

学校编码：10384
学号：22420101151327

密级_____

廈門大學

硕士学位论文

九龙江河口及厦门湾表层沉积物中各形态
磷的分布特征

**Distribution and composition of Phosphorus in the
sediments of Jiulongjiang Estuary and Xiamen Harbor**

叶夏嫣

指导教师姓名：王宪 教授
专业名称：海洋化学
论文提交日期：2013年5月
论文答辩时间：2013年6月

2013年5月

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

（ ） 1. 经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，
于 年 月 日解密，解密后适用上述授权。

（ ） 2. 不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

年 月 日

目录

摘要.....	I
Abstract.....	III
第一章 绪论.....	1
1.1 沉积物中磷的来源.....	1
1.1.1 河流输入.....	1
1.1.3 人为活动.....	2
1.1.4 沉积物与水界面物质交换.....	2
1.2 沉积物中磷的赋存形态及转化.....	3
1.3 沉积物中各形态磷的连续提取研究现状.....	4
1.3.1 溶解无机磷的测定.....	4
1.3.2 总的可溶磷和溶解有机磷的测定.....	5
1.3.3 沉积物连续萃取法.....	5
1.4 本研究的目的是和内容.....	6
参考文献.....	7
第二章 实验材料与方法.....	15
2.1 仪器和试剂.....	15
2.1.1 仪器.....	15
2.1.2 试剂.....	15
2.1.3 试剂配制.....	15
2.2 沉积物样品的采集及预处理.....	18
2.3 分析方法.....	18
2.3.1 单步萃取法.....	18
2.3.2 连续萃取法.....	20
2.3.3 可溶性活性磷和总溶解磷的测定.....	22
2.3.4 铁结合态磷的测定.....	24
2.3.5 总有机碳和总有机氮的测定.....	26
2.4 本文连续萃取法与其他连续萃取法的比较.....	26

参考文献.....	27
第三章 九龙江河口和厦门湾各形态磷分布.....	30
3.1 研究区域概况.....	30
3.2 单步萃取法结果.....	32
3.3 连续萃取法结果.....	35
3.3.1 各形态磷的含量.....	35
3.3.2 各形态磷的水平分布.....	45
3.3.3 连续萃取法与单步提取法结果比对.....	50
3.4 小结.....	52
参考文献.....	52
第四章 九龙江河口与厦门湾表层沉积物各形态磷生物地球化学行为.....	54
4.1 外源输入对河口沉积物中磷的组成和稳定性的影响.....	54
4.2 颗粒无机磷和颗粒有机磷在河口混合区的地球化学行为.....	55
4.3 颗粒磷潜在的生物可利用性.....	57
4.4 九龙江河口沉积物的迁移沉降与沉积物粒径.....	57
4.5 小结.....	58
参考文献.....	58
第五章 结语.....	61
5.1 主要结论.....	61
5.2 主要创新点.....	62
5.3 研究的不足.....	62
5.4 研究的展望.....	63
研究生期间主要工作总结.....	64
致谢.....	65

Contents

Abstract in Chinese.....	I
Abstract in English.....	III
Chapter 1 Introduction.....	1
1.1 Phosphorus Sources in Sediment.....	1
1.1.1 River Inputs.....	1
1.1.3 Anthropogenic Sources.....	2
1.1.4 Sediment-Water Interactions.....	2
1.2 Phosphorus Forms and Transformations in Sediment.....	3
1.3 Sequential Extraction Method in Sediment.....	4
1.3.1 Dissolved Inorganic Phosphorus.....	4
1.3.2 Total Dissolved Phosphorus and Dissolved Organic Phosphorus.....	5
1.3.3 Sequential Extraction Method.....	5
1.4 Research Purpose and Content.....	6
Reference.....	7
Chapter 2 Materials and Methods.....	15
2.1 Equipment and Reagents.....	15
2.1.1 Equipment.....	15
2.1.2 Reagents.....	15
2.1.3 Deployment of Reagents.....	15
2.2 Sample Collection and Pre-experiment.....	17
2.3 Methods of Measurement.....	18
2.3.1 One Step Extraction Method.....	18
2.3.2 Sequential Extraction Method.....	19
2.3.3 Measurement of Soluble Reactive Phosphorus and Total Dissolved Phosphorus.....	22
2.3.4 Measurement of Iron-bound Phosphorus.....	24
2.3.5 Measurement of Total Carbon and Total Nitrogen.....	26
2.4 Comparison between Sequential Extraction and One-step Extraction Method...	26

