

# 珠江口柱状沉积物中磷的分布特征 及其环境意义

岳维忠, 黄小平

(中国科学院南海海洋研究所热带海洋环境动力学重点实验室, 广东 广州 510301)

**摘要:**对珠江口柱状沉积物中磷的形态、含量及垂向分布特征进行了研究。结果表明,总磷含量的变化范围为  $78.20\text{--}581.67\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ , 平均为  $366.37\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ , 垂直分布具有由底层向表层逐渐增加的趋势, 峰值多出现在表层或表层以下约  $10\text{cm}$  处。有机磷含量最大为  $234.62\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ , 最小为  $25.23\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ , 平均为  $109.43\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ , 其垂直分布与总磷的变化趋势相似, 峰值大多出现在表层  $5\text{--}10\text{cm}$  处。铁、铝结合态磷含量较高, 变化范围为  $11.70\text{--}140.70\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ , 平均为  $55.31\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ , 垂直分布有随深度降低的趋势, 但变化不太明显。总磷和有机磷以及铁、铝结合态磷的沉积过程有明显的同步效应, 且总磷和有机磷的同步性比与铁、铝结合态磷的同步性更高。各柱样总磷和有机磷的沉积同步相关指数相近, 而和铁、铝结合态磷相差很大, 在一定程度上反映了各柱样接受的陆源污染情况不同。

**关键词:**磷; 沉积物; 珠江口

**中图分类号:** P735.4

**文献标识码:** A

磷是海洋生物重要的限制性营养元素之一。海洋初级生产力以及整个海洋系统中碳的循环, 取决于磷的输入输出平衡, 即通过河流和降雨向海洋输入磷的过程和通过沉降作用储存于沉积物过程之间的动态平衡。水体中磷含量的变化及其循环必然影响着海洋生态系统的平衡。在考虑磷对海洋生态系统的重要性时, 除了需要分析研究水体中的磷及其行为之外, 对磷的沉积地球化学行为也应引起足够的重视。在一些富营养化河口, 有关沉积物在平衡营养盐含量中发挥的作用, 在世界各地都有所报道<sup>[1]</sup>。通过对沉积物中磷的分布和变化规律的研究, 可以探讨某些沉积矿产的形成和沉积环境问题。为了研究磷在珠江三角洲地区的时空分布特征、迁移转化规律及可能的来源, 通过对采自珠江河口的柱状沉积物中各种形态磷的测定, 讨论磷在沉积物中的垂直分布特征, 以便再现该区域磷的沉积历史记录。

珠江口是珠江进入南海的入海口, 也是南海北部陆源污染物的主要接纳水体。珠江口上游周边地区为珠江三角洲经济发达区, 生活污水及工业废水排放量都较高。珠江口沉积物具有巨大的有机物贮量, 其中悬浮颗粒物中的有机质和胶体微粒的沉降是珠江口沉积物的主要来源。沉积物的主要类型为细粉砂质黏土、黏土质细砂及少量粗中砂<sup>[2]</sup>。由于河口具有特殊的地理位置和水文条件, 有着比海洋更为剧烈的物理化学和生物作用,

**收稿日期:** 2003-10-31; **修订日期:** 2004-03-29

**基金项目:** 中国科学院知识创新工程项目(KSCX2-SW-102); 广东省重大科技项目(A200099F01, A3050301); 国家重点基础研究发展规划项目(2001CB409707)

**作者简介:** 岳维忠(1975—), 男, 山西省阳泉市人, 硕士, 从事海洋环境科学研究。E-mail: wzyue@scsio.ac.cn

由此出现的吸附、絮凝和沉淀将导致化学物质在该区的大量沉积,因而研究珠江口沉积物的化学成分及微量元素的分布规律,可以了解该区化学元素的迁移、沉积机制和区域环境污染状况。

