



海洋地质与第四纪地质

MARINE GEOLOGY & QUATERNARY GEOLOGY

南黄海表层沉积磷的赋存形态及其对水体富营养化态势的影响

吴晓丹, 常凤鸣, 吴斌, 孙晗杰, 钟伟杰

Forms of sedimentary phosphorus in the South Yellow Sea and the implication to regional eutrophication trend

WU Xiaodan, CHANG Fengming, WU Bin, SUN Hanjie, and ZHONG Weijie

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.16562/j.cnki.0256-1492.2023073101>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

全球变化下九龙江河流-河口系统营养盐循环过程、通量与效应

Nutrient cycling processes, fluxes and effects in the Jiulong river-estuary system under global change

海洋地质与第四纪地质. 2018, 38(1): 23

南黄海中部隆起晚新近纪—第四纪沉积序列的地层划分与沉积演化

Stratigraphic classification and sedimentary evolution of the late Neogene to Quaternary sequence on the Central Uplift of the South Yellow Sea

海洋地质与第四纪地质. 2021, 41(5): 25

南黄海辐射沙脊群西洋潮流通道的浅部沉积层序及其形成演化再认识

Rethinking on shallow sedimentary sequence and its evolution of the Xiyang tidal channel in the Radial Sand Ridge Field, South Yellow Sea

海洋地质与第四纪地质. 2021, 41(4): 13

夏季南黄海悬浮体粒度分布及其影响因素

Grain size distribution pattern and influencing factors of suspended matters in the Southern Yellow Sea during summer season

海洋地质与第四纪地质. 2020, 40(6): 49

南黄海盆地二叠系地震-沉积相分析及烃源岩分布预测

Seismic and sedimentary facies analysis and prediction of favorable Permian source rocks in the South Yellow Sea basin

海洋地质与第四纪地质. 2018, 38(3): 96

南黄海崂山隆起形成演化及对油气成藏的影响

Formation and tectonic evolution of Laoshan uplift of South Yellow Sea basin and its effect on hydrocarbon accumulation

海洋地质与第四纪地质. 2018, 38(3): 55



关注微信公众号，获得更多资讯信息

吴晓丹, 常凤鸣, 吴斌, 等. 南黄海表层沉积磷的赋存形态及其对水体富营养化态势的影响 [J]. 海洋地质与第四纪地质, 2023, 43(5): 106-118.
WU Xiaodan, CHANG Fengming, WU Bin, et al. Forms of sedimentary phosphorus in the South Yellow Sea and the implication to regional eutrophication trend[J]. Marine Geology & Quaternary Geology, 2023, 43(5): 106-118.

南黄海表层沉积磷的赋存形态及其对水体富营养化态势的影响

吴晓丹^{1,2,3}, 常凤鸣^{1,2,3}, 吴斌⁴, 孙晗杰^{1,2,3}, 钟伟杰⁵

1. 中国科学院海洋研究所海洋地质与环境重点实验室, 青岛 266071

2. 崂山实验室海洋地质过程与环境功能实验室, 青岛 266237

3. 中国科学院海洋大科学研究中心, 青岛 266071

4. 自然资源部第一海洋研究所海洋地质与成矿作用重点实验室, 青岛 266061

5. 山东省煤田地质规划勘察研究院, 济南 250104

摘要: 南黄海水体富营养化日益加剧, 作为我国绿潮孕育和暴发的主要场所, 其水体富营养化的形成演变机制仍未完全清楚。为解析该区沉积物中营养元素磷(P)的释放特征和对水体富营养化的潜在贡献, 采用改进的连续浸取法(SEDEX)分析了表层沉积中磷的含量水平和赋存形态, 探讨了其生物有效性和对水体富营养化态势的影响。研究表明: 总磷(TP)平均值为514 mg/kg, 处于轻度污染, 以无机磷(IP)为主要赋存形态(76.39%), 有机磷(OP)次之, IP又以Ca-P为主(30.17%)。各形态磷平均贡献依次为OP>Ca-P>De-P>Fe-P>Ex-P。Ca-P和De-P属于生物不可利用磷, 在沉积物中稳定性较强, 在较粗粒径沉积物中含量较高。Ex-P和Fe-P易吸附于细颗粒沉积物表面, pH、温度、水体动力和氧化还原条件等是影响其吸附-释放的主要因素, 南黄海海水酸化将促进Ex-P和Fe-P向海水释放, 加剧海水富营养化程度。OP变化趋势显示, 近岸以陆源输入为主, 远岸生物过程具有重要贡献。南黄海生物有效磷(BAP: Ex-P+Fe-P+OP)平均值为240.1 mg/kg, 占TP的46.4%, 表明研究区沉积磷生物可利用性较强, 释放到水体的风险较高, 对该区富营养化具有重要长期潜在贡献。

