

胶州湾沉积物中氮与磷的来源 及其生物地球化学特征*

李学刚 宋金明¹⁾ 李 宁 袁华茂 高学鲁¹⁾

(中国科学院海洋研究所海洋生态与环境科学重点实验室 青岛 266071)

¹⁾(中国科学院海洋研究所海洋生态与环境科学重点实验室 青岛 266071;
中国科学院研究生院 北京 100039)

提要 通过对比分析和相关分析对沉积物中氮、磷含量、OC:TN、TN:TP进行了研究,探讨了胶州湾沉积物中氮、磷的来源及其生物地球化学特征。研究表明,胶州湾表层沉积物中总氮、总磷的变化趋势一致,即从湾内到湾外含量依次降低,其中总氮依次为0.41、0.25、0.20mg/g,总磷的含量依次为0.29、0.24、0.22mg/g。在整个柱状样中总氮、总磷平均含量的变化也和表层基本一致,有机氮在大部分层次占总氮的50%—70%,无机磷所占总磷的比例一般大于60%。根据沉积物OC:TN比、氮、磷的垂直分布可以判断湾内和湾口沉积物中的氮主要是陆源的,海洋自生的氮分别占28.9%和13.1%,湾外的氮主要是自生的,海洋自生的氮占62.1%。与氮相比,磷主要是陆源的,但在湾外海洋自生磷的比例明显高于湾内。悬浮颗粒物的组成也证明了湾内沉积物中氮、磷主要是陆源的。沉积物中OC:TN值的垂直变化也反映了近年来胶州湾物质来源的变化特征,即河流来沙急剧减少,沿岸倾倒垃圾不断增多,后者已经取代前者成为胶州湾主要的沉积物来源。另外,沉积物中TN和TN:TP的垂直变化也和近年来胶州湾水体中营养盐含量的变化相一致。胶州湾不同地区氮、磷的沉积通量相差很大,湾口的沉积通量最大,而湾外的沉积通量最小;在表层沉积物中,氮的矿化速率高于磷,有机磷的矿化速率大于无机磷,但有机氮的矿化速率并不一定大于无机氮。OC、pH、Eh、Es等环境因素影响氮、磷的矿化,但在不同海区影响程度并不相同。

关键词 氮,磷,生物地球化学特征,沉积物,胶州湾

中图分类号 P731

近海沉积物作为海洋水体中N、P的源与汇,既可接收来自于水体沉降、颗粒物的运输带来的氮、磷,也可在适当的条件下将氮、磷释放进入水体参与再循环,即当水体中可供吸收利用的氮、磷较少时,在特定的环境条件下,沉积物中的氮、磷可以从沉积物中释放出来,满足海洋生物生长需要,沉积物起着源的作用;相反,当水体中营养物质比较丰富,海洋生物可供吸收利用的营养元素

比较多,海洋生物快速生长发育以及大量繁殖,富含有机质的生物排泄物和死亡残体也非常丰富,在水动力作用下,不断迁移沉降,从而使沉积物中有机质的含量也相对丰富,沉积物则成为氮、磷的汇(Berelson, 2001; Brunnegard *et al.*, 2004; Kim *et al.*, 2004; 宋金明, 1997; 吕晓霞等, 2005a, b)。因此,沉积物中的氮、磷在海洋生态系统中起着关键的作用,对其研究已得到国内外学者的广泛关注,

* 中国科学院创新工程重要方向性项目, KZCX3-SW-214号; 青岛市科技将才专项计划项目, 04-3-JJ-03号; 中国科学院“百人计划”项目, 科人2003-202号和中国科学院创新重大项目, KZCX1-SW-04-08号。李学刚, 博士, Lixuegang1969@yahoo.com

1) 通讯作者, E-mail: jmsong@ms.qdio.ac.cn

收稿日期: 2005-04-22, 收修改稿日期: 2005-06-30

并取得了丰硕的成果(孙云明等, 2001; Friedricha *et al.*, 2002; Kriest, 2002; Laursen *et al.*, 2002; Farias, 2003; L *et al.*, 2004)。氮、磷在沉积物中分为有机态和无机态, 它们即能被浮游植物利用, 也可被浮游动物和微生物利用。有机态和无机态氮、磷在沉积物中的分布特征明显不同, 一般情况下, 在沉积物的表层, 无机氮、磷的含量都随着深度的增加而加大, 在次表层则趋于稳定或变化较小, 而有机氮、磷的垂直分布正好相反, 并且随着深度的增加, 这种对应的分布更趋明显, 主要是因为微生物大多生存在沉积物的表层, 表层中有机态的氮、磷含量会随着深度的加深而减小, 在次表层以下, 由于沉积作用和微生物数量的减少等因素, 有机态的氮、磷往往保持稳定或变化不大。氮、磷的这种含量和分布特征包含着许多环境和地球化学信息, 因此研究沉积物中有机态和无机态的含量, 对了解氮、磷的再循环具有重要意义。

胶州湾是一个半封闭的海湾, 近年来随着青岛市工、农业的巨大发展, 有越来越多的氮、磷随工、农业废水、废料排入湾内, 致使胶州湾发生一定程度的富营养化, 导致赤潮频繁发生, 给养殖业带来巨大损失。沉积物作为水体中氮、磷的最终归宿, 必然对此有所响应。本文作者在研究胶州湾沉积物中氮、磷来源特征的基础上, 探讨了沉积物中氮、磷的矿化速度及其影响因素, 这对了解胶州湾氮、磷的水平及其物质循环具有重要的意义。

