

网络优先数字出版时间: 2015-08-19

网络优先数字出版地址: <http://www.cnki.net/kcms/detail/45.1075.N.20150819.0946.002.html>

## 獐子岛附近海域沉积物中氮和磷的分布来源及污染风险评价\*

# Distribution, Source and Pollution Risk Assessment of Nitrogen and Phosphorus in Sediments of the Zhangzi Island, the North Yellow Sea

段丽琴, 宋金明\*\*, 袁华茂, 李学刚, 李 宁

DUAN Li-qin, SONG Jin-ming, YUAN Hua-mao, LI Xue-gang, Li Ning

(中国科学院海洋研究所海洋生态与环境科学重点实验室, 山东青岛 266071)

(Key Laboratory of Marine Ecology and Environmental Sciences, Institute of Oceanology, Chinese Academy of Sciences, Qingdao, Shandong, 266071, China)

**摘要:**【目的】为探讨北黄海獐子岛附近海域氮、磷的来源及其污染风险状况, 对该海域表层沉积物中氮、磷的形态和分布特征进行分析。【方法】采用  $K_2S_2O_8$  氧化法和 HCl 浸取法对獐子岛附近海域 13 个站位的表层沉积物中总氮(TN)、总磷(TP)及其无机和有机态的含量进行分析, 并采用单因子标准指数法对氮、磷的污染水平进行评价。【结果】獐子岛附近海域沉积物中 TN 和 TP 的含量分别为 0.192~1.357 mg/g 和 0.302~0.489 mg/g, 有机氮(ON)和无机磷(IP)是表层沉积物中氮和磷的主要存在形式, 分别占 TN 与 TP 的 90.93% 和 82.84%。沉积物中 TN 和 TP 在研究区域南部含量较高, 这与沉积物粒度密切相关; 而 ON、有机磷(OP)两者都与有机碳(TOC)含量具有显著相关性, 说明它们具有相似的来源。单因子标准指数法分析表明獐子岛附近海域沉积物中 TP 含量较低, 标准指数均小于 1; 而 TN 含量相对较高, 其标准指数为 0.35~2.47。【结论】獐子岛附近海域沉积物中氮为陆源和自生混合来源, 而磷主要是陆源输入; 海域沉积物环境受到氮的污染。

**关键词:** 氮 磷 形态 沉积物 獐子岛海域

**中图分类号:** P736.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1002-7378(2015)03-0173-06

**Abstract:**【Objective】To evaluate the source and pollution risks of nitrogen and phosphorus in the Zhangzi Island area, the North yellow sea, their speciation and distributions of nitrogen and phosphorus in surface sediments were analyzed.【Methods】The contents of total nitrogen (TN) and total phosphorus (TN) with their speciation in 13 surface sediments of the Zhangzi Island were studied by  $K_2S_2O_8$  oxidation and HCl extraction.【Results】Results suggested that TN and TP contents ranged from 0.192 to 1.357 mg/g and 0.302 to 0.489 mg/g, respectively. Organic nitrogen (ON) and inorganic phosphorus (IP) were the main forms, accounting for 90.93% and 82.84% of TN and TP, respectively. The higher TN and TP contents appeared at the south region of the study area, which was closely related to grain sizes. ON and organic phosphorus (OP) had significant correlations with total organic carbon (TOC), suggesting that they are from the similar sources. Single factor contaminant index method indicated that all the single standard in-

收稿日期: 2015-04-10

作者简介: 段丽琴(1984-), 女, 副研究员, 主要从事海洋生物地球化学研究。

\* 国家自然科学基金山东省联合基金项目(U1406403)和国家重点基础研究 973 课题(2011CB403602)资助。

\*\* 通讯作者: 宋金明(1964-), 男, 研究员, 主要从事海洋生物地球化学研究, E-mail: jmsong@qdio.ac.cn.

method indicated that all the single standard in-

dexes of total P ( $S_p$ ) were below 1 whereas single standard indexes of total N ( $S_N$ ) ranged from 0.35~2.47. **【Conclusion】** Nitrogen source in sediments of the Zhangzi Island was from the mixture of terrigenous and marine autogenic sources, whereas phosphorus was mainly from terrigenous sources. The sediments of Zhangzi Island was polluted by nitrogen.