关键词: 沉积磷; 生物有效磷; 营养盐; 富营养化; 南黄海

中图分类号:P736.4

文献标识码:A

DOI: [10.16562/j.cnki.0256-1492.2023073101](https://doi.org/10.16562/j.cnki.0256-1492.2023073101)

Forms of sedimentary phosphorus in the South Yellow Sea and the implication to regional eutrophication trend

WU Xiaodan^{1,2,3}, CHANG Fengming^{1,2,3}, WU Bin⁴, SUN Hanjie^{1,2,3}, ZHONG Weijie⁵

1. CAS Key Laboratory of Marine Geology and Environment, Institute of Oceanology, Chinese Academy of Sciences, Qingdao 266071, China

2. Laboratory for Marine Geology, Laoshan Laboratory, Qingdao 266237, China

3. Center for Ocean Mega-Science, Chinese Academy of Sciences, Qingdao 266071, China

4. Key Laboratory of Marine Geology and Metallogeny, First Institute of Oceanography, Ministry of Natural Resources, Qingdao 266061, China

5. Shandong Province Research Institute of Coal Geology Planning and Exploration, Jinan 250104, China

Abstract: Eutrophication has been increasingly occurred in the South Yellow Sea (SYS), the main region of outbreak of green tide. However, the mechanism and evolution of eutrophication in this area remains not fully resolved. Concentrations and forms of the surface sediment phosphorus (P) in the SYS were determined by the modified sequential extraction method (SEDEX) to examine the bioavailability and potential contribution to the eutrophication. Results show that the mean value of total phosphorus (TP) in surface sediments was 514 mg/kg, being generally in a mildly contaminated condition. Inorganic phosphorus (IP) was the main form (76.39%), of which 30.17% was Ca-P. The average contribution of each P form was in the order of OP (organic P) > Ca-P (Ca bound P) > De-P (detritus P) > Fe-P (Fe bound P) > Ex-P (exchangeable P). Ca-P and De-P are not bioavailable species, which are less easily released under normal hydrodynamic disturbance in sediments, and are generally enriched in coarse-grained sediments. Ex-P and Fe-P are easily adsorbed into fine-grained sediments, for which pH,

资助项目: 中国科学院战略性先导科技专项(B类)“印太交汇区海洋物质能量中心形成演化过程与机制”(XDB42000000); 崂山实验室科技创新项目“大陆架埋藏态遗址/遗迹考古调查取样技术方法和埋藏潜力评价”(LSKJ202204903), “上新世以来西太平洋暖池演化及其机理”(LSKJ202204201); 国家自然科学基金项目“更新世以来热带西太平洋颗粒藻钙化作用研究”(41876041)

作者简介: 吴晓丹(1985—), 女, 博士, 助理研究员, 主要从事海洋生物地球化学研究, E-mail: xdwu@qdio.ac.cn

通讯作者: 常凤鸣(1973—), 男, 博士, 研究员, 主要从事古海洋学研究, E-mail: chfm@qdio.ac.cn

收稿日期: 2023-07-31; 改回日期: 2023-08-22。 文凤英编辑

temperature, hydrodynamics, and redox conditions are important environmental factors. Acidification of seawater in the SYS will elevate the release of Ex-P and Fe-P into seawater and worsen the degree of eutrophication. Distribution of OP indicated the contribution of biological processes in the open sea in addition to the terrestrial input in the nearshore. The mean value of bioavailable phosphorus including Ex-P, Fe-P and OP was 240.1 mg/kg, which accounted for 46.4% of TP, suggesting that sedimentary P in SYS is more bioavailable, showing a higher risk of P release into the water column, and an important long-term potential contributor to local eutrophication.

