) 茅岭江入海河口区表层沉积物 Ex-P、Fe-P、De-P、OP 的分布特征相似, 高值区均出现在入海河口附近, Ca-P 分布较复杂, 总体分布不均匀。钦江入海河口区表层沉积物中不同形态 P 均呈现出由河口向外海方向先降后升再降的分布特征。河流输入、沉积物粒度和沉积环境是影响茅尾海入海河口区表层沉积物不同形态 P 含量及分布的主要因素。

(3) 茅岭江和钦江入海河口区表层沉积物中潜在的 BAP 含量分别为 $2.95 \sim 22.52 \mu\text{mol/g}$ 和 $2.67 \sim 13.83 \mu\text{mol/g}$, 平均占 TP 的 73.9% 和 68.8%, 占沉积磷库中的绝大部分, 具有较强的释磷潜力。

参考文献:

- [1] YANG B, KANG Z J, LU D L, et al. Spatial variations in the abundance and chemical speciation of phosphorus across the river-sea interface in the Northern Beibu Gulf[J]. *Water*, 2018, 10(8): 1103.
- [2] PAYTAN A, MCLAUGHLIN K. The oceanic phosphorus cycle[J]. *Chemical Reviews*, 2007, 107(2): 563-576.
- [3] 金晓丹, 吴昊, 陈志明, 等. 长江河口水库沉积物磷形态、吸附和释放特性[J]. *环境科学*, 2015, 36(2): 448-456.
- [4] BRANOM J R, SARKAR D. Phosphorus bioavailability in sediments of a sludge-disposal lake[J]. *Environmental Geosciences*, 2004, 11(1): 42-52.
- [5] 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.
- [6] YANG B, LAN R Z, LU D L, et al. Phosphorus biogeochemical cycling in intertidal surface sediments from the Maowei Sea in the northern Beibu Gulf[J]. *Regional Studies in Marine Science*, 2019, 28: 100624.
- [7] 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.
- [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] 徐程, 杨斌, 朱雪菁, 等. 大风江口海域沉积物酸可挥发性硫化物、重金属分布及风险评价[J]. *环境科学研究*, 2020, 33(6): 1530-1538.
- [10] 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.
- [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] GRAHAM M C, EAVES M A, FARMER J G, et al. A study of carbon and nitrogen stable isotope and elemental ratios as potential indicators of source and fate of organic matter in sediments of the Forth Estuary, Scotland[J]. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 2001, 52(3): 375-380.
- [13] 刘绿叶, 高效江, 陈卓敏, 等. 长江口潮滩沉积物中磷的分布和形态特征[J]. *复旦学报: 自然科学版*, 2005, 44(6): 1033-1036.
- [14] 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.
- [15] 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.
- [16] XIA B, HAN Q, CHEN B J, et al. Influence of shellfish biodeposition on coastal sedimentary organic matter: A case study from Sanggou Bay, China[J]. *Continental Shelf Research*, 2019, 172: 12-21.
- [17] 侯立军, 陆健健, 刘敏, 等. 长江口沙洲表层沉积物磷的赋存形态及生物有效性[J]. *环境科学学报*, 2006, 26(3): 488-494.
- [18] 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.
- [19] 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.
- [20] 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.