## 1 样品采集与分析

### 1.1 采样

2000年6月在珠江口海域布设了4个柱状沉积物采样点(图1)。用4管无扰动箱式

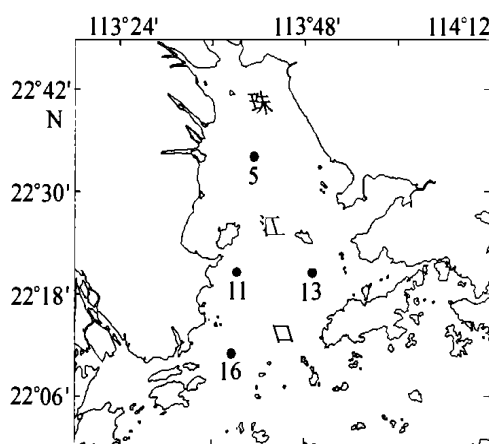


图1 珠江口沉积物采样站位分布图

Fig. 1 Sediment sampling sites in Zhujiang River Estuary

采样器采集沉积物样品,采样器的采样管直径为10cm,长度为60cm,取样长度视底部沉积物特性而异。样品采集后立即进行分割,分割间隔为2cm,并迅速存放于 $-5\sim-10^{\circ}\text{C}$ 的冰箱中待后分析用。分析前将样品在自然条件下风干,用玛瑙研钵研成粉末,用四分法取样,过80目尼龙筛并储藏于干燥器中备提取用。

### 1.2 样品提取与分析

各种形态磷的提取采用化学分步提取法<sup>[3]</sup>进行,具体步骤如图2。用磷钼蓝法测定经分离提取的样液中各种磷酸盐的浓度,其中有机磷浓度为总磷和无机磷浓度之差。测定仪器为722S型分光光度计,测定误差均小于 $\pm 5\%$ 。