Key words: sedimentary phosphorus; bioavailable phosphorus; nutrients; eutrophication; South Yellow Sea

水体富营养化是我国近海生态系统面临的主要威胁之一^[1]。南黄海位于西太平洋边缘, 西南部有来自世界主要大河之一的长江输入, 西侧江苏近岸是我国重要海水养殖区^[2], 其水体富营养化始于20世纪80年代, 与人为活动引发的氮(N)、磷(P)等营养物质排放密切相关^[3]。自2007年以来, 南黄海富营养化环境等驱动的绿潮连年暴发, 对山东和江苏沿岸生态环境和海水养殖等造成了严重危害^[4]。在全球变暖和人为活动双重压力下, 南黄海富营养化还促进了海水脱氧和酸化^[5]。当前, 南黄海富营养化研究主要关注水体营养元素, 对沉积物营养物质再释放及其对水体富营养化态势影响的研究亟待加强。

研究显示南黄海富营养化从早期的N限制转换到近期的P和硅(Si)限制^[6]。P是海洋生态系统中生物生长所必需的重要生源要素之一, 是反映水体富营养化水平的主要因子, 其生物地球化学循环过程与海洋资源的可持续利用和全球变化密切相关^[7]。沉积物是海洋环境中磷的重要储库, 既可接受来自水体沉降与颗粒物输运带来的磷, 又可在适当条件下将其释放至上覆水体参与再循环, 对水体富营养化态势具有重要长期影响^[8]。沉积物总磷(TP)可反映磷在沉积物中的污染程度, 磷的各种赋存形态是评估其迁移转化的重要依据。沉积物中部分形态磷易释放至水体, 有的形态磷可长期埋藏, 对水体中磷浓度和富营养化态势影响具有较大差异^[9]。沉积磷可分为无机磷(IP)和有机磷(OP)2种形态, IP又可分为可交换态磷(Ex-P)、铁结合态磷(Fe-P)、钙结合态磷(Ca-P)、原生碎屑态磷(De-P)等^[10]。磷在沉积物中的赋存形态决定了其吸附、释放特性和稳定矿化程度, 直接影响到水体中磷的浓度, 是评估水体富营养化风险、预测内源磷负荷影响和解析沉积物磷来源的重要依据^[11-13]。因此, 研究沉积物中磷的含量水平和赋存形态分布特征对于探究沉积物-海水界面磷的循环过程、交换和补充机制, 分析预测其生物有效性和潜在供磷能力具有重要意义^[14]。本文聚焦南黄海, 分析了表层沉积物中磷的含量水平、赋存形态和分布特征, 解析了不同形

态磷的来源及与环境因子的潜在关系, 评估了磷的生物有效性和对富营养化态势的影响, 以期为该海域营养盐的补充和转化机制提供新的线索。

1 区域概况

黄海是介于中国大陆和朝鲜半岛的半封闭海域, 以胶东半岛成山角到朝鲜的长山串连线将其分为北黄海和南黄海两部分, 西北部通过渤海海峡与渤海相连, 东部由济州海峡与朝鲜海峡相通, 南以长江口东北岸启东角到济州岛西南角连线与东海分界^[15]。黄海环流主要由黄海暖流(及其余脉)和沿岸流组成^[16]。黄海暖流是该区海水的主要来源, 具有高盐(冬季兼有高温)特征。黄海沿岸流包括西朝鲜沿岸流、辽南沿岸流、苏北近岸流等局部性沿岸流, 均为低盐(冬季兼低温)水流。南黄海表层沉积物以陆源碎屑沉积为主, 在黄海暖流、潮流、风暴潮和沿岸流等复杂水动力作用下进行分异, 形成了细粒泥质沉积区、粗粒级砂质沉积区和混合沉积区, 仅有部分区域出现含砾沉积物^[17]。

2 样品与方法

2.1 样品采集

2011年4月, 搭载“科学三号”考察船在南黄海($33^{\circ}\sim 37^{\circ}\text{N}$ 、 $121^{\circ}\sim 124^{\circ}\text{E}$)范围内开展调查。如图1所示, 调查布设采样断面5条, 采样站位22个, 站位水深为18~83 m, 平均水深为54 m。采样方法、层次和测定方法均按《海洋调查规范》(GB/T 12763-2007)进行。用箱式采样器采集22个表层沉积物样品, 取表层0~2 cm沉积物置于酸洗洁净的聚乙烯密封袋中, 4℃下保存。

