

学校编码: 10384

密级_____

学 号: 22420081151465

厦 门 大 学

硕 士 学 位 论 文

浙江近岸海域沉积物中磷的形态研究

Study on the forms of phosphorus in the sediments from the
Zhejiang offshore

安明梅

指导教师姓名: 郑爱榕 教 授

专 业 名 称: 海 洋 化 学

论文提交日期: 2011 年 5 月

论文答辩日期: 2011 年 6 月

安明梅

指导教师 郑爱榕教授

厦门大学

2011 年 7 月

厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下，独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果，均在文中以适当方式明确标明，并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范（试行）》。

另外，该学位论文为（厦门大学海洋与环境学院海洋系海洋有机）课题（组）的研究成果，在（厦门大学海洋与环境学院海洋系）实验室完成。

声明人（签名）：

年 月 日

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.....	II
第一章 文献综述.....	1
1.1 沉积物中磷与生物地球化学循环.....	1
1.2 沉积物中磷的赋存形态.....	2
1.3 影响沉积物磷的赋存形态的因素.....	3
1.4 国内外研究进展.....	5
1.5 本课题研究的意义和内容.....	6
第二章 研究区域与方法.....	8
2.1 研究区域概况.....	8
2.1.1 研究区域地理.....	8
2.1.2 研究区域的主要径流及其特征.....	10
2.1.3 研究区域的地形特征和沉积物性质.....	10
2.1.4 研究区域的水团概况.....	11
2.1.5 研究区域的潮汐、潮流和泥沙.....	12
2.2 样品采集与分析.....	14
2.3 实验设备与试剂.....	15
2.3.1 主要仪器设备.....	15
2.3.2 主要试剂.....	15
2.4 实验方法.....	15
2.4.1 沉积物总磷测定.....	15
2.4.2 沉积物各种形态磷测定.....	16
2.4.3 沉积物其他参数测定.....	18
第三章 浙江近岸海域表层沉积物中磷的形态研究.....	19
3.1 表层沉积物中各种形态磷的分析结果.....	19
3.2 表层沉积物中各种形态磷的含量和平面分布特征.....	23
3.2.1 总磷 (TP).....	23
3.2.2 无机磷 (IP).....	25

3.2.3	弱吸附态磷 (Ads-P)	26
3.2.4	铁结合态磷 (Fe-P)	27
3.2.5	自生磷灰石及钙结合态磷 (Ca-P)	28
3.2.6	碎屑磷灰石磷 (De-P)	29
3.2.7	有机磷 (OP)	29
3.3	影响沉积物中各种形态磷分布的因素	30
3.3.1	沉积环境的影响	30
3.3.2	上覆水体理化因素的影响	31
3.3.3	不同形态磷之间的影响	33
3.3.4	重金属元素的影响	33
3.4	表层沉积物中生物可利用磷	34
3.5	表层沉积物中磷的污染评价	36
3.6	小结	36
第四章 长江口柱状样沉积物中磷的形态研究		38
4.1	长江口柱状样沉积物的沉积速率	38
4.2	长江口柱状样沉积物中各种形态磷的含量及其垂直变化特征	39
4.2.1	总磷 (TP)	43
4.2.2	无机磷 (IP)	44
4.2.3	弱吸附态磷 (Ads-P)	45
4.2.4	铁结合态磷 (Fe-P)	46
4.2.5	自生磷灰石及钙结合态磷 (Ca-P)	47
4.2.6	碎屑磷灰石磷 (De-P)	48
4.2.7	有机磷 (OP)	48
4.4	长江口柱状样沉积物中有机磷的降解	49
4.5	长江口柱状样沉积物中磷污染的历史记录	51
4.6	长江口柱状样沉积物中氮磷的比值关系	52
4.7	长江口柱状样沉积物中磷的历史变化趋势	53
4.8	小结	55
第五章 浙江沿岸海域柱状沉积物中磷的形态研究		56