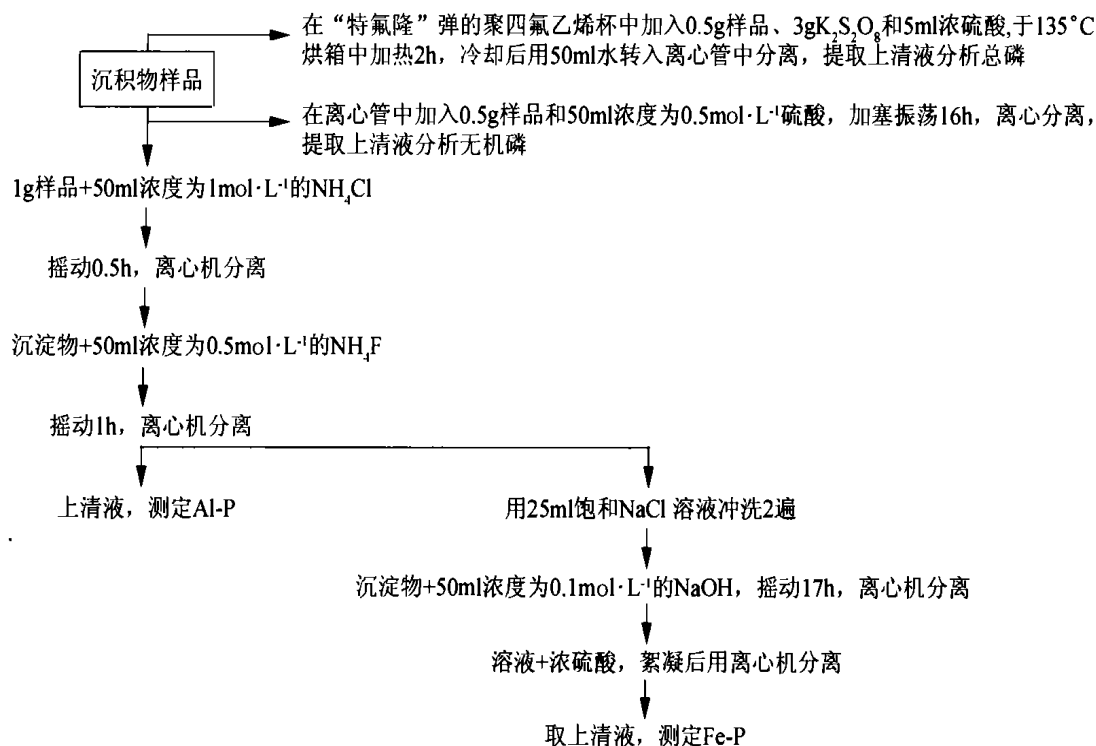


图2 沉积物样品中各形态磷的提取方法

Fig. 2 Chemical extraction procedure for phosphorus in sediments

## 2 结果与讨论

### 2.1 总磷的分布特征

珠江口柱状沉积物中各种形态磷的含量和垂直分布情况比较复杂,各柱样变化特征不尽相同。总磷含量的变化范围为  $78.20\text{--}581.67\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ,平均为  $366.37\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ,垂直分布具有由底层向表层逐渐增加的趋势(图3),峰值多出现在表层或表层以下约10cm处。各柱状沉积物的垂直分布情况各异。13号柱样含量最高,平均达  $424.54\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ,变化范围为  $191.52\text{--}581.35\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。通常情况下,沉积物颗粒越细,吸附能力越强,氮、磷等营养盐的含量越高<sup>[3]</sup>。由珠江口沉积分区<sup>[4]</sup>可知,13号柱样沉积物多为粉砂质淤泥,所以磷的含量较其它站高;同时,13号柱样位于深圳湾口的下侧,深圳湾周边排放的大量陆源污染物在该站沉积也是磷含量偏高的原因之一。其垂直变化可以分为3个沉积段:0—10cm段,磷的含量稳定上升,没有出现大的突变;10—30cm段,磷的含量出现2次波动,变化幅度较大;30cm以下段,磷的含量基本保持不变。这种变化特征可能和表层水文状况以及下部微生物的扰动效应相关,具体内在联系还有待进一步研究。澳门附近的16号柱样磷含量最低,平均值为  $262.51\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ,变化范围为  $78.20\text{--}340.12\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ,除了在30cm处有一突降外,整个柱样含量稳定,尤其是在表层20cm以上段磷含量稳定上升,表明该站沉积物环境质量受外界干扰较小,基本能反映磷在沉积过程中的自然变化迁移。5号柱样位于珠江口上游四大口门之间,水动力作用明显,营养盐的补充最多,总磷含量也相对较高,平均值为  $405.28\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ,从柱样底部到表层磷含量一直呈上升趋势,但上升幅度有大有小,和13号柱样类似,上部和下部变化较缓,中部10—35cm段变化幅度较大。11号柱样的变化范围为  $276.53\text{--}483.78\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ,平均为  $373.48\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ,垂直变化复杂,30cm以上段磷含量变化极不稳定,出现多次波动。

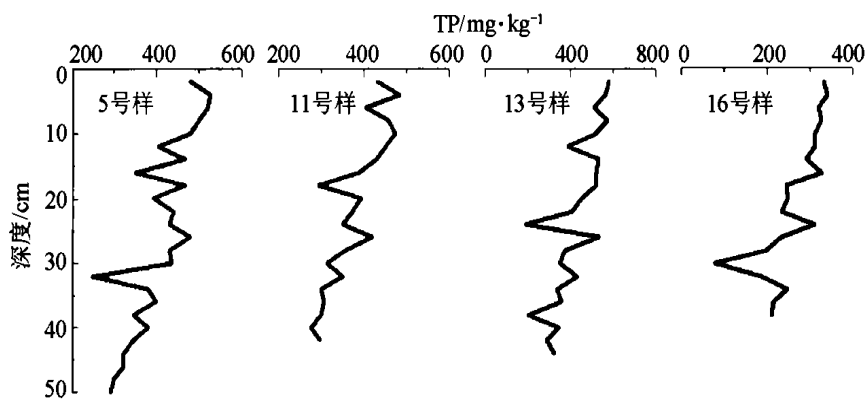


图3 珠江口沉积物中总磷垂直分布图

Fig. 3 Vertical profile of total phosphorus in core sediments from Zhujiang River Estuary

### 2.2 有机磷的分布特征

有机磷含量的最大值为  $234.62\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ,最小值为  $25.23\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ,平均值为  $109.43\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。大多数柱样的有机磷垂直分布与总磷相似,由底层向表层逐渐增加,这表明珠江口沉积物中有机磷与总磷的比值较高。有机磷的峰值大多出现在表层5—

10cm处。各柱状沉积物的垂直分布情况各具特征,含量相差也较大(图4)。13号柱样有机磷含量最高,平均达 $143.18\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ,说明该站附近水域污染较珠江口其它水域严重;其垂直变化特征比较规则,15cm以下段有机磷含量基本保持不变,只在表层15cm以上段出现轻微上升,表明近年来该水域污染状况有加剧趋势。澳门附近的16号柱样有机磷含量最低,平均值为 $59.87\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ,有机磷含量明显表现为随深度增加而下降,且变化幅度较大,在18cm和24cm处有2次明显的突降。11号柱样有机磷含量的变化范围为 $59.32\text{—}133.26\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ,平均为 $59.46\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ,垂直变化出现多次波动,说明该处受人类活动的影响明显,尤其是20cm以上含量变幅很大。5号柱样有机磷的平均含量为 $134.68\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ,总的来看上部变化较大、下部变化较小,在14cm以下段含量基本趋于稳定,这一特征与浙江近海沉积物中有机磷的垂向分布情况相似<sup>[5]</sup>。形成这种分布特征的原因,可能是在沉积物表层氧化还原界面上浮游生物的遗体被微生物分解,有机磷含量随着深度的增加而迅速降低;再往下,可能是由于沉积作用和微生物活动减少,使有机磷含量相对稳定。