1 取样与分析

1.1 样品的采集

2003年9月乘“金星二号”调查船, 用重力活塞式取样器在胶州湾采集柱状沉积物样品, 取样站位见图1。B3站位于湾的中心区域, 水深约6m, 表层沉积物为黄灰色沙质泥, 柱长约94cm; D4站位于湾的南端, 距湾口较近, 水深约21m, 表层沉积物为灰黑色软泥, 柱长约108cm; D7站位于湾外, 水深约17m, 表层沉积物主要为黄灰色泥质粉沙, 柱长约82cm。样品取得后立即以2cm间隔分层, 然后插入玻璃电极、铂电极、Ag-AgS膜电极和饱和甘汞电极, 分别测得沉积物的pH、氧化还原电位(Eh)和硫电位(Es), 然后将样品放入塑料袋中, 密封后带回实验室。

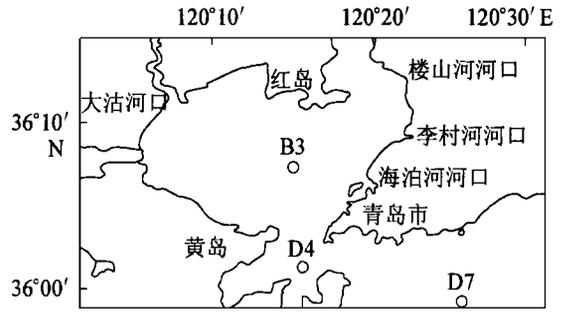


图1 取样站位

Fig.1 Sampling stations

1.2 样品的测定

总氮(TN)、总磷(TP)的测定 准确称取0.1000g沉积物于50ml比色管中, 加入25ml氧化剂溶液($\text{NaOH}:\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8 = 0.15\text{mol/L} : 0.15\text{mol/L}$), 在124℃加热1h, 自然冷却后分取上清液, 分别用磺胺-盐酸萘乙二胺光度法测定N, 用磷钼蓝光度法测定磷(宋金明, 1997)。

无机氮(IN)、无机磷(IP)的测定 准确称取0.1000g沉积物于100ml塑料离心管中, 加入25ml盐酸, 震荡2h后离心。先分取5ml上清液直接测定无机磷, 再分取5ml上清液于50ml比色管中, 加入2ml氧化剂, 然后于120—124℃加热1h, 冷却后分取部分溶液测定无机N(宋金明, 1997)。

有机氮(ON)、有机磷(OP)的测定 总氮和无机氮之差为有机氮, 总磷和无机磷之差为有机磷。

有机碳(OC)的测定 准确称取0.5g 40℃烘干的自然粒度下的沉积物样品于300ml具塞锥形瓶中, 准确加入10ml 1.000mol/L的 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, 摇匀后加入20ml浓 H_2SO_4 , 再摇匀, 加盖放置30min, 然后用蒸馏水稀至150ml左右, 加入10ml 85%的 H_3PO_4 、0.2g NaF和10滴二苯胺指示剂, 摇匀后用0.5000N的硫酸亚铁铵标准溶液滴至亮绿色为终点, 最后计算有机碳含量(Gaudette *et al.*, 1974)。

2 结果与讨论

2.1 沉积物中氮、磷的分布特征

胶州湾沉积物中氮、磷分布的规律性比较明显(表1、图2)。从水平分布看, 在表层沉积物中总氮、总磷的分布趋势是湾内大于湾口, 湾口大于湾外。无机氮在湾口含量最高, 约占总氮的76%, 在湾内和湾外的含量较低, 分别占总氮的20%和35%。有机氮在湾内含量最高, 约占总氮

的80%；而湾口最低，仅占总氮的24%。无机磷的分布趋势和总磷一致，从湾内到湾外含量不断降低，其占总磷的含量也从59%降到50%；有机磷含量在湾内外差别不大。就整个柱状样来说，其平均含量的变化和表层基本一致，但也有一些差别，其中总氮、总磷的分布特征和表层一致，有机氮、有机磷也表现为从湾内到湾外含量不断

降低，但无机氮在湾内外的含量相差不大，无机磷的含量在湾内和湾口较为接近，明显大于湾外。平均来说，有机氮约占总氮的50%—70%，有机磷所占总磷的比例平均不到40%，从湾内到湾外有机氮所占总氮的比例和有机磷所占总磷的比例均不断减少。无机磷占总磷的比例超过60%。

表1 胶州湾沉积物中 OC、N、P 的含量特征

Tab.1 The contents of OC, N, P in Jiaozhou Bay sediments

站 位	项 目	OC (%)	TN (mg/g)	IN (mg/g)	ON (mg/g)	TP (mg/g)	IP (mg/g)	OP (mg/g)
B3	表层(0—2cm)	0.44	0.41	0.08	0.33	0.29	0.17	0.12
	最小值	0.07	0.16	0.06	0.04	0.18	0.14	0.04
	最大值	0.56	0.48	0.18	0.38	0.34	0.21	0.16
	平均值	0.41	0.31	0.10	0.21	0.27	0.16	0.11
D4	表层(0—2cm)	0.36	0.25	0.19	0.06	0.24	0.12	0.12
	最小值	0.26	0.14	0.04	0.02	0.22	0.12	0.05
	最大值	0.49	0.32	0.25	0.28	0.29	0.19	0.12
	平均值	0.37	0.22	0.10	0.12	0.25	0.16	0.09
D7	表层(0—2cm)	0.14	0.2	0.07	0.13	0.22	0.11	0.11
	最小值	0.08	0.13	0.05	0.02	0.12	0.08	0.01
	最大值	0.32	0.29	0.13	0.21	0.23	0.16	0.15
	平均值	0.15	0.19	0.10	0.10	0.17	0.11	0.06