**Key words:** nitrogen, phosphorus, speciation, sediments, the Zhangzi Island

## 0 引言

**【研究意义】**氮(N)和磷(P)作为重要的生源要素之一,其生物地球化学循环过程与海洋资源的可持续利用及全球变化密切相关。沉积物是海洋环境中氮和磷的重要储库,它既可接受来自水体沉降与颗粒物运输带来的氮、磷,也可在适当条件下将氮、磷释放进入水体中参与再循环,在一定程度上发挥着营养源的作用,对水体富营养化具有重要的影响。

**【前人研究进展】**由于沉积物中的氮、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<sup>[1~4]</sup>。如李学刚等<sup>[3]</sup>发现胶州湾沉积物中的氮、磷分别以有机氮、无机磷为主,其中氮为陆源和自生来源,而磷主要为陆源;岳维忠等<sup>[4]</sup>发现珠江口表层沉积物中的氮、磷分别以有机氮、无机磷为主,其分布主要与陆源输入、沉积物粒径及水动力条件相关,并得出珠江口沉积物环境质量受氮的污染相对严重的结论。**【本研究切入点】**目前对北黄海沉积物中的氮、磷研究较少。北黄海是渤海与南黄海物质能量交换的纽带。因此,研究北黄海沉积物中氮、磷的地球化学特征,对深入研究近海氮、磷的生物地球化学循环具有重要意义。**【拟解决的关键问题】**以北黄海獐子岛附近海域为研究对象,分析表层沉积物中氮、磷的形态和分布特征,探讨氮、磷的来源,并对其污染风险进行评价,以期揭示北黄海表层沉积物对水体氮、磷的潜在贡献提供科学依据。

## 1 研究方法

### 1.1 样品采集

于2012年9月乘“科学三”号在北黄海獐子岛附近海域布设的13个调查站位(图1)进行表层沉积物样品采集。表层沉积物样品由箱式采泥器采集,取表层0~2 cm沉积物置于酸洗洁净的密封袋中4℃下保存。

### 1.2 测定方法

总氮(TN)、总磷(TP)和无机氮(IN)、无机磷(IP)的测定方法均采用李学刚等<sup>[5]</sup>的实验方法。分析前将样品于60℃下烘干至恒重,并用玛瑙研钵研磨至200目混匀。

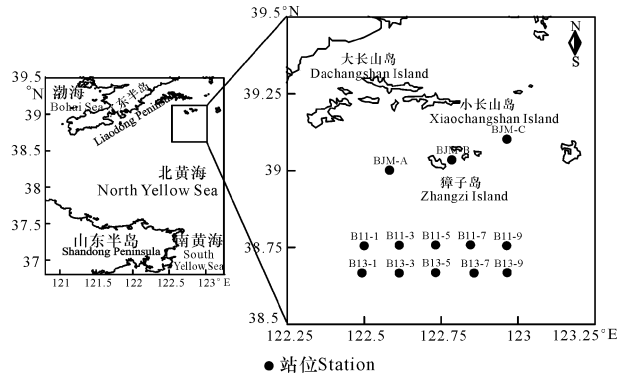


图1 研究区域及采样站位

Fig. 1 Study area and sampling locations

TN、TP含量的测定:准确称取100 mg研磨好的干沉积物于50 mL比色管中,加入25 mL氧化剂溶液(0.15 mol/L NaOH+0.15 mol/L  $K_2S_2O_8$ ),在124℃加热1 h,自然冷却后分取上清液,用磺胺-盐酸萘乙二胺光度法测定TN,用磷钼蓝光度法测定TP。

IN、IP含量的测定:准确称取100 mg沉积物于100 mL塑料离心管中,加入25 mL盐酸,震荡2 h后离心。取5 mL上清液,用磷钼蓝光度法测定IP;另外取5 mL上清液于50 mL比色管中,加入2 mL氧化剂,然后于124℃加热1 h,自然冷却后取部分溶液,用磺胺-盐酸萘乙二胺光度法测定IN。

有机氮(ON)、有机磷(OP)含量的测定:总氮和无机氮含量之差为有机氮含量,总磷和无机磷含量之差为有机磷含量。

有机碳(TOC)的测定:准确称取500 mg 40℃烘干的自然粒度下的沉积物样品于300 mL具塞锥形瓶中,准确加入10 mL 1.000 mol/L的 $K_2Cr_2O_7$ ,摇匀后加入20 mL浓 $H_2SO_4$ ,再摇匀,加盖放置30 min,然后用蒸馏水稀释至150 mL,加入10 mL 85%的 $H_3PO_4$ 、0.2 g NaF和10滴二苯胺指示剂,摇匀后用0.5000 N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<sup>[6]</sup>。