5.1 浙江沿岸海域的沉积速率.....	56
5.2 浙江沿岸海域柱状沉积物中各种形态磷的含量及垂直变化特征.....	58
5.2.1 总磷 (TP)	65
5.2.2 无机磷 (IP)	66
5.2.3 弱吸附态磷 (Ads-P)	66
5.2.4 铁结合态磷 (Fe-P)	67
5.2.5 自生磷灰石及钙结合态的磷 (Ca-P)	68
5.2.6 碎屑磷灰石 (De-P)	70
5.2.7 有机磷 (OP)	70
5.3 浙江沿岸海域沉积物柱状样中有机磷的降解.....	71
5.4 浙江沿岸海域柱状样沉积物中磷污染的历史记录.....	72
5.5 浙江沿岸海域柱状样沉积物中氮磷比值关系.....	74
5.6 浙江沿岸海域柱状样沉积物中不同时期磷的变化趋势.....	75
5.7 小结.....	76
第六章 结论	79
6.1 研究成果.....	79
6.2 本研究的贡献和不足.....	81
参考文献	82
致 谢	91

CONTENTS

Abstract(in Chinese)	I
Abstract(in English)	II
Chapter 1 Literature review	1
1.1 Biogeochemical cycling of phosphorus in sediments	1
1.2 Existing forms of phosphorus in sediments	2
1.3 The factors of existing forms of phosphorus in sediments	3
1.4 Research status at home and abroad	5
1.5 The content and purpose of this research	6
Chapter 2 Areas and methods	8
2.1 Introduction of geographical environment of the study	8
2.1.1 Overview of the natural environment	8
2.1.2 The major runoff and the features	10
2.1.3 Topographic features and sediment properties	10
2.1.4 Water mass conditions	11
2.1.5 Tides, tide and sediment.....	12
2.2 Collection and analysis of samples	14
2.3 Equipment and reagents of laboratory	15
2.3.1 Equipment	15
2.3.2 Reagent	15
2.4 Experiment material	15
2.4.1 Determination of total phosphorus in the sediment	15
2.4.2 Determination of phosphorus forms in the sediment	16
2.4.3 Determination of other environment parameters in the sediment.....	18
Chapter 3 Morphological Study of various phosphorus in the surface sediment from Zhejiang offshore	19
3.1 The analysis results of various phosphorus in the surface sediment in Zhejiang offshore	19
3.2 The concentration and distribution of various phosphorus in the surface sediment in Zhejiang offshore	23
3.2.1 Total phosphorus (TP)	23

3.2.2 Inorganic phosphorus (IP).....	25
3.2.3 Weakly absorbed phosphorus (Ads-P).....	26
3.2.4 Iron phosphorus (Fe-P).....	27
3.2.5 Calcium phosphorus (Ca-P).....	27
3.2.6 Detritus phosphorus (De-P).....	28
3.2.7 Organic phosphorus (OP).....	29
3.3 The factors affected the distribution of various phosphorus.....	30
3.3.1 The influence of sediment conditions.....	30
3.3.2 The influence of physical and chemical factor of overlying water.....	31
3.3.3 Interaction between different forms of phosphorus.....	33
3.3.4 The influence of some heavy metals.....	33
3.4 The “bio-available phosphorus” of sediment.....	34
3.5 Pollution assessment in the surface sediment.....	36
3.6 Summary.....	36
Chapter 4 The research of phosphorus forms in the core sediment from Changjiang estuary.....	38
4.1 The deposition rates of the core sediment from Changjiang estuary.....	38
4.2 The concentration and vertical distribution of phosphorus forms in the core sediment from Changjiang estuary.....	39
4.2.1 Total phosphorus (TP).....	43
4.2.2 Inorganic phosphorus (IP).....	44
4.2.3 Weakly absorbed phosphorus (Ads-P).....	45
4.2.4 Iron phosphorus (Fe-P).....	46
4.2.5 Calcium phosphorus (Ca-P).....	47
4.2.6 Detritus phosphorus (De-P).....	48
4.2.7 Organic phosphorus (OP).....	48
4.3 Organic phosphorus degradation in the core sediment from Changjiang estuary.....	49
4.4 History of phosphorus pollution in the core sediment from Changjiang estuary.....	51
4.5 Relationship between the ratio of nitrogen and phosphorus in the core sediment from Changjiang estuary.....	52
4.6 The historical trend of phosphorus in the core sediment form Changjiang	