Reference.....	26
Chapter 3 Distribution of Phosphorus in the Sediments of Jiulongjiang Estuary and Xiamen Harbor.....	30
3.1 Study Site.....	30
3.2 Results of One-step Extraction Method.....	32
3.3 Results of Sequential Extraction Method.....	35
3.3.1 Concentration of Phosphorus in Different Forms.....	35
3.3.2 Contribution of Phosphorus in Different Forms.....	44
3.3.3 Comparison between Sequential Extraction Method Results and One-step Extraction Method Results.....	49
3.4 Conclusion.....	51
Reference.....	51
Chapter 4 Biogeochemical Behavior of Surface Sediments from Jiulongjiang Estuary and Xiamen Harbor.....	53
4.1 Effect Caused by Exogenous Input.....	53
4.2 PIP and POP's Geochemical Behavior in Estuary.....	54
4.3 Potential Bioavailability of Particulate Phosphorus.....	56
4.4 Sediment Transportation and Particle Size.....	56
4.5 Conclusion.....	57
Reference.....	57
Chapter 5 Conclusion.....	60
5.1 Major Conclusion.....	60
5.2 Innovation Point.....	61
5.3 Deficiency.....	61
5.4 Research Outlook.....	62
Working Summarization.....	63
Acknowledgment.....	64

摘要

磷作为限制海洋初级生产力的关键因素,在河口和沿岸地区起到十分重要的作用。为了更好的了解九龙江河口和厦门湾表层沉积物中磷的循环以及潜在的生物可利用性,在九龙江河口和厦门湾分别采取表层沉积物,首次运用连续萃取法从该地区沉积物样品中分别萃取出弱结合态磷、铁结合态磷、自生态磷、碎屑磷和有机磷。同时将连续萃取法的结果与单步萃取法进行比较。通过以上工作,取得结果如下:

1、连续萃取法结果显示九龙江河口和厦门湾表层沉积物总颗粒磷含量的变化范围为 8.14~21.94 $\mu\text{mol/g}$, 颗粒无机磷含量的变化范围为 5.84~16.66 $\mu\text{mol/g}$, 颗粒有机磷含量的变化范围为 2.99~7.18 $\mu\text{mol/g}$ 。

2、弱结合态磷、铁结合态磷、自生态磷和碎屑磷组成的颗粒无机磷占总颗粒磷的 76%。其中弱结合态磷、自生态磷和碎屑磷占到总颗粒磷的 2%~11%。铁结合态磷最高可占到总颗粒磷的 59%。有机磷则最高可占总磷的 24%。

3、总体看来,磷的分布规律为由河口区向外海逐步递减,弱结合磷浓度普遍较低,靠近厦门岛附近的碎屑磷浓度普遍比靠近漳州的碎屑磷高。

4、将单步萃取法和连续萃取法结果进行比对,两种测定方法结果差异性不是很明显。

5、九龙江河口和厦门湾水体和表层沉积物中的磷主要受陆源输入的控制;另外地下水也为该地区带来了丰富的营养盐输入。

6、在调查期间沉积物中 POC: POP 的范围为 17~28,远远小于 Redfield 常数 106,从侧面说明水体中的颗粒沉降物的沉降与再矿化速度并不高。盐度对沉积物中 PIP、POP 浓度的影响,也与本文所得到的结果基本符合。

7、作为生物可利用磷的铁结合态磷、有机磷、弱结合态磷的含量分别为 2.03~13 $\mu\text{mol/g}$, 2.22~5 $\mu\text{mol/g}$, 0.19~1.30 $\mu\text{mol/g}$, 占总磷的 34%~59%, 21%~26%, 2%~11%, 这说明该地区潜在的生物可利用磷在生物可利用磷中所占的比例较高,是生物必需磷的一个重要来源和储库。