2.2 实验分析

将表层沉积物在60℃下烘干, 恒重。TP测定: 准确称取0.10 g干沉积物于550℃条件下灰化样品, 用0.1 mol/L的HCl充分溶解残渣后分取上部清

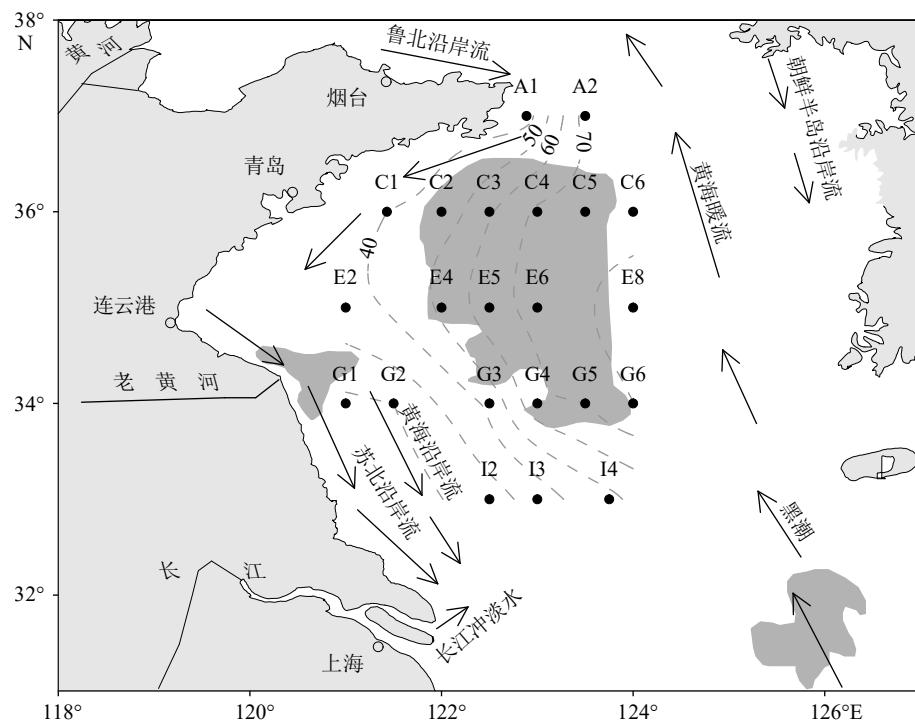


图 1 研究区域海流系统及采样站位分布示意图
等值线代表水深(单位: m),深灰色阴影代表泥质区。

Fig.1 Currents and sampling stations in the study area

Contours represent water depths (m), dark gray shading represents the muddy areas.

液, 以磷钼蓝分光光度法(上海元析 UV-5500PC)进行测定; IP 测定: 准确称取 0.10 g 沉积物于 100 mL 塑料管中, 加入 25 mL 0.1 mol/L 的 HCl, 振荡 2 h 后离心, 分取 5 mL 上清液以磷钼蓝分光光度法进行测定; TP 含量减去 IP 含量即为 OP 含量。形态磷采用改进的 SEDEX 连续提取方法^[18](表 1)测定: 取约 0.15 g 样品, 用 MgCl₂ 溶液(pH=8)提取 Ex-P, 用 CDB 混合浸取液(柠檬酸钠-连二亚硫酸钠-碳酸氢钠缓冲液)(pH=7.6)提取 Fe-P, 用醋酸-醋酸钠缓冲液(pH=4)提取 Ca-P, 用盐酸提取 De-P, 在提取相之间用 MgCl₂ 淋洗, 减少了磷的再吸附效应, 每步浸取液用磷钼蓝分光光度法进行测定, 并做试剂空白。本研究环境相关数据依据《海洋监测规范》(GB 17378-2007)中水体和沉积物分析方法对样品进行处理和测定: 其中海水深度、温度、盐度和 pH 值以船载 CTD 传感器(海鸟 SBE-911 plus)获得, 可溶性硫化物以亚甲基蓝分光光度法(上海元析 UV-5500PC)测定; 沉积物粒度是将样品去除有机质和碳酸盐后, 用激光粒度分析仪(Cilas 940L)测定, 沉积物 TOC 是以重铬酸钾氧化-还原容量法化学滴定, 实验所用试剂均为分析纯或分析纯以上试剂。采用 Surfer 和 Excel 等软件进行绘图和数据处理, 采用 SPSS20.0 软件对实验数据进行统计和分析, 利