### 1.3 分析方法

#### 1.3.1 沉积物中氮、磷的来源分析

为估算研究海域沉积物中氮的来源比例,本文采用钱君龙等<sup>[7]</sup>提出的一种利用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( $C_1$ )、氮( $N_1$ )的方法。该方法中,假设水生和陆源有机质 C/N 值分别为 5 和 20,则上述参数存在:  $TOC = C_1 + C_a$ ;  $TN = N_1 + N_a$ ;  $C_a/N_a = 5$ ;  $C_1/N_1 = 20$ ,其中 TOC 和 TN 为测量值。

### 1.3.2 沉积物中氮、磷的污染风险评价方法

有关沉积物氮、磷的环境评价还缺乏统一的方法和标准,目前使用较多的为单因子标准指数法。单因子标准指数法是将某种污染物实测浓度与该种污染物的评价标准进行比较以确定污染类别的方法。单一污染因子  $i$  的评价标准指数计算公式如下:  $S_i = C_i/C_s$ 。式中,  $S_i$  为单项评价指数或标准指数,  $S_i$  大于 1 表示含量超过评价标准值;  $C_i$  为评价因子  $i$  的实测浓度;  $C_s$  为评价因子  $i$  的评价标准浓度。本文采用  $TN = 550 \text{ mg/kg}$ ,  $TP = 600 \text{ mg/kg}$  作为沉积物中评价标准值,与加拿大安大略省环境和能源部(1992)发布的指南<sup>[8]</sup>中能引起最低级别生态风险效应的总氮、总磷的浓度一致。

## 2 结果与分析

### 2.1 沉积物中氮、磷的分布特征

#### 2.1.1 含量

獐子岛附近海域表层沉积物中 TN 和 TP 含量

表 1 獐子岛附近海域表层沉积物中氮、磷及各形态含量

Table 1 Contents of N,P and their speciation in surface sediments of the Zhangzi Island area

含量 Content	TN (mg/g)	IN (mg/g)	ON (mg/g)	TP (mg/g)	IP (mg/g)	OP (mg/g)	ON/TN (%)	IP/TP (%)	TOC/TN	TN/TP
最小值 Minimum	0.192	0.015	0.148	0.302	0.242	0.003	76.56	49.56	5.78	1.03
最大值 Maximum	1.357	0.060	1.337	0.489	0.423	0.247	98.55	99.36	29.49	7.04
平均值 Average	0.528	0.031	0.497	0.413	0.339	0.074	90.93	82.84	17.25	2.81

表 2 獐子岛附近海域和其他海域沉积物中 N、P 含量比较

Table 2 Comparison of N and P contents in sediments of the Zhangzi Island area with other sea areas

区域 Region	TN (mg/g)	IN (mg/g)	ON (mg/g)	TP (mg/g)	IP (mg/g)	OP (mg/g)	参考文献 Reference
渤海 Bohai Sea	0.53~5.58 (2.56)	—	—	0.17~0.37 (0.30)	0.16~0.34 (0.27)	0.036~0.049 (0.031)	[9]
胶州湾 Jiaozhou Bay	0.16~0.48 (0.31)	0.06~0.18 (0.10)	0.04~0.38 (0.21)	0.18~0.34 (0.27)	0.14~0.21 (0.16)	0.04~0.16 (0.11)	[5]
长江口 Changjiang Estuary	0.26~0.51 (0.34)	0.053~0.18 (0.12)	0.14~0.44 (0.22)	0.36~0.49 (0.41)	0.24~0.41 (0.34)	0.007~0.13 (0.068)	[10]
獐子岛 Zhangzi Island	0.192~1.357 (0.528)	0.015~0.06 (0.031)	0.148~1.337 (0.497)	0.302~0.489 (0.413)	0.242~0.423 (0.339)	0.003~0.247 (0.074)	本研究 This study

注:表中括号中的数值为各形态 N、P 的平均值。Note: The values in parentheses of the table are averages of N,P and their speciation.