8、九龙江河口和厦门湾主要以黏土质粉砂为主,TPP 的分布基本符合颗粒粒径分布的规律,即从西向东逐渐减小,同时海门岛周围的颗粒物粒径可能是造

成附近 S-2 站位 TPP 含量比其余邻近站位低的原因之一。

关键词：沉积物;磷形态;连续萃取;生物地球化学;九龙江河口;厦门湾

Abstract

Phosphorus(P) is a key factor that limits the primary production in the ocean. It also plays a crucial role in estuary and coastal zone. To better understand P cycle and potential bioavailability in Jiulongjiang Estuary and Xiamen Harbor, here we collected surface sediments then first using sequential extraction method (SEDEX) to get Loosely-bound P, Iron-bound P, Authigenic P, Detrital P and Organic P in this site. Comparison between one-step extraction method and sequential extraction method is also carried out in this thesis. The main results are as follows:

1. SEDEX results indicate that the total particulate Phosphorus (TPP) of surface sediment from Jiulongjiang Estuary and Xiamen Harbor ranges from 8.14 to 21.94 $\mu\text{mol/g}$, total inorganic phosphorus (PIP) ranges from 5.84 to 16.66 $\mu\text{mol/g}$, total organic phosphorus (POP) ranges from 2.99 to 7.18 $\mu\text{mol/g}$.

2. TPP concentration is dominated by the PIP (loosely-bound P +oxide-bound P +authigenic P+detrital P) pool, which comprises up to 76%. Of the PIP pool, loosely-bound P, authigenic P and detrital P each accounted for 2%-11% of the TPP flux. In contrast, oxide-P was by far the largest component, comprising up to 59%. POP averaged 24% of the TPP flux.

3. Overall P concentration decreases from the inside estuary to outside. In general, loosely bound-P is low in the whole area. POP is high in all stations except C-4. When it comes to detrital P, stations near Xiamen Island have higher concentration.

4. There is no significant difference between one-step extraction and sequential extraction method by F test at the $P=0.05$ probability level.

5. Phosphorus in surface sediment of Jiulongjiang Estuary and Xiamen Harbor is mostly controlled by the terrigenous input, the underground water input also bring rich nutrition to this study site.

6. The molar ratios of POC to POP in sediment ranges from 17 to 28:1, which is much lower than typical Redfield ratio of 106:1. This suggests that there has not preferential remineralization of POP within the water column. As reported in former

study, P concentration has a simple monotonic decrease with increasing salinity. Though here we collect samples from Middle and high salinity region, we can still find this trend from the SEDEX results.

7. Iron-bound P, Organic P and Loosely-bound P are regarded as potential bioavailable P. They range from 2.03~13 $\mu\text{mol/g}$, 2.22~5 $\mu\text{mol/g}$, 0.19~1.30 $\mu\text{mol/g}$, which account to 34%~59%, 21%~26%, 2%~11% of TPP flux. This suggests that our study site has rich bioavailable P.

8. Grain size parameter also affects TPP's concentration. Clayey silt is the domination of sediment in this area. The smaller size of the grain will contain the higher concentration of the TPP. Our TPP results prove this rule.

Key Words: Sediment, Phosphorus forms, Sequential extraction method, Biogeochemistry, Jiulongjiang Estuary, Xiamen Harbor

第一章 绪论

河口和沿岸在许多元素的生物地球化学循环中起到十分重要的作用^[1]。这些区域处于大陆架和开阔大洋的交界面,往往有富含各种营养盐的河流和地下水输入。加上这些区域内高的生物生产力和较浅的水深,使得区域内的有机物沉积特别突出。有研究指出,全球海洋大概有 40%的碳沉积在河口、沿岸^[2]。但是由于物理动力、生物活动以及人类活动的影响,关于元素在河口、沿岸系统是如何进行生物转化仍没有一个明确的答案。