表 1 改进的 SEDEX 连续提取方法^[18]
Table 1 Modified SEDEX extraction method^[18]

| 步骤 | 提取试剂和条件 | 磷形态 |
|----|--------------------------------------|------|
| 1 | 1 mol/L MgCl ₂ (pH=8), 2h | Ex-P |
| 2 | CDB (pH=7.6), 8h | Fe-P |
| 3 | 1 mol/L NaAc-Hac (pH=4), 6h | Ca-P |
| 4 | 1 mol/L HCl, 24h | De-P |

用 Pearson 相关性分析讨论不同磷形态及其与环境因子之间的相关性。

3 结果

3.1 上覆水和沉积物理化特征

研究区内表层海水温度的变化范围为 7.0 ~ 10.8 °C, 平均温度为 9.20 °C; 底层海水温度的变化范围为 5.20 ~ 10.7 °C, 平均温度为 8.10 °C。表层水体盐度为 30.0~33.3, 平均盐度为 32.2; 底层水体盐度为 30.0~33.9, 平均盐度为 32.5。水体盐度和温度平面分布(图 2a、b)显示, 低温低盐冲淡水进入长江口外水域, 与高温高盐的海水交汇混合, 形成

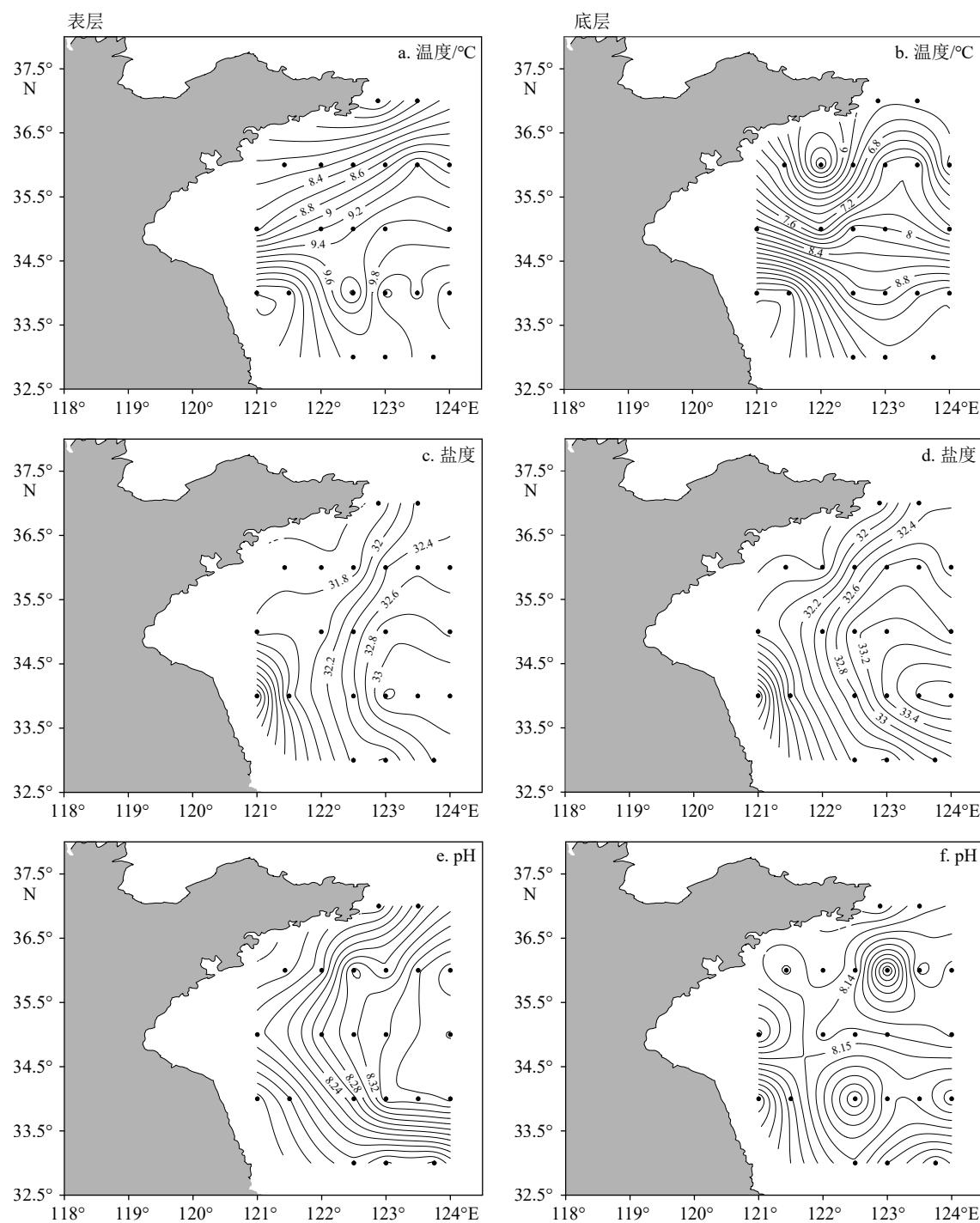