estuary.....	53
4.7 Summary.....	55
Chapter 5 The research of phosphorus forms in the core sediment from Zhejiang offshore.....	56
5.1 The deposition rates of the core sediment from Zhejiang offshore	56
5.2 The concentration and vertical distribution of phosphorus forms in the core sediment from Zhejiang offshore	58
5.2.1 Total phosphorus (TP)	65
5.2.2 Inorganic phosphorus (IP).....	66
5.2.3 Weakly absorbed phosphorus (Ads-P).....	66
5.2.4 Iron phosphorus (Fe-P)	67
5.2.5 Calcium phosphorus (Ca-P).....	68
5.2.6 Detritus phosphorus (De-P)	70
5.2.7 Organic phosphorus (OP).....	70
5.3 Organic phosphorus degradation in the core sediment from Zhejiang offshore.....	71
5.4 History of phosphorus pollution in the core sediment from Zhejiang offshore.....	72
5.5 Relationship between the ratio of nitrogen and phosphorus in the core sediment from Zhejiang offshore.....	74
5.6 The historical trend of phosphorus in the core sediment form Zhejiang offshore.....	75
5.7 Summary.....	76
Chapter 6 Conclusions	79
6.1 Achievement of this research	79
6.2 Inadequate and difficult	81
References	82
Acknowledgement.....	91

摘要

本文分析测定了浙江近岸海域 57 份表层沉积物和 5 个柱状样沉积物中的总磷含量，运用 SEDEX 方法分级提取和测定了沉积物中 5 种形态磷及其含量，研究了沉积物中各种形态磷的分布变化特征及其与环境因子的相关性，估算了浙江近岸海域的生物可利用性磷，进行了沉积物质量评价，探讨了沉积物有机磷的降解、N/P 比值等化学行为。取得主要的研究结果：

1. 对浙江近岸海域表层沉积物和柱状样沉积物分级提取的 5 种形态磷分别为弱吸附态磷 (Ads-P)、铁结合态磷 (Fe-P)、自生磷灰石及钙结合态磷 (Ca-P)、碎屑态磷 (De-P) 和有机磷 (OP)，其含量大小依序为 $De-P > Fe-P > OP > Ca-P > Ads-P$ 。

2. 表层沉积物各种形态磷的平面分布特征：Ads-P 和 Fe-P 的含量受陆源输入影响，但 Fe-P 可以作为沉积环境污染程度的指示因子。Ca-P 来源于浮游生物的骨骼碎屑再生，与有机碳有着相似的成岩机理。De-P 具有明显的海相沉积特点。OP 受陆源输入及生物活动的影响，可能成为水体潜在的磷源。