从垂直分布看，总氮的分布趋势也比较明显，其含量从表层到底层不断减少；而总磷的分布在湾内外相差较大，其中湾内的B3站在0—22cm间随深度增加含量不断降低，22—58cm间其含量不断增加，58cm以下又不断减少；湾口的D4站总磷的含量随深度有增加的趋势，但增加量不大；湾外的D7站的垂直分布和湾内的B3站相似，只是因两个地区的沉积速率不同，含量发生明显变化的深度不同而已。

有机氮在上层0—22cm的范围内变化较大，但总趋势是不断减小，在22cm以下，有机氮含量在波动中趋于稳定，其中在D7站底层含量最低。有机磷的变化趋势和有机氮相似，其中B3站在0—25cm内不断减小，在25—60cm段不断增加，60cm以后又随深度不断减小，并趋于稳定；D4站在0—12cm深度内不断减小，向下变化趋于稳定，D7站在0—14cm的范围内变化趋势是不断减小，向下虽有波动，但趋于稳定。

无机氮的分布和有机氮的分布基本相反，其中B3站在0—14cm范围内不断增加，向下在14—60cm深度有较大波动，但总趋势是趋于稳定，60cm以下变化较小，D4站在0—25cm范围内的总变化趋势是不断增加，但其间波动较大，25cm以下趋于稳定。D7站在0—30cm范围内含量变化比较复杂，但总体趋势是不断增加，在40cm以下变化相对较小。无机磷的垂直变化规律不如无机氮明显，其中B3站和D4站的垂直分布总趋势是从表层向下不断增加，但D4站在上层增加的比较显著，40cm以下增加较小，B3站在0—30cm间变化不大，30cm以后稍有增加；D7站的无机磷垂直变化不显著。沉积物中氮、磷的这种分布特征是由其来源和沉积后发生的矿化作用所决定。

在海洋沉积物研究中，碳、氮比的大小常被用来作为判断有机物的来源是海生还是陆生的标准。海洋沉积物中自生有机质的最终来源是浮游植物，浮游植物的碳、氮、磷的比为C:N:P=