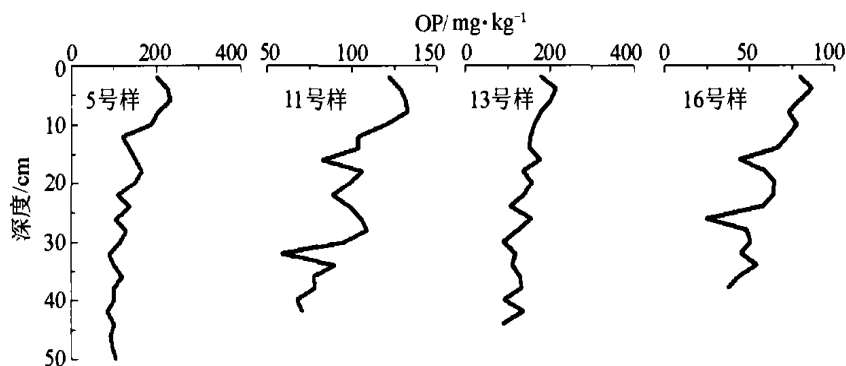


图4 珠江口沉积物中有机磷垂直分布图

Fig. 4 Vertical profile of organic phosphorus in core sediments from Zhujiang River Estuary

有机磷在沉积物中的含量受多种因素综合控制。有研究表明,高的黏土含量以及沉积速率是有机磷含量丰富的原因<sup>[6]</sup>;另外,陆源污染物的大量输入,也使沉积物中有机磷含量升高。关于有机磷的来源,一般认为由陆源排放和海洋浮游生物这两部分组成。有机磷可分成难降解有机磷和可降解有机磷,其中难降解有机磷主要来源于陆源排放物质,其含量在沉积柱样中基本保持不变;可降解有机磷主要来源于死亡的海洋浮游生物,在早期的成岩过程随着有机质的分解而释放,甚至向其它结合态磷转化。有机磷的降解是影响沉积物磷组分的一个重要过程<sup>[7]</sup>。

### 2.3 铁、铝结合态磷的分布特征

在磷的各种形态中,铁、铝结合态磷具有重要的地位。这主要是因为它们不仅是无机磷的重要组成部分,而且从它们的含量和分布可以推测污染物种类、沉积底质类型、沉积环境的氧化还原度等重要信息。现在人们已经将铁、铝结合态磷含量作为判断沉积物污染程度的依据之一。

珠江口沉积物中的铁、铝结合态磷含量较高,变化范围为 $11.70\text{—}140.70\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ,最大值出现在13号柱样4—6cm处,最小值出现在11号柱样40—42cm处,平均值为 $55.31\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。在垂直分布上,各柱样的铁、铝结合态磷含量虽然有随深度降低的趋

势,但变化不太明显(图 5)。4 个柱样的铁、铝结合态磷含量在 12cm 附近向表层均为明显上升,说明与该柱段对应的年份应该是污染排放的增长期。各个柱样中铁、铝结合态磷和总磷及有机磷分布呈现出明显的差别,在有机磷出现峰值处,铁、铝结合态磷含量往往较低,反之亦然,说明有机磷和铁、铝结合态磷之间有一定的互补性。5 号柱样和 16 号柱样铁、铝结合态磷含量变化较稳定,尤其是 10cm 以下段含量几乎保持不变。11 号和 13 号柱样含量变化较复杂,但也存在上部变化大、下部变化较小的现象。

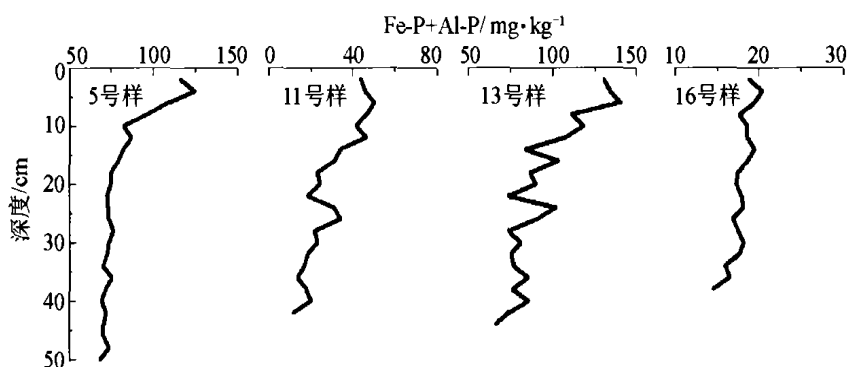


图 5 珠江口沉积物中铁、铝结合态磷垂直分布图

Fig. 5 Vertical profile of Fe-P + Al-P in core sediments from Zhujiang River Estuary