磷被认为在大时间尺度上限制海洋初级生产力的关键因素^[3,4]。在海洋磷循环中,大约 70%的磷则通过河口和沿岸输出^[5]。同时,大量的研究也表明,河口和沿岸是海洋磷的一个重要的汇,有相当大数量的磷在这一区域沉降^[6-9]。而河口和沿岸表层水中的磷并没有被储存到底部沉积物中,而是在水体和表层沉积物之间进行再循环过程。了解这一再循环的过程有许多重要的意义,包括了解海洋在全球气候变化中的作用。

在河口磷的沉降过程中,又有大量的磷会发生形态的改变^[10,11],因此河口沉积物中的固态的磷的形成被认为是复杂生物地球化学过程的结果。另外,限制海洋中初级生产力只决定于某些特定形态的磷^[12-17],河口作为海洋中磷的重要输出源,和碳、氮、氧一样,关于河口和沿岸沉积物中磷的形态研究以及生物可利用性的探讨是十分必要的。

1.1 沉积物中磷的来源

1.1.1 河流输入

河流输入是海洋中磷最主要的来源^[18-20],其向海洋输送的包括颗粒态的磷和溶解态的磷^[21]。颗粒态的磷又包含着颗粒无机磷(PIP)和颗粒有机磷(POP)。每年大约有平均 $27\sim 49 \times 10^{10}$ mol/year 的 PIP 和 2.9×10^{10} mol/year 的 POP。Compton 还估算出每年通过河流输入海洋的溶解无机磷(DIP)为 $0.8\sim 1.5 \times 10^{10}$ mol/year,溶解有机磷为 0.6×10^{10} mol/year^[22]。河流中的磷大多是与一些颗粒无机物质一起输入海洋,比如磷灰石、矿物质和铁镁氧化物。这些输入的颗粒物质

并没有直接成为海洋生物区所能利用的磷源，而是在河口、海岸区迅速的沉降下来^[23]。相比之下，粘土颗粒物中的铁和铝氧化物表面能吸附淡水中的磷，随着颗粒物被运输到河口以及海洋，随着盐度的增大，这些颗粒物就会将被吸附的磷释放到水体中。据估计，这些吸附在粘土颗粒物中的磷是直接通过河流输入到海洋中磷的 2~5 倍^[24,25]。DOP 则部分因为絮凝、水解和再循环在河口区沉降^[26]。据估计，大约 10~30%的河流输入磷最终具有活性（即被生物所利用），这些活性的磷又有 1/4 沉降在河口和海岸。另外 70%~90%不具有活性的磷则沉降在大陆架和从海洋磷循环中去除。也有研究一部分磷会释放到沉积物的孔隙水中，再接着沉降到底层水中最终又对海洋的磷循环带来极大的影响^[27]。

1.1.2 大气沉降

大气沉降是海洋中磷的另一个重要来源，每年大约有 3.2×10^{10} mol/year^[28, 29]。而且离海岸越远，这部分输入则越重要^[30]。大气沉降的磷以有机和无机的形态几乎以同比例出现^[31-33]，无机磷常常在气溶胶里与铁的氧化物结合或者与钙、镁、铝、铁结合，比较难溶^[34]。有机磷的成分还很难被认识。大气沉降的磷随着时间和空间的不同，变化较大。在地中海和大西洋达到 $0.1 \sim 0.3 \mu\text{mol}/\text{m}^2 \cdot \text{day}$ ，在太平洋达到 $0.08 \sim 0.4 \mu\text{mol}/\text{m}^2 \cdot \text{day}$ ^[35]。

1.1.3 人为活动

比起其他元素，磷更突出地限制了农作物的生长。每年都有大量的磷肥以及其他人类活动（排污、土地风化、牲畜蓄养以及其他工业）带来的磷排入河流、地下水以及河口，最终排入海洋。研究表明，每年由人类活动输入的磷通量约为 0.1×10^{10} mol/year，但是这部分磷中哪一部分能被生物所利用并不清楚^[36, 37]。