范围分别为 0.192~1.357 mg/g 和 0.302~0.489 mg/g,平均值分别为 0.528 mg/g、0.413 mg/g(表 1)。其中,IN 和 ON 的含量分别为 0.015~0.06 mg/g 和 0.148~1.337 mg/g,平均值分别为 0.031 mg/g、0.497 mg/g。N 的主要形态为 ON,占 TN 的比例为 76.56%~98.55%。IP 和 OP 的含量分别为 0.242~0.423 mg/g 和 0.003~0.247 mg/g,平均值分别为 0.339 mg/g、0.074 mg/g。P 的主要形态为 IP,占 TP 的比例为 49.56%~99.36%。

与其他海区相比(表 2),獐子岛附近海域表层沉积物中的 TN 含量高于胶州湾和长江口,明显低于渤海;TP 含量与长江口相当,稍高于胶州湾和渤海。獐子岛附近海域表层沉积物中的 IN 含量明显低于胶州湾和长江口;而 ON 含量明显高于胶州湾和长江口,说明獐子岛附近海域沉积物中的氮更多来源于自生。獐子岛附近海域表层沉积物中的 IP 含量与长江口相当,高于渤海和胶州湾;而 OP 含量与长江口相当,高于渤海低于胶州湾;所有海区沉积物中的 IP 含量均远远大于 OP 含量,说明陆源输入是磷的主要来源。

### 2.1.2 形态分布

如图2所示, TN和TP含量在研究区域下方站位明显高于獐子岛附近的站位, 最高值分别出现在B13-1和B11-3。ON水平分布与TN相似, 最高值出现在B13-1, 但与IN的分布模式正好相反。尽管IP和OP的含量在研究区域下方站位高于獐子岛附近的站位, 但IP的较高值主要出现在右下角站位(B13-5)而OP的较高值主要出现在左下角站位(B11-3)。

这种分布模式与沉积物类型和养殖活动密切相关。已有研究表明<sup>[11]</sup>, 北黄海表层沉积物以粉砂质砂为主, 沉积物粒度从西南部至鸭绿江口由细变粗。本研究区域表层沉积物(除BJM-B之外)均属于粉砂, 南部站位的沉积物粒度较獐子岛附近站位的细, 而BJM-B站位沉积物中的钙质含量较高。由于随着沉积物粒度的减小, 其表面积增大, 有机质含量增高, 对N、P的富集能力增强, 沉积物中N、P含量随之增加, 因此造成TN、TP含量在研究区域南部高于北部站位的特点。此外, IN和IP在BJM-B站位均出现低值, 这可能是由于该站位钙质成分较多, 不利于对N、P的富集。

有机碳(TOC)是沉积物物理化学性质中的重要指标, 沉积物中内源有机质主要是和水体生产力本

身产生的动植物残体、浮游生物及微生物等沉积形成的, 而外源性有机质主要是水体携带的颗粒态和溶解态有机质<sup>[12]</sup>。有机质对沉积物中N、P的释放和吸附有很大的影响。本研究中, ON和OP与TOC呈显著性相关, 相关系数分别为0.772 ( $P < 0.01$ )和0.820 ( $P < 0.01$ )(图3), 说明沉积物中TOC含量是影响ON和OP分布的重要因素且有有机质与ON和OP有相似的来源, 这可能与獐子岛附近海域养殖活动密切相关。

### 2.2 沉积物中氮、磷的来源

沉积物中氮、磷的来源具有多样性和复杂性, 主要是源自陆源碎屑和海洋生物代谢。在海洋沉积物研究中, 碳、氮比的大小常被用作判断有机物的来源是海洋自生还是陆源输入。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C:N:P=106:16:1, 称为Redfield比, 其中碳、氮比约为6.6(文献[13]), 而陆源有机物的碳、氮比一般较高, 可达20以上<sup>[14]</sup>。在本研究区域中, 根据计算可知獐子岛附近海域表层沉积物中的TOC/TN比为5.78~29.49, 平均值为17.25, 介于海洋自生和陆源输入值之间, 其中氮的自生和陆源输入相当, 分别占53.42%和46.58%, 说明獐子岛附近海域沉积物中的N为混合来源。其中, 陆源有机质主要是辽东