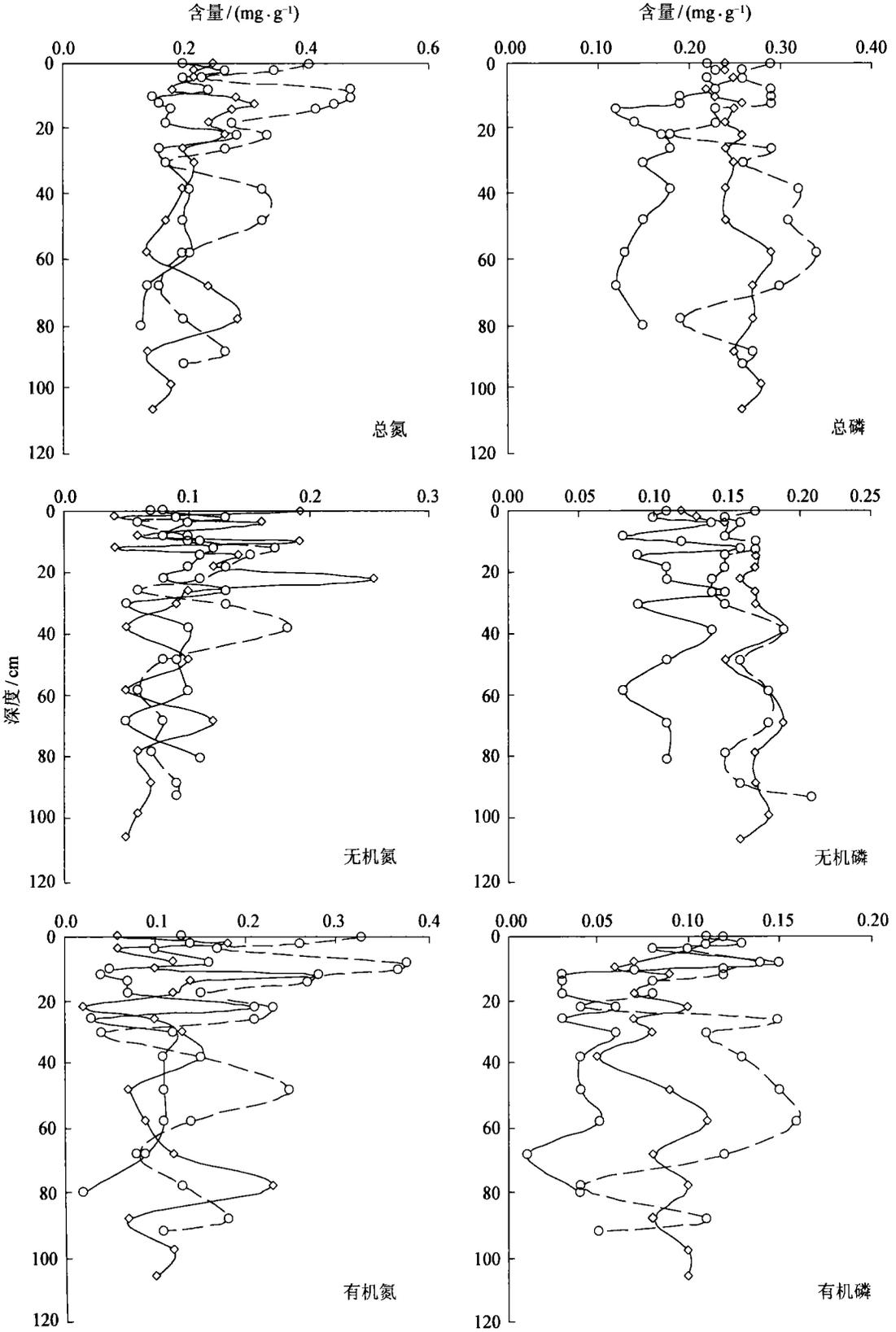


图2 胶州湾沉积物中 N、P 的垂直分布

Fig. 2 Vertical profiles of N, P in Jiaozhou Bay sediments

—◇—D4 站; --□--B3 站; —○—D7 站

106:16, 称为 Redfield 比, 其中碳、氮比约为 6.6, 而陆源有机物的碳、氮比一般较高, 可达 20 以上。沉积物中陆源有机质所占的比例越高, 碳、氮比就越大。Milliman 等(1984)采用碳、氮比研究了冬季长江口区有机物的来源, 标准是碳、氮比大于 12 的划为陆源有机物, 碳、氮比小于 8 的划为海源有机物, 结果发现冬季长江口区颗粒有机物主要是陆源的。后来蔡德陵(1992)采用稳定性同位素法(^{13}C)与碳、氮比两种方法对长江口区的颗粒有机物分别进行了判断, 两种方法结论一致, 这就进一步确定了碳、氮比判断颗粒有机物来源的可靠性。

胶州湾沉积物中的有机质也不外乎陆源和自生两种来源。陆源有机质主要是胶州湾沿岸工农业生产过程中产生, 并由周边河流带入; 自生有机质主要是胶州湾初级生产力的产物。根据钱君龙等(1997)的计算公式可粗略估算陆源和自生的有机质各占多少, 进而估计氮、磷的来源。钱君龙等(1997)曾提出一种利用 TOC: TN 值定量估算总有机碳中水生有机碳(C_a)、氮(N_a)和陆源有机碳(C_l)、氮(N_l)的方法, 依此方法, 并假设水生和陆源有机质的 C: N 值分别为 5 和 20(作为零级近似)(贾国东等, 2002), 则上述参数存在: $\text{TOC} = C_l + C_a$; $\text{TN} = N_l + N_a$; $C_a: N_a = 5$; $C_l: N_l = 20$ 关系。其中 TOC、TON 为测量值, 解由上述关系式组成的方程组可得水生有机碳和陆源有机碳的计算公式: $C_a = (20\text{TN} - \text{TOC})/3$; $C_l = 4(\text{TOC} - 5\text{TN})/3$ 。胶州湾沉积物中的 OC: TN 值在 4.7~35.8 之间(图 3), 湾内 OC: TN 值明显大于湾外, 这是因为由胶州湾周围的河流带入沉积物中陆源物质绝大部分沉积于湾内, 很少能到达湾外, 使湾外沉积物中的有机质以海洋自生为主, OC: TN 值较小。位于湾内的 B3 站和位于湾口的 D4 站的 OC: TN 值有一些差别的原因可能与它们的位置有关。湾口区域的面积较小, 且有辛安河将黄岛地区的工农业废水排入其中。另外, 来往于湾口附近港口的大量船只也可能带入较多的有机质, 因而造成湾口的外来有机质所占比重稍大, OC: TN 值较湾内稍大。根据计算, B3 站陆源物质占 71.1%, 自生的占 28.9%; D4 站陆源物质占 86.9%, 自生的占 13.1%; D7 站陆源物质占 37.9%, 自生的占 62.1%。

以上讨论说明, 胶州湾湾内和湾口沉积物中的氮主要是陆源的, 而湾外沉积物中的氮则以海洋自生的为主。如果沉积物中的氮、磷有相同的来源, 两者应当有良好的相关关系, 反之, 如果两者的相

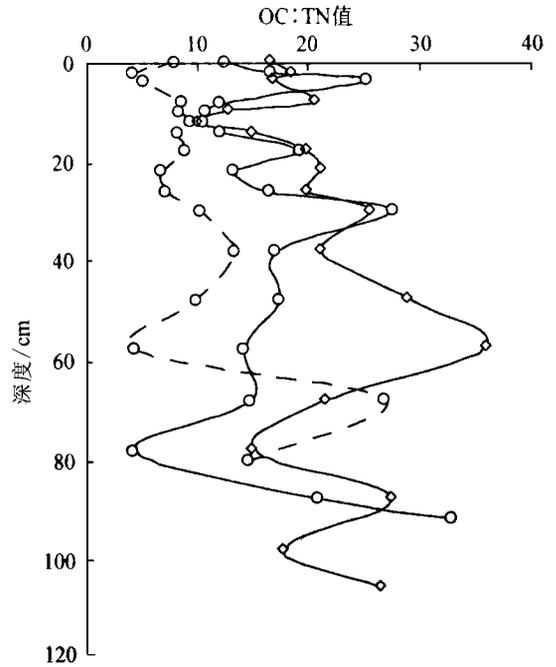


图 3 胶州湾沉积物中 OC: TN 值垂直变化

Fig. 3 Vertical distributions of OC: TN in Jiaozhou Bay sediment
—◇—D4 站; --○--D7 站; —○—B3 站

关性较差, 就说明它们具有不同的来源。从表 2 可以看出, 湾内和湾口各种形式的氮、磷之间的相关性较差, 表明两者的来源不同, 而湾外沉积物中有机氮和有机磷具有较好的相关性, 表明两者有相似的来源。与氮相比, 湾内沉积物中的磷主要是陆源的, 湾外沉积物中的磷则有相对较多的海洋自生来源。同时沉积物中 TN: TP 值远远小于 Redfield 比(图 4), 也说明胶州湾沉积物中的磷主要是陆源的。从有机氮、有机磷和无机氮、无机磷的相关关系看, 两者呈负相关或不相关, 表明两者有不同的来源; 但在湾外有机氮、有机磷具有较好的相关性, 表明湾外的有机磷主要是海洋自生的, 进而可以初步判断胶州湾的无机氮、无机磷主要是陆源的。