图 2 南黄海表层和底层水体温度、盐度和 pH 值分布特征

Fig.2 Distributions of temperature, salinity, and pH in the surface and bottom waters of South Yellow Sea

了水体盐度和温度沿冲淡水扩展方向由低到高的梯度变化。调查海区 pH 值在表层海水中变化范围为 8.09~8.39, 平均值为 8.25; 底层海水 pH 值变化范围为 8.06~8.21, 平均值为 8.14。

南黄海表层沉积物黏土、粉砂和砂含量范围分别为 6.84%~46.26%、19.58%~79.18% 和 0~73.59%, 平均值分别为 23.70%、56.42% 和 19.79%。受沿岸流影响, 整体呈现出由沿岸区域向中部海域逐渐变

细的分布趋势, 粉砂组分高值主要集中在沿岸和东北区域, 低值位于北部中央区域和南部外海区域; 黏土组分高值出现在东北区域和中部泥质区(图 3a)。细颗粒物质(黏土+粉砂)占 80.2% 以上, 四周低, 中央高, 与中值粒径显著正相关($r=0.878, p<0.01$)。G1 和 I4 两个站位的优势粒径为砂组分, 所占比例分别为 73.6% 和 57.4%, 远大于其他站点, 沉积物 TOC 在这两个站点呈现低值。研究区内 TOC 含量