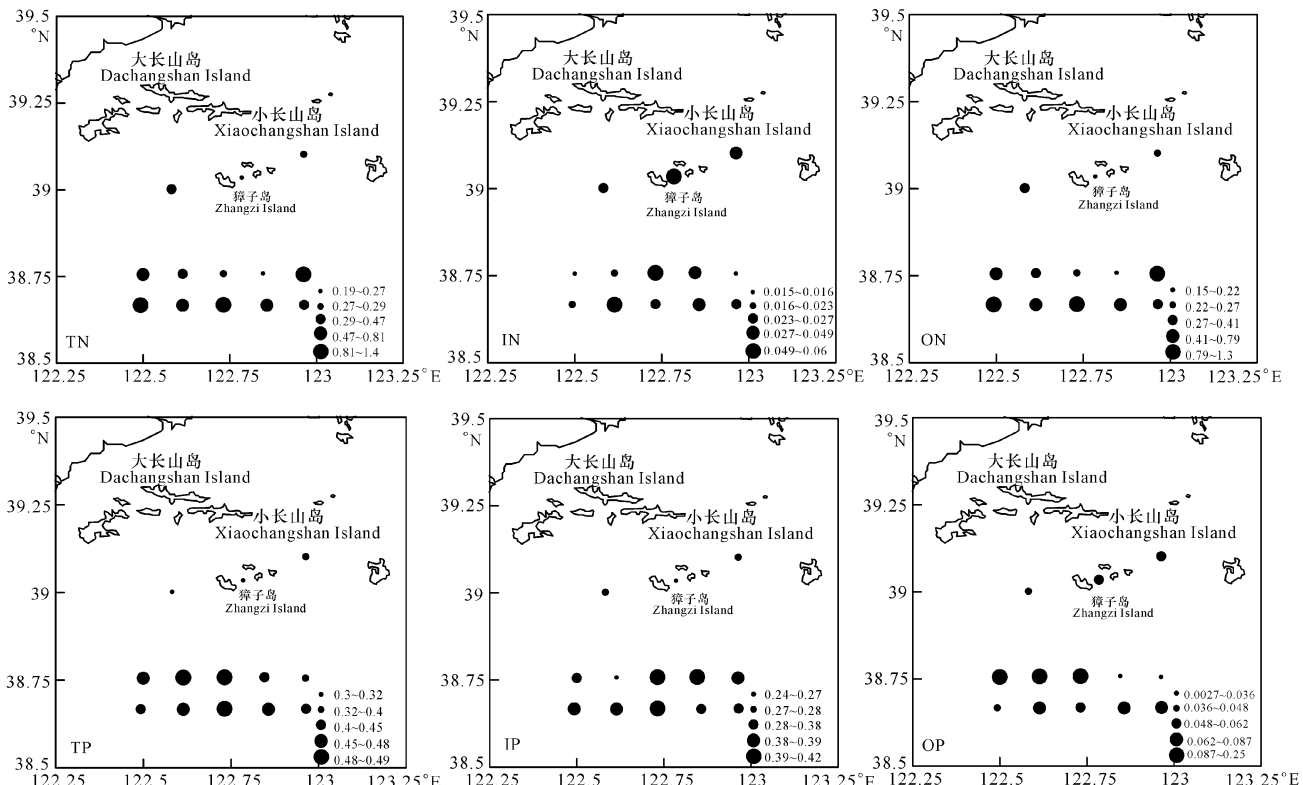


图2 獐子岛附近海域表层沉积物中氮、磷及其各形态的分布特征(mg/g)

Fig. 2 Distributions of N,P and their speciation in surface sediments of the Zhangzi Island area

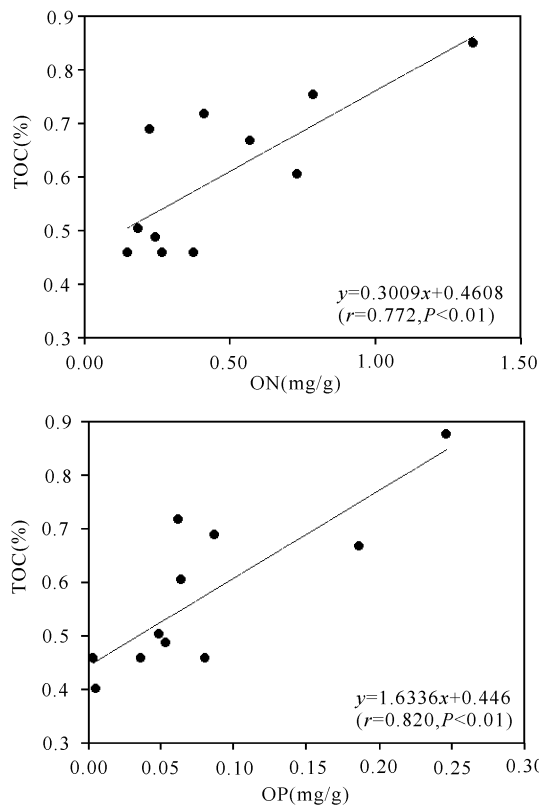


图3 獐子岛海域表层沉积物中 ON、OP 与 TOC 的相关性

Fig. 3 Relationships between ON, OP and TOC in surface sediments of the Zhangzi Island area