沉积物是上覆水体中的颗粒物沉降而来, 因此水体中颗粒物的组成也可在一定程度上说明其来源。杨世伦等(2003)对胶州湾悬浮体的研究表明, 胶州湾悬浮体中矿物组分平均含量为 13%, 非矿物组分含量平均为 87%, 其中植屑含量平均占总颗粒数的 32%, 钙质生物(贝壳、放射虫、超微化石等)占 18%, 硅质生物(硅藻、放射虫等)占 7%, 垃圾性杂质(塑料、纸屑等)占 30%。可以看出由胶州湾生物(钙质生物和硅质生物)形成的颗粒只占 25%, 这也证明了湾内沉积物中海洋自生的氮、磷只占很少的一部分, 大部分是陆源的。

表 2 不同站位沉积物中氮、磷的相关系数 ($P < 0.05$)

Tab. 2 Correlation coefficients ($P < 0.05$) of N and P in sediments of different stations

站位	组分	TN	IN	ON	TP	IP
B3	IN	0.42				
	ON	0.94	0.08			
	TP	0.08	-0.05	0.11		
	IP	-0.19	0.09	-0.24	0.50	
	OP	0.19	-0.10	0.25	0.90	0.07
D4	IN	0.43				
	ON	0.46	-0.61			
	TP	-0.10	-0.21	0.12		
	IP	-0.03	-0.24	0.21	0.46	
	OP	-0.06	0.05	-0.10	0.50	-0.55
D7	IN	0.03				
	ON	0.88	-0.45			
	TP	0.44	0.22	0.29		
	IP	-0.29	0.41	-0.45	0.25	
	OP	0.60	-0.03	0.55	0.81	-0.36

胶州湾沉积物中 OC: TN 值的垂直变化也在一定程度上反映了近年来物质来源的变化特征。胶州湾自 50 年代以来, 因大兴水利, 河流来沙急剧减少, 而青岛地区人口激增, 工业、农业、养殖业飞速发展, 因而导致沿岸倾倒垃圾不断增长, 目前每年排入胶州湾的固体垃圾和污水中的悬浮颗粒物的量已超过河流来沙, 成为胶州湾主要的沉积物来源, 使沉积物中 OC: TN 比不断降低。沉积物中的 OC: TN 值随深度不断增加就是对物质来源变化的真实反映。

另外, 沉积物中 TN、TP 和 TN: TP 的垂直变化也和近年来胶州湾水体中营养盐含量的变化相一致。根据沈志良(2002)的研究, 由于陆源输入的物质增多, 在 1962—1963 年、1983—1986 年和 1991—1998 年, 胶州湾水体中 DIN 的含量分别为 $(2.2 \pm 0.6) \mu\text{mol/L}$ 、 $(8.7 \pm 3.9) \mu\text{mol/L}$ 、 $(10.8 \pm 3.4) \mu\text{mol/L}$, DIN: PO₄-P 摩尔比分别为 15.9、26.5、37.8, 表现为不断增加的趋势。与此对应, 沉积物中 TN 含量和 TN: TP 值也表现为从下到上不断增加的趋势(图 2、图 4)。虽然水体中氮、磷的含量增加了许多, 但胶州湾浮游植物的种类和数量并没有增加, 反而有所减少(钱树本等, 1983; 刘东艳等, 2002), 表明生物成因的氮、磷不会增加。这也从另一个侧面说明, 胶州湾沉积物中的氮、磷也主要来自于陆源输入。

2.2 沉积物中氮、磷的埋藏与矿化

通常情况下, 水体中氮、磷通过生物吸收(初级生产)和化学迁移(吸附和矿物沉降)等过程进入颗粒物, 虽然这些颗粒物在下降过程中会不断发生分解, 如在南海珊瑚礁区大约有 90% 的颗粒物在下降过程中分解, 但总有一部分氮、磷随颗粒物沉降到海底并进入沉积物, 氮、磷在沉积物中的埋藏主要与沉积速率有关, 根据沉积速率可以计算氮、磷的埋藏通量(宋金明, 2004)。本次研究中作者测定了 B3 站和 D4 站的沉积速率, D7 站的沉积速率采用李凤业等(2003)的测定结果。据此计算了胶州湾不同地区氮、磷的埋藏通量(表 3), 可以看出胶州湾的不同地区氮、磷的沉积通量相差很大, 湾口的沉积通量最大而湾外的沉积通量最小。在同一海区, 有机态氮、磷和无机态氮、磷因其含量差异而导致沉积通量也有较大差异, 如湾内的 B3 站。

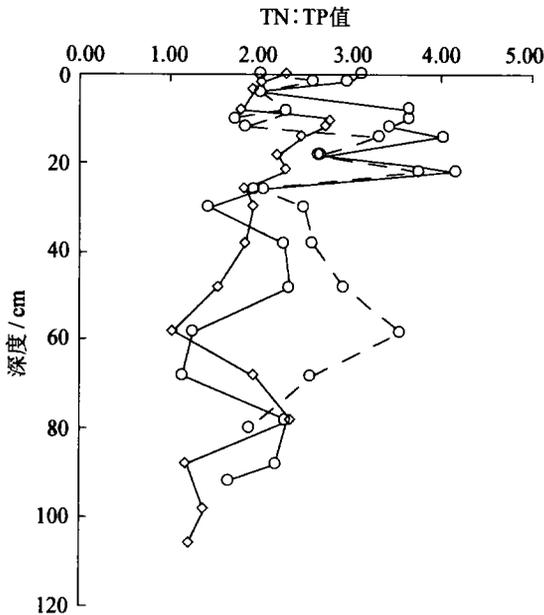


图 4 胶州湾沉积物中 TN TP 值的垂直变化

Fig. 4 Vertical distributions of TN TP in Jiaozhou Bay sediment
—◇—D4 站; —□—D7 站; —○—B3 站