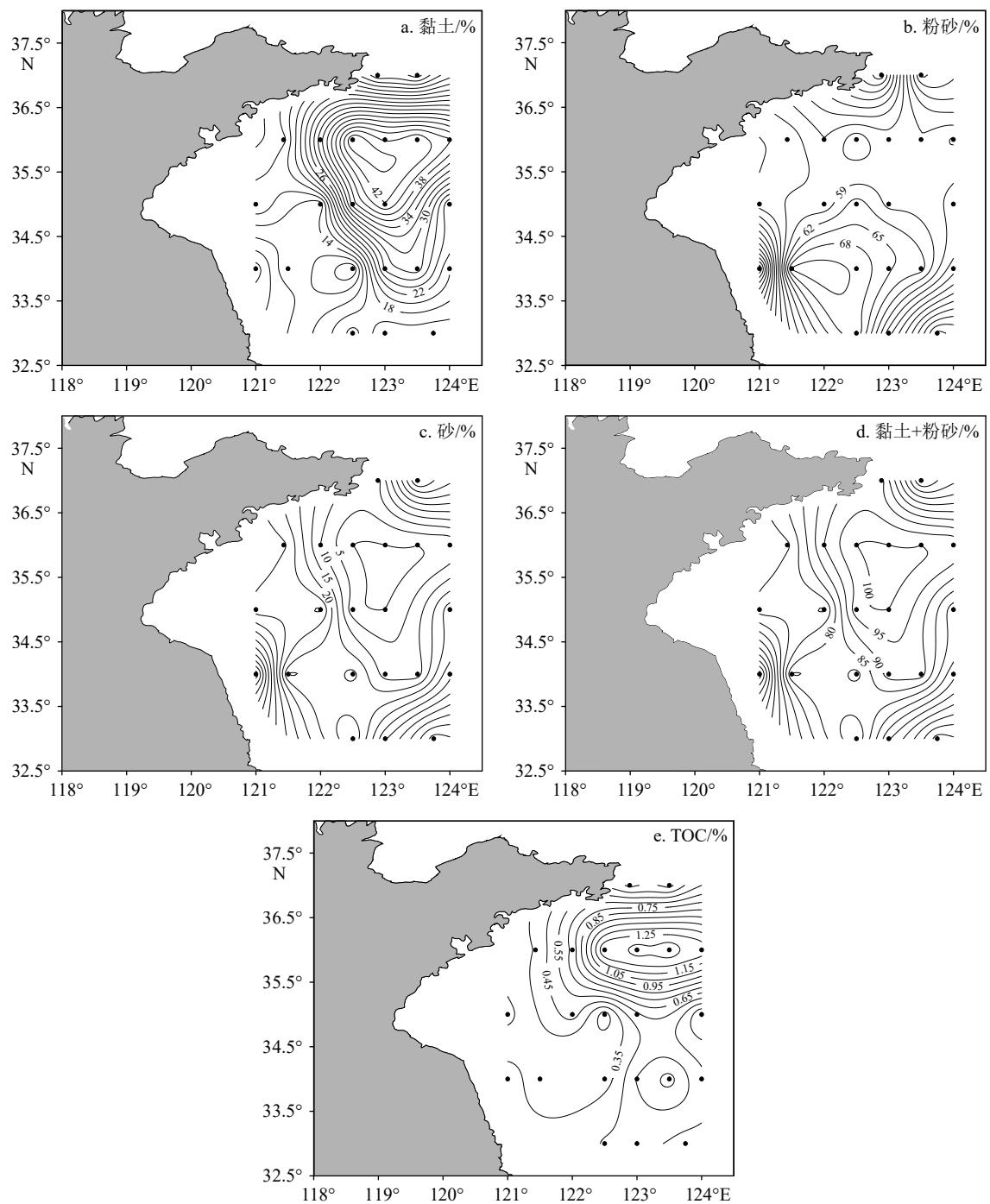


图 3 南黄海表层沉积物黏土、粉砂、砂、黏土+粉砂组分和 TOC 分布特征

Fig.3 Distributions of clay, silt, sand, clay+silt fractions and TOC in the surface sediments of South Yellow Sea

变化范围为 0.19%~1.42%，平均值为 0.58%，高值出现在细颗粒为主的黄海中部泥质区。基于 Shepard 分类法^[19](图 4)，研究区内表层沉积物主要成分为黏土质粉砂和砂质粉砂，仅部分站位为粉砂质砂和粉砂。

3.2 沉积物中总磷和形态磷

南黄海表层沉积物中 TP 和各形态磷含量分布

如图 5 所示。TP 含量范围为 390~630 mg/kg，平均值为 514 mg/kg，最高值出现在 C5 站，最小值出现在 A2 站。根据 TP 含量 500 mg/kg 和 1 300 mg/kg 作为沉积物轻污染、中等污染和重污染的界限标准^[20-21]，南黄海沉积 P 基本处于轻度污染，部分站位处于中度污染。IP 包括 Ex-P、Fe-P、Ca-P 和 De-P，质量浓度范围为 242.38~465.26 mg/kg，平均含量为 346.99 mg/kg，最高值在 C5 站，最低值在 G6 站。Ex-

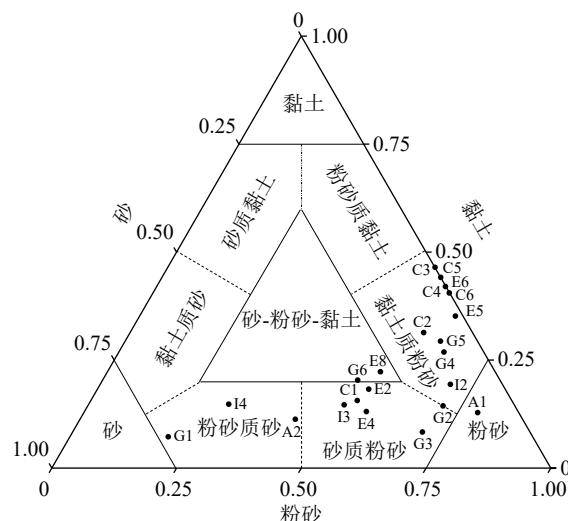
图 4 南黄海表层沉积物的谢帕德分类^[19]

Fig.4 The Shepard's classification^[19] of the surface sediments of South Yellow Sea