沉积物中铁结合态磷的迁移转化行为和沉积物的氧化还原电位密切相关。McManus 等<sup>[8]</sup>认为,在亚氧化环境下磷与铁的地球化学行为基本一致,即氧化还原电位降低时,三价铁离子被还原为二价铁离子,铁氧化物被溶解,同时导致被 Fe-Mn 氧化物吸附或与其结合的磷活化而进入孔隙水;当氧化还原电位较高时,二价铁离子可以氧化成三价铁离子并沉淀下来,铁结合态磷也随之沉淀。

对于近岸浅海区和大陆架的铁、铝结合态磷等无机磷的分布情况,研究者多倾向于用污染源和沉积因素来解释。许金树等<sup>[9]</sup>对台湾海峡沉积物的研究表明,铁、铝结合态磷及有机磷的高含量区集中在闽江口附近以及近岸浅海区,向外海递减,并认为是由于近岸海域污染物排放所致。

#### 2.4 各种形态磷的同步沉积研究

为了能更充分了解磷在沉积物中的垂向分布规律,认识磷在沉积物垂直方向的补充来源和相互转化是否具有同步现象,对 4 个站位所有分层沉积物样品中的总磷、有机磷以及铁、铝结合态磷含量进行了线性回归分析,结果表明,各种形态的磷之间有很好的相关性(表 1,图 6)。

表 1 沉积物各层中磷含量的相关系数

Tab. 1 Correlation coefficient of several forms of phosphorus in each sediment layer

站位	5 号样		11 号样		13 号样		16 号样	
	$R_1$	$R_2$	$R_1$	$R_2$	$R_1$	$R_2$	$R_1$	$R_2$
相关系数 $R$	0.778 1	0.657 2	0.727 2	0.859 8	0.730 3	0.578 9	0.609 4	0.492 1

注: $R_1$  为总磷和有机磷的相关系数; $R_2$  为总磷和铁、铝结合态磷的相关系数。

经分析可知,沉积物中总磷和有机磷以及铁、铝结合态磷的沉积过程有明显的同步效应,且总磷和有机磷的同步性比和铁、铝结合态磷的同步性更高(11 号柱样除外),这说明

在柱状沉积物中有机磷的含量较高,有机磷的含量分布特征几乎决定了总磷的分布特征。通过比较还发现,各柱样总磷与有机磷的同步相关系数相近,而总磷与铁、铝结合态磷的同步相关系数相差很大,在一定程度上反映了各柱样接受的陆源污染不同。

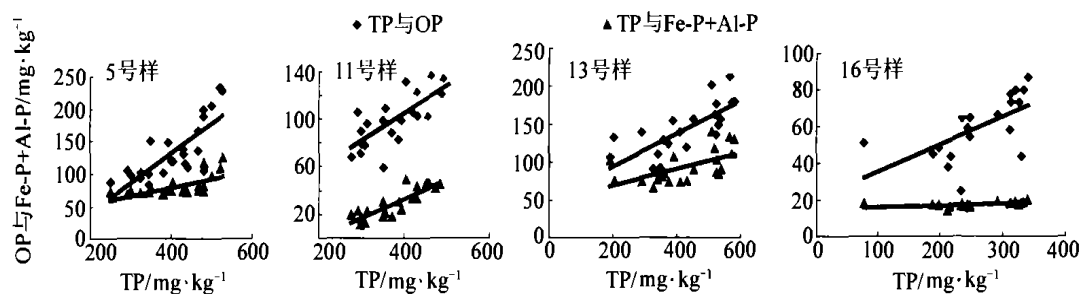


图6 各柱样总磷和其它形态磷的同步相关性

Fig. 6 Synchronization of sedimentation of total phosphorus with other forms of phosphorus