表 3 胶州湾表层沉积物中氮、磷的埋藏通量[$\text{mg}/(\text{cm}^2 \cdot \text{a})$]

Tab. 3 Burial flux [$\text{mg}/(\text{cm}^2 \cdot \text{a})$] of N and P in surface sediments of Jiaozhou Bay

站位	TN	IN	ON	TP	IP	OP
B3	1.08	0.35	0.72	0.94	0.56	0.37
D4	1.47	0.68	0.79	1.68	1.09	0.58
D7	0.28	0.14	0.15	0.26	0.17	0.09

氮、磷进入沉积物后会发发生不同程度的矿化,有机态氮、磷和无机态氮、磷发生相互转化,并有可能向水体释放出氮、磷。另外矿化程度可极大地改变沉积物中氮、磷的分布(Daessle *et al.*, 2004; Bechmanna *et al.*, 2005)。一般情况下,沉积物的表层是矿化最剧烈的地方,其间物质浓度的垂直变化可在一定程度上反映其早期成岩作用速率,但该深度受沉积速率的影响较大,在沉积速率大的

海区,该层就厚一些,在沉积速率小的地区,该层就薄一些(宋金明, 2004)。如果把沉积物表层浓度梯度进行数学平均,获得的数值乘以沉积速率可得矿化速率(表 4)。

表 4 中正值表示沉积物中的氮、磷向水体释放,负值表示氮、磷向沉积物迁移。从中可以看出:(1)在湾内的 B3 站沉积物中的氮、磷向水体释放,表明胶州湾沉积物氮、磷是海水氮、磷的重要来源;与之相反,湾外的 D7 站,水体中的氮、磷向沉积物迁移。(2)氮的矿化速率高于磷,表明胶州湾沉积物中氮的矿化比磷剧烈。(3)有机磷的矿化速率大于无机磷,但有机氮的矿化速率并不一定大于无机氮,甚至远小于无机氮(D7 站),表明无机氮在氮的迁移转化过程中的作用不可忽视。值得注意的是 D4 和 D7 站的有机氮和 D7 站的有机磷的矿化速率为负值,除了与物质来源有关外,还与沉积物中的微生物活动有关。

表 4 胶州湾表层沉积物中氮、磷的矿化速率

Tab. 4 Diagenetic rate of N and P in surface sediments of Jiaozhou Bay

站位	沉积速率 (cm/a)	TN $\mu\text{mol}/(\text{g} \cdot \text{a})$	IN $\mu\text{mol}/(\text{g} \cdot \text{a})$	ON $\mu\text{mol}/(\text{g} \cdot \text{a})$	TP $\mu\text{mol}/(\text{g} \cdot \text{a})$	IP $\mu\text{mol}/(\text{g} \cdot \text{a})$	OP $\mu\text{mol}/(\text{g} \cdot \text{a})$
B3	0.85	1.8	0.2	1.6	0.14	0.05	0.09
D4	1.63	0.23	1.5	-0.70	0.11	-0.16	0.26
D7	0.45	-0.56	-0.48	-0.08	-0.04	0.04	-0.07

氮、磷的矿化受多种因素的影响,如 OC、pH、Eh、Es 等。研究表明,这些因素在不同海区对氮、磷矿化的影响程度并不相同。表 5 是湾内 B3 站沉积物中环境因子与氮、磷的相关关系,可以看出在 B3 站 pH、Es 与有机氮、有机磷呈负相关关系,与无机氮、磷呈正相关关系,表明在酸性条件下有利于有机氮,特别是有机磷的矿化,而 S^{2-} 的存在将严重影响有机氮的矿化;有机碳与氮、磷呈正相关关系,表明有机碳含量的增高将促进氮、磷的矿化,且对氮的影响大于磷;Eh 对氮、磷的矿化影响不大。

表 5 B3 站沉积物环境因子与氮、磷的关系($P < 0.05$)

Tab. 5 Correlation coefficients($P < 0.05$) between environmental factors and N, P in sediments of B3 station

项目	TN	IN	ON	TP	IP	OP
pH	0.02	0.30	-0.10	-0.32	0.29	-0.51
Es	-0.57	0.01	-0.63	0.02	0.26	-0.11
Eh	-0.10	0.15	-0.16	0.12	-0.03	0.16
有机碳 (%)	0.43	0.29	0.37	0.16	0.12	0.12

3 结论

通过对胶州湾 3 个典型站位柱状沉积物中氮、磷的研究, 对胶州湾沉积物中氮、磷的来源及其地球化学特征进行了探讨, 获得的主要结论是: (1) 胶州湾表层沉积物中总氮的含量在湾内、湾口和湾外依次为 0.41、0.25、0.20 mg/g, 总磷的含量从湾内到湾外依次为 0.29、0.24、0.22 mg/g; 无机氮在湾口含量最高, 在湾内和湾外的含量较低; 有机氮在湾内含量最高, 而湾口最低; 无机磷的分布趋势和总磷一致, 从湾内到湾外含量不断降低, 有机磷含量在湾内外差别不大。在整个柱状样中总氮、总磷平均含量的变化也和表层基本一致。平均来说, 有机氮约占总氮的 50%—70%, 无机磷所占总磷的比例一般大于 60%。氮、磷的垂直分布相对比较复杂, 但其分布反映了氮、磷的来源。(2) 根据沉积物中 OC: TN 比, 湾内和湾口沉积物中的氮主要是陆源的, 海洋自生的氮分别占 28.9% 和 13.1%, 湾外的氮主要是自生的, 海洋自生的氮占 62.1%, 与氮相比, 磷主要是陆源的, 但在湾外海洋自生磷的比例明显高于湾内。悬浮颗粒物的组成证明对湾内沉积物中氮、磷来源的判断是正确的。胶州湾沉积物中 OC: TN 值的垂直变化也反映了近年来物质来源的变化特征, 即河流来沙急剧减少, 沿岸倾倒垃圾不断增多, 后者已经取代前者成为胶州湾主要的沉积物来源。另外, 沉积物中 TN 和 TN: TP 的垂直变化也和近年来胶州湾水体中营养盐含量的变化相一致。(3) 胶州湾的不同地区氮、磷的沉积通量相差很大, 湾口的沉积通量最大而湾外的沉积通量最小; 氮的矿化速率高于磷, 有机磷的矿化速率大于无机磷, 但有机氮的矿化速率并不一定大于无机氮。OC、pH、Eh、Es 等环境因素影响氮、磷的矿化, 但在不同海区影响程度并不相同。