3. 柱状样沉积物各种形态磷的垂直分布特征：不同站位柱状样各种形态磷的垂直分布各不相同，由表至底呈现多种分布状态，与沉积环境、沉积后的成岩作用有关。

4. 各种形态磷与上覆水体（温度、pH 和溶解氧）、沉积环境（粒度、有机碳）、重金属 7 个元素以及各种磷形态之间均呈现出相关关系。

5. 估算得到表层沉积物中潜在生物可利用磷为 76.3~213.9 mg/kg，占总磷的 17.7%~43.6%，平均 31.6%，影响海域的初级生产力。

6. 5 个柱状样沉积物有机磷的降解速率常数变化结果表明，浙江近岸海域有机磷的降解主要发生在沉积物表层和次表层。

7. 5 个柱状样沉积物中氮磷比在 1.1~1.6 之间，远低于 16:1，说明浙江近岸海域沉积物中的磷主要来自陆源。

8. 对浙江近岸海域沉积物总磷的评价表明，表层沉积物超第一类海洋沉积物质量标准，超标率 12.3%；柱状样沉积物未超标。

9. 对柱状样的年代分析表明，总磷含量随年代的变化有明显的区域特征性，长江口总磷含量的高值与长江较大输沙量的年份具有一致性；而浙江近岸海域总磷含量在最近十年有快速增长的趋势。

关键字：浙江近岸海域；沉积物；磷的赋存形态；环境要素

厦门大学博硕士论文摘要库

Abstract

The study analyzes the content of total phosphorus in surface sediments and in core sediments of Zhejiang offshore. The five species phosphorus in the surface sediments and core sediments of Zhejiang offshore were studied by SEDEX method. Study of phosphorus in sediments distribution and its changes associated with environmental factors and bioavailability of phosphorus were estimated. Sediment quality assessment carried out. the degradation of organic phosphorus and N/P ratios were discussed in the sediments. The major conclusions are as follows:

1. The degrees of the five phosphorus forms linking with sediments are different. The sequence of the content in sediments is De-P > Fe-P > OP > Ca-P > Ads-P.

2. The distribution of various forms phosphorus in surface sediment: Ads-P and Fe-P were terrigenous but Fe-P can be used as direct factors of environmental pollution levels. Ca-P was mainly from the bone debris of marine organisms. De-P had obvious characteristics of marine sediment. OP was affected by terrestrial input and the biological activity and may become a potential source of phosphorus.

3. The vertical distribution of various forms of phosphorus in sediment cores: the concentration and vertical distribution of phosphorus forms in sediments obviously show different characteristics for the difference in deposition conditions.

4. The factors to affect the distributions of different forms of phosphorus are discussed and the results showed that the distribution of total phosphorus and its related forms had large difference. The contents of different forms of phosphorus in different sites were mainly influenced by overlying water (Temperature, pH and DO) sedimentary environment (sediment grain size, TOC) and heavy metals.

5. The average contents of bio-available phosphorus are 76.3~213.9 mg/kg, and they accounted for 17.7%~43.6% of TP, average are 31.6%. They Changed slightly and affected the primary productivity of water bodies.

6. The decomposable velocity constant of organic phosphorus is rapidly declined as the depth lowering in surface or sub-surface sediment. It shows the degradation of organic phosphorus is mainly in the up layer of the core sediments.

7. The TN/TP in core sediments from Zhejiang offshore is below the 16:1 which show that phosphorus are mainly from land.

8. The evaluation of several species phosphorus in surface sediments and core sediments of Zhejiang offshore column that surface sediments more than the first

marine sediment quality standards, and the over the first standard rate is 12.3%. Core sediments is not over the first standard.

9. The changes of the total phosphorus in different periods in the core sediments show obvious regional characteristics for the difference in geographic environment. The high value of the total phosphorus is consistent with the year where the high sediment loads happened in Changjiang.

Keywords: Zhejiang offshore; Sediment; Speciation of phosphorus; Biogeochemical cycling

厦门大学博硕士学位论文摘要

第一章 文献综述

1.1 沉积物磷与生物地球化学循环

磷是海洋环境中维持海洋生物生命活动重要的生源要素之一。它在生命物质的遗传和新陈代谢中,起着极其重要的作用,可能是对全球海洋初级生产力起控制作用的元素(Hecky等, 1988), 其之生物地球化学循环与海洋资源的持续利用以及全球变化有直接和密切的关系。大量研究显示, 生源要素磷的缺乏可限制海洋中生物的繁殖生长, 因此其是生物生长和繁殖的限制因素(Conley等, 1992; Thomposon 等, 1996)。