1.1.4 沉积物与水界面物质交换

海洋沉积物中的磷主要通过沉积物和海水界面的分子扩散作用进行物质的交换和转移。在盐度梯度较大的区域，淡、咸水的剧烈混合使得不同相之间的相互作用也十分剧烈，沉积物中的磷与水体中的磷交换十分活跃^[38]。这些相互作用包括磷的解吸与吸附、沉降与再悬浮、沉淀与溶解等。其中溶解氧、温度、pH、盐度、生物扰动等因素都会影响沉积物和水界面之间磷的相互作用。

(1) 溶解氧：研究表明，在好氧情况下会抑制沉积物中磷向水体释放，反

之，厌氧情况下会促进沉积物中磷的释放^[39]。主要体现在铁结合态磷上。铁结合态磷作为沉积物向水体释放磷的主要形态，在厌氧的情况下铁结合态磷表面的氢氧化铁容易转化成可溶的氢氧化亚铁，从而溶解释放。

- (2) 温度：温度升高，微生物的活动增强，沉积物中的有机磷转化成无机磷则向水体中释放，同时微生物的活动也消耗了水体中的溶解氧，使得水环境呈现厌氧的状态，进一步使得三价铁转化成可溶的二价铁，使吸附在铁氧化物上的磷向水体释放。
- (3) pH：磷与沉积物的吸附和离子交换作用受到水体中 pH 的影响。研究表明，其呈现 U 型变化，即当酸性环境下，随着 pH 的升高，释放量变小，当 pH 到 7~8 时，释放量最小，在碱性环境下，随着 pH 的变大，释放量又继续变大^[40,41]。具体说就是在低 pH 值时，沉积物中的钙结合态磷会随着 pH 值的增高，向着解吸的方向进行，从而促使磷的释放；在高 pH 值时，由于氢氧根离子与铁结合态、铝结合态磷的磷酸根离子具有交换作用，磷酸根离子会被释放出来。
- (4) 盐度：磷会随着盐度的变化发生一系列的解析释放和重新结合过程，同时盐度的变化，吸附量也发生变化。在低盐度区（0-5），盐度的增加，沉积物对磷的吸附量增加，就导致这一区域沉降颗粒物和沉积物中磷含量相比其他区域的磷含量高，而这一区域水体中的磷含量则相应减小。随着盐度的继续增大，吸附量则呈现稍微下降的趋势。^[42-44]
- (5) 生物扰动：作为水深较浅的河口和海岸区域，生物扰动和风浪、船只扰动一起构成了影响沉积物-水界面反应重要的物理因素，可显著促进沉积物中磷的释放。

除此之外，沉积物的粒径、氧化还原电位、沉积物的组成、水体与沉积物中磷的浓度差等都会影响沉积物-水界面物质的交换。

1.2 沉积物中磷的赋存形态及转化

磷基本上是以颗粒有机物质（Particulate Organic Material, POM）从表层水沉降，大部分的磷继续在水体中再循环，只有 1%的磷随着颗粒物沉降被埋葬在

深海中。海洋沉积物中的磷有三种主要形态：与有机物质结合的磷、吸附在颗粒物或者氧化物上的磷以及自生态的磷灰石^[45]。这三部分磷被认为是活性磷，很大程度上是因为这三部分磷大多来源于生物体并最终在一定程度上被生物体所利用。非活性磷则随着河流的输入，在河口和海岸沉降，并没有对海洋磷库产生较大的贡献。活性磷则基本上以 POM 的形式被传送到沉积物-水界面^[46]，一开始磷随着有机碳和铁氧化物开始埋葬在沉积物中，一旦进入沉积物，不稳定态的磷则通过沉积物中的一系列氧化还原反应转化成自生态磷^[47]。海洋沉积物中的自生态磷正是靠着这个途径成为沉积物中磷相当分量的一部分^[48,49]。有机磷则较少受到降解等作用的影响，如磷酸脂，在生物体中只占有少于 1%，在颗粒沉降物中少于 3%，但在海洋沉积物中占到总有机磷的 25%。这表明有机磷是海洋重要的磷汇。磷酸盐在不同的大洋随着深度和时间的变化，其分布规律仍需要进一步的研究^[50, 51]。