参 考 文 献

孙云明, 宋金明, 2001. 海洋沉积物—海水界面附近氮、磷、硅的生物地球化学. 地质论评, 47(5): 527—534 [Sun Y M, Song J M, 2001. N, P and Si biogeochemistry near marine sediment seawater interface. Geological Review, 47(5): 527—534]

刘东艳, 孙 军, 唐优才等, 2002. 胶州湾北部海域浮游植物研究——种类组成和数量变化. 青岛海洋大学学报, 32(1): 67—72 [Liu D Y, Sun J, Tang Y C *et al*, 2002. Study on the phytoplankton in the northern Jiaozhou

Bay species composition and abundance. Journal of Ocean University of Qingdao, 32(1): 67—72]

吕晓霞, 宋金明, 李学刚等, 2005a. 北黄海沉积物中氮的地球化学特征及其早期成岩作用. 地质学报, 79(1): 114—123 [L X X, Song J M, Li X G *et al*, 2005. Geochemical characteristics and early diagenesis of nitrogen in the northern Yellow Sea sediments. Acta Geologica Sinica, 79(1): 114—123]

吕晓霞, 宋金明, 袁华茂等, 2005b. 南黄海表层沉积物中氮的分布特征及其在生物地球化学循环中的功能. 地质论评, 51(2): 212—218 [L X X, Song J M, Yuan H M *et al*, 2005. Distribution characteristics of nitrogen in the Southern Yellow Sea surface sediments and nitrogen functions in biogeochemical cycling. Geological Review, 51(2): 212—218]

宋金明, 1997. 中国近海沉积物—海水界面化学. 北京: 海洋出版社, 1—222

宋金明, 2004. 中国近海生物地球化学. 济南: 山东科学技术出版社, 1—591

李凤业, 宋金明, 李学刚等, 2003. 胶州湾现代沉积速率和沉积通量研究. 海洋地质与第四纪地质, 23(4): 29—33 [Li F Y, Song J M, Li X G *et al*, 2003. Modern sedimentation rate and flux in the Jiaozhou Bay. Marine Geology & Quaternary Geology, 23(4): 29—33]

杨世伦, 孟 翊, 张 经等, 2003. 胶州湾悬浮体特性及其对水动力和排污的响应. 科学通报, 48(23): 2493—2498 [Yang S L, Meng Y, Zhang J *et al*, 2003. The characteristics of suspended matter and its response to hydrology and waste drainage in Jiaozhou Bay. Chinese Science Bulletin, 48(23): 2493—2498]

沈志良, 2002. 胶州湾营养盐结构的长期变化及其对生态环境的影响. 海洋与湖沼, 33(3): 322—330 [Shen Z L, 2002. Long-term changes in nutrient structure and its influence on ecology and environment in Jiaozhou Bay. Oceanologia et Limnologia Sinica, 33(3): 322—330]

贾国东, 彭平安, 傅家谟, 2002. 珠江口近百年来富营养化加剧的沉积记录. 第四纪研究, 22(2): 158—165 [Jia G D, Peng P A, Fu J M, 2002. Sedimentation records of accelerated eutrophication for the last 100 years at the Pearl River estuary. Quaternary Sciences, 22(2): 158—165]

钱君龙, 王苏民, 薛 滨等, 1997. 湖泊研究中一种定量估算陆源有机碳的方法. 科学通报, 42(15): 1655—1657 [Qian J L, Wang S M, Xue B *et al*, 1997. A method of quantitative estimating terrestrial organic carbon in lake sedimentation research. Chinese Science Bulletin, 42(15): 1655—1657]