半岛沿岸河流输入; 自生有机质主要是初级生产力的产物。

与氮相比, 磷主要以 IP 形态存在, 说明其主要是陆源输入; 此外, 沉积物中的 TN/TP 值(2.81) 远远小于 Redfield 比, 也说明獐子岛海域沉积物中的磷主要是陆源来源。这也符合以往的研究, 即海洋沉积物中的氮与海洋生物代谢产物关系密切, 而磷与陆源碎屑密切相关<sup>[9]</sup>。

### 2.3 沉积物中氮、磷的污染风险评价

通过计算獐子岛海域表层沉积物氮和磷的标准指数( $S_N$ 、 $S_P$ ), 得出  $S_N$ 、 $S_P$  分布图。由图 4 可知, 獐子岛附近海域沉积物中 TP 的标准指数都小于 1, 说明 TP 含量水平较低, 基本没有构成污染, 不具有生态风险效应, 对环境产生的危害较小。而 TN 的标准指数变化范围为 0.35~2.47, 平均值为 0.96, 其中有 5 个站位  $S_N$  值超过 1, 包括 B13-1、B13-5、B13-7、B11-1 和 B11-9。可见这些站位沉积物中 TN 含量超标, 环境质量受到氮的污染, 但这些站位的浓度均低于沉积物中具有严重级别生态风险效应的 TN 浓度(4800 mg/kg), 说明这些站位沉积物中 TN 含

量处在最低级别生态风险效应和严重级别之间, 而其他 8 个站位 TN 的浓度不具有生态风险效应。

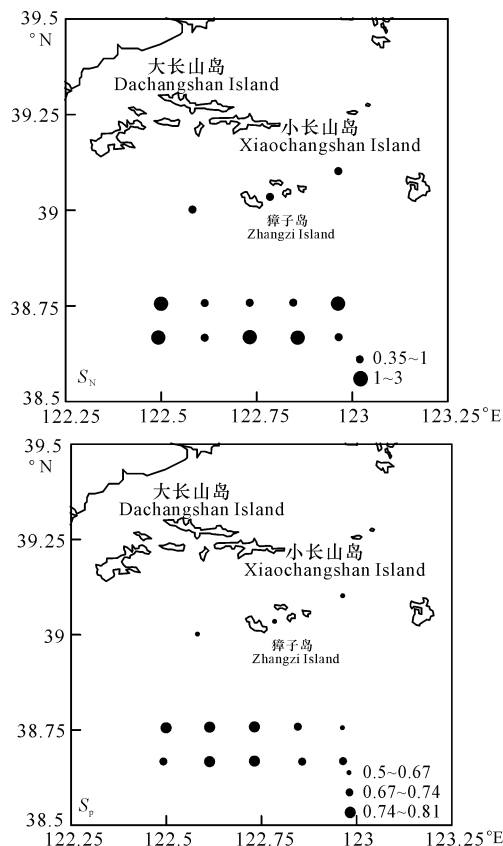


图4 獐子岛附近海域表层沉积物中 N、P 的单因子污染评价标准指数分布

Fig. 4 Distributions of single factor contaminant index of N and P in surface sediments of the Zhangzi Island area

## 3 结论

通过对北黄海獐子岛附近海域表层沉积物中氮、磷的研究, 获得以下主要结论:

(1) 獐子岛附近海域表层沉积物中的总氮和总磷主要以有机氮和无机磷存在, 在研究区域南部站位的含量高于獐子岛附近站位, 此形态分布主要受沉积物粒度和生物活动影响;

(2) 獐子岛附近海域表层沉积物中氮的自生和陆源输入相当, 分别占 53.42% 和 46.58%, 而磷主要为陆源输入;

(3) 獐子岛海域沉积物中 TP 含量较低, 标准指数均小于 1, 基本没有构成污染; 而总氮含量相对较高, 部分站位标准指数超过 1, 说明獐子岛海域沉积物环境质量受到氮的污染。