在氧化还原的沉积环境中，有机磷大部分在沉积物中矿化，其他部分则存在于孔隙水和表层吸附颗粒之间^[52]。当可溶态磷从沉积物-水界面释放到水体中，表层颗粒物则相应的释放出磷到孔隙水中。在底部沉积物中，随着环境越来越趋向于还原条件，随着三价铁被还原成二价铁，又使得磷被释放到孔隙水中^[53]。尽管存在着这些相互转化和再循环过程，磷在沉积记录中主要仍以稳定的矿物质如磷灰石形态存在^[54]。由于上述的反应，经过沉积物-水界面后，孔隙水中的溶解磷浓度急剧上升，再深层沉积物孔隙水中磷的浓度则受到沉积物缓冲能力以及沉积物-水界面扩散厚度的影响^[55]。

1.3 沉积物中各形态磷的连续提取研究现状

磷浓度的测定是研究海洋磷的组成、磷循环十分重要的内容。

1.3.1 溶解无机磷的测定

溶解无机磷主要采用磷钼蓝法测定，即通过显色反应和分光光度计的测定，计算出溶解无机磷的浓度。该方法在 1887 年由 Osmond 首次提出，几十年后才被广泛使用^[56]。但是该方法存在着一些不足。

首先钼酸铵会和其他离子，如锆、硅、砷反应。为了避免这些干扰反应，许

多改进方法被引入到测定过程中,如改变样品的酸度、寻找新的反应试剂^[57-62]。其次在样品酸化的过程中,一部分有机成分,如糖、单磷酸酯会被水解,从而造成测定的无机磷浓度高于实际浓度^[63-67]。为了解决这个问题, Tarapchak 发现不管在酸性还是非酸性条件下,溶解有机磷都会迅速的在钼酸铵溶液中水解^[68]。因此 Tabatabai 提出用柠檬酸-砷酸试剂来与样品中多余的钼酸铵反应,以降低溶解有机磷 (Dissolved Organic Phosphorus) 水解的可能,但这个方法并不是十分有效。大洋中溶解反应磷 (Soluble Reactive Phosphorus, SRP) 的检测限也是使用磷钼蓝法的一个主要问题。通常情况下,使用 10 cm 比色皿检测限为 30 nM。为了降低检测限,常使用不同溶剂提取法(如异丁醇、苯等)来降低检测限,一般能使检测限再降低 10 倍。该方法的问题在于有机提取剂的提取度很低,而且往往毒性较大^[69-72]。由 Karl 和 Tien 提出并由 Thomson 和 Karl 修改过的 MAGIC 共沉淀法也被用来测量 SRP。该方法是用氢氧化镁沉淀定量的移除溶液中磷,再氢氧化镁沉淀溶于酸中,最后用传统的磷钼蓝方法测定。使用该种方法能把检测限降低到 5 nM^[73]。

其他的方法如电化学法、色谱法、酶促进法都被用于 SRP 的测定中,但这些方法由于其灵敏度不高或不稳定性都没能得到广泛的应用^[74-76]。

1.3.2 总的可溶磷和溶解有机磷的测定

总溶解磷 (Total Dissolved Phosphorus, TDP) 的测定常采用高温灰化法,在高温灰化下样品中所有的磷均转化成无机磷,再使用传统的磷钼蓝法测定。TDP 的测定和 SRP 不同在于 DOP 中包含着一部分的非活性无机磷 (Soluble No-reactive Phosphorus, SNP) ^[77,78]。原始的高温灰化法采用高氯酸来消解样品,但由于使用高氯酸具有危险性,逐渐采用其他的手段来消解样品,如采用过硫酸铵或者紫外来氧化样品^[79-82]。这两种方法被广泛运用到 TDP 的测定。测量 TDP 还有用硫化镁与样品共同高温灰化^[83,84],这个方法一般有更高的回收率,但不适用于大量样品的处理。

有机磷的量则由总磷和溶解无机磷之差间接获得。

1.3.3 沉积物连续萃取法

根据不同提取剂对特定结合相磷提取的选择性,选取合适的提取剂,将不同

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

廈門大學博碩士論文摘要庫