海洋沉积物中的磷作为海洋水体中磷的“源”或“汇”, 既可接受来自水体的磷, 也可以在适当的条件下向水体释放磷, 使磷进入再循环。当水体中可供吸收利用的磷较少时, 在特定环境下(底栖生物扰动、海水理化和动力条件等变化时), 海洋沉积物中的磷可以从沉积物中释放出来, 可交换的部分被海洋生物吸收和利用, 并在生物体内被转化为有机磷, 这种情况下沉积物主要起着磷“源”的作用; 相反, 当水体中营养物质较丰富, 可供吸收和利用的营养元素较多时, 海洋生物可以快速生长发育以及大量繁殖, 之后通过生物的排泄以及生物体的死亡, 大量有机质在重力和水动力作用下不断地搬运沉降于海底, 使沉积物中磷的含量也相对丰富, 此时沉积物则成为磷的“汇”。因此, 海洋沉积物是海洋中磷储存和再生的重要场所, 发挥着“源”和“汇”的作用(宋金明, 1997), 是磷循环过程中重要的一环, 从某种意义上说, 对沉积物中磷的研究是研究磷的海洋生物地球化学循环的前提。

磷的来源包括河流输入(Zhang, 1996; Meybeck, 1982; Coneley等, 1995; Lebo 等, 1992)、大气沉降(Seitzinger等, 1998; Graham等, 1982; Paerl, 1985; Zhang, 1999)、沉积物释放、冰川输入、海岸侵蚀、源于地球内部的火山作用热液作用、沉积物-水界面交换以及与外海水的交换等(Liu等, 2003; Zhang等, 2007)。一般认为河流输送是其主要来源(Froelich等, 1982)。输入海洋的大部分陆源性磷最终以三种形式沉积在海陆边缘。一是河流携带陆地上的磷与海水在河口相遇, 两种不同的介质相遇后, 磷随着悬浮物的沉降而沉积在河口海区。二是海洋中的生物体摄取磷元素后转化为自身物质, 然后以排泄物或者遗骸的形式沉淀。三是铁铝氧化物以胶体形式吸附磷而沉淀。在海陆边缘的沉积物磷既是陆

源磷的归宿,同时也是海洋磷循环的新起点。因为沉积物中的磷由于被扰动、扩散、解吸、淋滤及有机物的分解,会进一步进入上覆水体,最终进入磷的地球化学循环。侯立军等(2001)认为在沉积物-水界面附近,磷主要是通过吸附、解吸、沉降、扩散、化学反应以及底栖生物活动而进行迁移转化。

生源物质磷的循环是全球生物地球化学过程的核心研究内容(宋金明,1997),近些年磷的循环研究着重于陆海相互作用、海水中颗粒动力过程、海洋沉积物-海水界面过程(何清溪等,1992)以及海洋生物生产过程等的研究,对海洋中生源物质磷的循环有了较清晰的认识。在这些复杂的过程中,表层沉积物作为生源物质的重要储库且扮演着极为重要角色,沉积物中磷的不同形态参与生物化学循环,成为研究海洋磷循环需要解决的关键问题,这就赋予沉积物中磷潜在生物可利用性研究具有重要的意义。