### 3 结 论

(1)珠江口柱状沉积物中的总磷、有机磷和铁、铝结合态磷的含量变化范围分别为78.20—581.67、25.23—234.62和11.70—140.70mg·kg<sup>-1</sup>,平均值分别为366.37、109.43和55.31mg·kg<sup>-1</sup>。有机磷含量的变化幅度最大,铁、铝结合态磷含量较高。

(2)总磷、有机磷和铁、铝结合态磷含量在垂直分布上都具有随深度增加而逐渐降低的趋势,其中铁、铝结合态磷含量变化不太明显。这种分布趋势说明了陆源污染有随时间加剧的趋势。总磷的峰值多出现在表层或表层以下约10cm处,而有机磷的峰值大多出现在表层5—10cm处。

(3)总磷、有机磷和铁、铝结合态磷的沉积过程有明显的同步效应,且总磷和有机磷的同步性比与铁、铝结合态磷的同步性更高。此外,各柱样总磷与有机磷的同步相关系数相近,而总磷与铁、铝结合态磷的同步相关系数相差很大,在一定程度上反映了各柱样接受的陆源污染不同。

### 参考文献:

- [1] McComb A J, Qiu S, Lukatelich R J, *et al.* Spatial and temporal heterogeneity of sediment phosphorus in the Peel-Harvey Estuarine System[J]. *Estuarine Coastal and Shelf Science*, 1998, **47**: 561—577.
- [2] 莫理景,陈树珍. 珠江口地质沉积特征[A]. 珠江口海岸带和海涂资源综合调查研究文集(四)[C]. 广州: 广东科技出版社, 1984. 89—100.
- [3] Salomons W, Gerritse R G. Some observations on the occurrence of phosphorus in recent sediments from Western Europe[J]. *The Science of the Total Environment*, 1981, **17**: 37—49.
- [4] 陈耀泰. 珠江口沉积分区[J]. 中山大学学报(自然科学版), 1995, **34**(3): 109—114.
- [5] 何清溪, 张 穗, 方正信, 等. 大亚湾沉积物中氮和磷的地球化学形态分配特征[J]. *热带海洋*, 1992, **11**(2): 38—44.
- [6] 张海生, 王成厚. 浙江近海沉积物中磷的存在形态及其分布特征[J]. *东海海洋*, 1984, **2**(4): 56—60.
- [7] Andrieux F, Amlnot A. A two-year survey of phosphorus speciation in the sediments of the Bay of Seine

- (France)[J]. *Continental Shelf Research*, 1997, 17(10): 1 229—1 245.
- [8] McManus I, Berelson W M, Coale K H, *et al.* Phosphorus regeneration in continental margin sediments[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1997, 61(14): 2 891—2 907.
- [9] 许金树,李亮歌. 台湾海峡中、北部沉积物中磷的存在形态[J]. *海洋与湖沼*, 1990, 21(1): 62—69.

## DISTRIBUTION CHARACTERISTICS OF PHOSPHORUS IN CORE SEDIMENTS FROM ZHUJIANG RIVER ESTUARY AND ITS ENVIRONMENTAL SIGNIFICANCE

YUE Wei-zhong, HUANG Xiao-ping

(LED, South China Sea Institute of Oceanology, The Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510301, China)

**Abstract:** Based on the measured concentration of phosphorus in the core sediments from the Zhujiang River Estuary, the forms of phosphorus and its depth-dependent change characteristics are discussed. The results indicate that the content of total phosphorus ranges from 78.20 to 581.67mg · kg<sup>-1</sup>, with mean content of 366.37mg · kg<sup>-1</sup>. The maximums mostly emerge at surface layer or at the depth about 10cm. There is a general tendency of upward increase for all forms of phosphorus, but this tendency is not so evident for Fe-P+Al-P. The content of organic phosphorus has a wide range from 25.23 to 234.62mg · kg<sup>-1</sup>, with mean content of 109.43mg · kg<sup>-1</sup>. Its maximums mostly emerge at the depth of 5—10cm. The content of Fe-P+Al-P is relatively high, ranging from 11.70 to 140.70mg · kg<sup>-1</sup>, with mean content of 55.31mg · kg<sup>-1</sup>. The above three forms of phosphorus have distinct visible synchronization phenomenon in their sedimentation courses, especially total phosphorus and organic phosphorus. Moreover, the large difference of synchronization indexes between total phosphorus and Fe-P+Al-P at different sites shows their different terrestrial pollution extents to some extent.

**Key words:** phosphorus; sediment; Zhujiang River Estuary