### 参考文献:

[1] Cong M, Jiang T, Qi Y Z, et al. Phosphorus forms and

- distribution in Zhejiang coastal sediment in the East China Sea[J]. *International Journal of Sediment Research*, 2014, 29: 278-284.
- [2] Li Z G, Jia G D. Separation of total nitrogen from sediments into organic and inorganic forms for isotopic analysis[J]. *Organic Geochemistry*, 2011, 42: 296-299.
- [3] 李学刚, 宋金明, 李宁, 等. 胶州湾沉积物中氮与磷的来源及其生物地球化学特征[J]. *海洋与湖沼*, 2005, 36(6): 562-571.
- Li X G, Song J M, Li N, et al. Source and biogeochemical characteristics of nitrogen and phosphorus in Jiaozhou Bay sediments[J]. *Oceanologia et Limnologia Sinica*, 2005, 36(6): 562-571.
- [4] 岳维忠, 黄小平, 孙翠慈. 珠江口表层沉积物中氮、磷的形态分布特征及污染评价[J]. *海洋与湖沼*, 2007, 38(2): 111-117.
- Yue W Z, Huang X P, Sun C C. Distribution and pollution of nitrogen and phosphorus in surface sediments from the Pearl River Estuary[J]. *Oceanologia et Limnologia Sinica*, 2007, 38(2): 111-117.
- [5] 李学刚, 宋金明, 牛丽凤, 等. 近海沉积物中氮磷的同时测定及其在胶州湾沉积物中的应用[J]. *岩矿测试*, 2007, 26(2): 87-92.
- Li X G, Song J M, Niu L F, et al. Simultaneous determination of nitrogen and phosphorus in sediments and its application in Jiaozhou Bay[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2007, 26(2): 87-92.
- [6] Gaudette H E, Flight W R, Toner L, et al. An inexpensive titration method for the determination of organic carbon in recent sediment[J]. *Journal of Sedimentary Petrology*, 1974, 44(1): 249-253.
- [7] 钱君龙, 王苏民, 薛滨, 等. 湖泊研究中一种定量估算陆源有机碳的方法[J]. *科学通报*, 1997, 42(15): 1655-1657.
- Qian J L, Wang S M, Xue B, et al. A method for quantitative estimation of terrigenous organic carbon in lake sediments[J]. *Chinese Science Bulletin*, 1997, 42(15): 1655-1657.
- [8] Leivuori M, Niemistö L. Sedimentation of trace metals in the Gulf of Bothnia[J]. *Chemosphere*, 1995, 31(8): 3839-3856.
- [9] 宋金明. 中国近海生物地球化学[M]. 济南: 山东科学技术出版社, 2004.
- Song J M. *Biogeochemistry in China Seas*[M]. Jinan: Shandong Science & Technology Press, 2004.
- [10] 吕晓霞, 翟世奎, 于增慧, 等. 长江口内外表层沉积物中营养元素的分布特征研究[J]. *海洋通报*, 2005, 24(2): 40-45.
- Lv X X, Zhai S K, Yu Z H, et al. Distribution characteristics of nutrients in the surface sediments of Yangtze River Estuary[J]. *Marine Science Bulletin*, 2005, 24(2): 40-45.
- [11] 王伟, 李安春, 徐方建, 等. 北黄海表层沉积物粒度分布特征及其沉积环境分析[J]. *海洋与湖沼*, 2009, 40(5): 525-531.
- Wang W, Li A C, Xu F J, et al. Distribution of surface sediments and sedimentary environment in the North Yellow Sea[J]. *Oceanologia et Limnologia Sinica*, 2009, 40(5): 525-531.
- [12] Pinckney J L, Paerl H W, Tester P, et al. The role of nutrient loading and eutrophication in estuarine ecology[J]. *Environmental Health Perspectives*, 2001, 109: 699-706.
- [13] Müller A, Mathesius U. The palaeoenvironments of coastal lagoons in the southern Baltic Sea, I. The application of sedimentary  $C_{org}/N$  ratios as source indicators of organic matter[J]. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 1999, 145(1-3): 1-16.
- [14] Meyers P A. Applications of organic geochemistry to paleolimnological reconstructions: A summary of examples from the Laurentian Great Lakes[J]. *Organic Geochemistry*, 2003, 34(2): 261-289.

(责任编辑:米慧芝)