1.2 沉积物中磷的赋存形态

沉积物中各种形态磷的研究可以提供关于沉积古环境方面的信息(Nelson,1967)。沉积物中磷的赋存形态研究通常将其分为五种形态,即弱吸附态磷(Ads-P)、铁结合态磷(Fe-P)、自生磷灰石及钙结合态磷(Ca-P)、碎屑态磷(De-P)和有机态磷(OP)。Ads-P 主要是以吸附等物理结合的形式附着于碳酸盐、氧化物或粘土矿物等其它相而存在,主要源于沉降颗粒的吸附或生物碎屑的再生。这部分磷结合力弱,沉积环境的改变都可以导致其释放,是最具生物有效性的磷。Fe-P 在沉积物中的含量多寡可以作为评价环境污染的指标之一(Hisashi,1983;Vaithyanathan 等,1993;Weng 等,1994),利用它可以了解并评价不同历史时期海域的污染状况(Ruiz 等,2002)。Ca-P 主要是指自生钙磷,是上层水体中生物颗粒在沉积物中矿化以及早期成岩作用形成的氟磷灰石。氟磷灰石的形成一般在表层 2cm 以下,也就是说表层沉积物中的 Ca-P 主要由海洋浮游生物的骨骼碎屑在沉积物中矿化形成。De-P 主要来源于岩浆岩或变质岩,李敏等(2004)的研究表明碎屑磷的含量与沉积物中细颗粒含量之间呈负相关关系,说明碎屑磷的含量与沉积物的比表面积无关,这可能与其主要来源于岩石的风化产物-碎屑氟磷灰石有关。海洋沉积物 pH 接近于 7,有利于磷灰石的形成。因此,对 De-P、Ca-P 含量的确定将有助于评价河口及滨岸环境中生物有效性磷的富集量(Andrieux 等,1997)。藻类等浮游植物对沉积物中的 OP 具有优先吸收的性能(华

兆哲等, 2000), 因此, OP 是评价磷作为限制因子的海域之初级生产力水平的理论基础。此外, 磷的不同形态及其相对含量的差异, 可以反映污染源的化学组份以及污染程度, 因此, 不同形态的磷是研究水体污染来源和强弱的依据 (翁焕新, 1993; 吴峰炜等, 2009)。

沉积物释磷量的多寡与磷的形态密切相关。在厌氧条件下, 有机磷可以向弱吸附态磷、铁结合态磷转化; 沉积物中总磷浓度不断减少, 是磷形态迁移转化动态平衡的结果 (王晓蓉等, 1996)。沉积物中的磷既能被浮游植物利用, 也可被浮游动物和微生物利用。生物可利用磷的含量取决于沉积物中磷的形态, 而由于各种物理化学条件和生物环境的变化, 沉积物中磷的形态分布也存在很大差异 (李悦等, 1998)。

海洋沉积物中的磷也可分为有机磷和无机磷, 这两种形态的磷在沉积物中的分布特征明显不同。一般情况下, 在沉积物表层, 无机磷含量随着深度的增加而增加, 在次表层则趋于稳定或变化较小; 而有机磷的垂直分布正好相反。这是因为微生物大多生存在沉积物表层, 表层中有机态的磷含量会随深度的增加而减小; 在次表层以下, 由于沉积作用和微生物数量的减少等因素, 有机态的磷往往保持稳定或变化不大。磷的这种含量和形态的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, 对了解磷的再循环具有重要意义。

1.3 影响沉积物磷的赋存形态的因素

沉积物中各形态磷的含量并不是不变的, 沉积物上覆水体的溶解氧、温度、pH, 沉积环境的氧化还原电位以及水体扰动等因素均对沉积物中的磷向水体迁移转化产生重要的影响 (Lü等, 2005)。

(1) 溶解氧: 水中的溶解氧会影响沉积物-水界面的氧化还原电位, 从而影响沉积物磷的释放 (韩璐等, 2010)。铁结合态磷 (Fe-P) 是沉积物释放磷的主要形态。当底层水溶解氧充足时, 沉积物中的Eh增大, 沉积环境为氧化环境, 氧化环境有利于 Fe^{2+} 向 Fe^{3+} 转化, 转化后的 Fe^{3+} 与磷结合, 以 FePO_4 的形式沉积到沉积物中, 水中的可溶性磷被 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 吸附而逐渐沉降。在好氧状态下, 沉积物也会发生磷释放, 因为微生物可以将沉积物中的有机质分解, 不溶性的有机磷可转变为无机磷释放出来。但由于沉积物中有机磷含量一般较低, 磷的释放量和释放

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.

厦门大学博硕士论文摘要库