钱树本, 王筱庆, 陈国蔚, 1983. 胶州湾的浮游藻类. 山东海洋学院学报, 13(1): 39—56 [Qian S B, Wang X Q,

- Chen G W, 1983. Pelagic algae in Jiaozhou Bay. *Journal of Shandong Ocean University*, 13(1): 39—56]
- 蔡德陵, Tan F C, Edmond J M, 1992. 长江口区有机碳同位素地球化学. *地球化学*, 3: 305—311 [Cai D L, Tan F C, Edmond J M, 1992. Organic carbon isotope geochemistry of Changjiang(Yangtze River) estuary. *Geochimica*, 3: 305—311]
- Berelson W M, 2001. The flux of particulate organic carbon into the ocean interior: a comparison of four U. S. JGOFS regional studies. *Oceanography*, 14(4): 59—67
- Bechmanna M E, Bergeb D, Eggestada H O *et al*, 2005. Phosphorus transfer from agricultural areas and its impact on the eutrophication of lakes—two long-term integrated studies from Norway. *Journal of Hydrology*, 304: 238—250
- Brunnegard J, Grandel S, Stahl H *et al*, 2004. Nitrogen cycling in deep-sea sediments of the Porcupine Abyssal Plain, NE Atlantic. *Progress in Oceanography*, 63: 159—181
- Daessle L W, Camache-Ibar V F, Carriquiry J D *et al*, 2004. The geochemistry and sources of metals and phosphorus in the recent sediments from the northern Gulf of California. *Continental Shelf Research*, 24: 2093—2106
- Farias L, 2003. Remineralization and accumulation of organic carbon and nitrogen in marine sediments of eutrophic bays: the case of the Bay of Concepcion, Chile. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 57: 829—841
- Friedricha J, Dinkela F C, Friedla G *et al*, 2002. Benthic nutrient cycling and diagenetic pathways in the north-western Black Sea. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 54: 369—383
- Gaudette H E, Flight W R, Toner L *et al*, 1974. An inexpensive titration method for the determination of organic carbon in recent sediment. *Journal of Sedimentary Petrology*, 44(1): 249—253
- Kim L H, Choi E, Gil K I *et al*, 2004. Phosphorus release rates from sediments and pollutant characteristics in Han River, Seoul, Korea. *Science of the Total Environment*, 321: 115—125
- Kriest I, 2002. Different parameterizations of marine snow in a 1D-model and their influence on representation of marine snow, nitrogen budget and sedimentation. *Deep-Sea Research I*, 49: 2133—2162
- Laursen A E, Seitzinger S P, 2002. The role of denitrification in nitrogen removal and carbon mineralization in Mid-Atlantic Bight sediments. *Continental Shelf Research*, 22: 1397—1416
- L X X, Song J M, Li X G *et al*, 2004. Characteristics of Nitrogen Forms in the Southern Yellow Sea Surface Sediments. *Acta Oceanologica Sinica*, 23(3), 473—482
- Milliman J D, Xie Q C, Yang Z S, 1984. Transfer of particulate organic carbon and nitrogen from the Yangtze River to the ocean. *American J Sci*, 284: 824—834

SOURCE AND BIOGEOCHEMICAL CHARACTERISTICS OF NITROGEN AND PHOSPHORUS IN JIAOZHOU BAY SEDIMENTS

LI Xue-Gang, SONG Jia-Ming, LI Ning, YUAN Hua-Mao, GAO Xue-Lu

(*Institute of Oceanology, Chinese Academy of Science, Qingdao, 266071*)

(*Institute of Oceanology, Chinese Academy of Science, Qingdao, 266071;*

Graduate School, Chinese Academy of Science, Beijing, 100039)

Abstract Nitrogen and phosphorus in sediment play an important role in marine ecosystem, so many studies focused on it. The source and biogeochemical characteristics of nitrogen and phosphorus were discussed using the field data on content and vertical distribution of TN, TP, ON, OP, IN, IP, OC:TN, TN:TP in sediments obtained from the Jiaozhou Bay. The results obtained imply both the total nitrogen and the total phosphorus in surface layer of sediment decrease when moving from the inner bay to the outer bay. The concentration of total nitrogen in surface layer sediment was 0.41, 0.25, 0.20 mg/g, and of total phosphorus is 0.29, 0.24, 0.22 mg/g in inner bay, bay mouth and outer bay respectively. In general, organic nitrogen occupy 50%—70% of total nitrogen and inorganic phosphorus account for more than 60% of total phosphorus. The vertical distributions of N and P are more completed than horizontal distribution. The ratio of TOC:TN can be used to deduce the source of organic matter in sediment. According to the ratios of TOC:TN, organic matter from terrene account for 71.1% in station B3, 86.9% in station D4, 37.9% in station D7, respectively. So Nitrogen accumulated in sediment of the inner bay and the bay mouth mainly come from terrene by vertical distribution of N, P and OC:TN, and the portion of autogenetic N is 28.9% and 13.1%, respectively. However, in the outer bay N is mainly of autogenetic constituting 62.1% of total nitrogen. In contrast to N, phosphorus mainly contributes from terrene; however the percentage of autogenetic P in the outer bay is remarkably higher than that in the inner bay. The data on suspended particle confirms that N and P in sediment of the inner bay are also mainly originated from terrene. The vertical variation of the OC:TN ratio in sediment of the Jiaozhou Bay reflects the change of materials source over recent years. The sand input from rivers has decreased sharply, however the garbage input from Qingdao and surrounding regions has permanently increased. Thus, currently the garbage input substituting sand input, is the main source of sedimentation. The vertical distribution of TN, TP contents and TN:TP ratio are in accordance with the increased trend of nutrient content in seawater of the Jiaozhou Bay. The sedimentation fluxes vary spatially. The sedimentation flux is the highest in the bay mouth and the lowest in the outer bay. In same region, the sedimentation flux is obvious difference between organic nitrogen, organic phosphorus and inorganic nitrogen, inorganic phosphorus in same region because of their different content. Nitrogen and phosphorus in inner bay release from sediment to sea water according to diagenetic rate, which indicate that N and P in sediment is an important source of N and P in sea water in inner Bay. However, N and P in sea water may transport to sediment in outer bay. Diagenetic rate of N is higher than that of P, whereas diagenetic rate of organic phosphorus is higher than that for inorganic phosphorus. However, the diagenetic rate of organic nitrogen was found to be not always higher than that of inorganic nitrogen, and the diagenetic rate of inorganic nitrogen was far higher than that of organic carbon sometimes, which indicated that inorganic nitrogen play a neglected role in the movement of nitrogen. OC, pH, Eh, Es can affect diagenetic rate; however their influence is different in various environment.

Key words Nitrogen, Phosphorus, Biogeochemical characteristics, Sediment, Jiaozhou Bay