P 含量变化范围为 4.93~27.71 mg/kg, 平均值为 15.07 mg/kg, 最高值出现在 G4 站, 最小值出现在 C1 站; Fe-P 含量变化范围为 25.41~133.82 mg/kg, 平均值为 57.96 mg/kg, 最高值出现在 C5 站, 最小值出现在 I3 站; Ca-P 含量变化范围为 79.26~235.06 mg/kg, 平均值为 155.18 mg/kg, 最高值在 E2 站, 最低值在 C2 站; De-P 含量为 82.08~195.09 mg/kg, 平均值为 118.78 mg/kg, 最高值出现在 I2 站, 最小值出现在 C5 站。OP 含量变化范围为 3.98~230.59 mg/kg, 平均值为 167.10 mg/kg, 最高值出现在 G2 站, 最小值出现在 C1 站。

4 讨论

4.1 磷的分布与来源

沉积物各形态 P 呈现出多种不同空间分布模式(图 5), 这不仅与物质来源有关, 而且受沉积物粒度效应、有机质含量、氧化还原环境、沉积速率和人类活动等因素影响, 且不同形态 P 受控程度不同^[22-25]。南黄海表层沉积物中 TP 呈现出离岸越近、含量越高的趋势, 具有明显的陆源输入分布特征。TP 中不同形态 P 平均贡献为 OP>Ca-P>De-P>Fe-P>Ex-P。TP 与 IP($r=0.639, p<0.01$)、OP($r=0.480, p<0.05$)、Ex-P($r=0.526, p<0.05$)、Fe-P($r=0.512, p<0.05$) 和 Ca-P($r=0.519, p<0.05$) 均呈显著正相关关系(表 2), 其中 TP 与 IP 的相关系数要明显高于其他形态, 说明 IP 对 TP 含量水平与分布特征的贡献和影响更显著, 这与 IP 在 TP 的高占比(约 76.39%)相符合(图 6)。

IP 包括 Ex-P、Fe-P、Ca-P 和 De-P, 主要来自生活污水和工业废水, 与区域地质-地球化学背景和人类活动密切相关, 受 pH 值影响较大, 对氧化还原电位等沉积环境改变较敏感, 其迁移转化是沉积物向上覆水释放磷的主要机制之一^[9, 20, 26-27]。IP 与 Fe-P($r=0.595, p<0.01$) 和 Ca-P($r=0.907, p<0.01$) 显著正相关(表 2), 说明 Fe-P 和 Ca-P 是影响 IP 含量与分布的主要形态。Fe-P 与 Ex-P($r=0.727, p<0.01$) 和 Ca-P($r=0.470, p<0.05$) 也具有显著正相关关系(表 2), 说明它们可能具有相似的来源或地球化学行为。

Ex-P 指可弱吸附和交换的存在于孔隙水的磷, 是沉积物中最活性、变化范围最大的形态^[28], pH、温度、水体动力、氧化还原环境和生物扰动等可使其通过再悬浮或渗透带至上覆水, 直接参与生态系统循环^[29-30]。本研究中, Ex-P 占 TP 的 1.20%~4.56%, 平均值为 2.91%, 在 4 种 IP 形态中含量最低, 占 TP 的比值也最低, 其中 C1 站占比最小, E4 站占比最大(图 6)。通过物理吸附于颗粒物表面的 Ex-P, 随着有机物降解释放至沉积物矿物表面^[31], 与沉积物黏土组分含量显著正相关($r=0.426, p<0.05$)(图 7a), 说明粒度是影响其含量和分布的重要因素^[32-33], 细颗粒物质拥有较大比表面积, 为磷酸盐的吸附提供了更多结合位点^[8]。值得关注的是, Ex-P 含量与表层水体 pH 值显著正相关($r=0.564, p<0.01$, 表 3), 推测南黄海底层海水酸化趋势^[5](pH 降低)可能促进了沉积物中 Ex-P 向海水释放, 加剧海水富营养化程度。

Fe-P 主要指吸附于铁锰氢氧化物的磷, 是迁移转化的重要形态, 氧化还原条件、pH 和生物作用等均可影响其稳定性^[34], 可指示磷的来源并作为环境污染程度的指标^[35]。本研究中, Fe-P 占 TP 的 5.19%~21.24%(图 6), 在 4 种 IP 形态中占比仅高于 Ex-P。Fe-P 与黏土组分显著正相关($r=0.667, p<0.01$), 与砂组分显著负相关($r=-0.510, p<0.05$)(图 7b), 说明细颗粒为磷酸盐吸附在铁氧表面提供了更多结合位点^[31, 36]。Fe-P 高值通常出现在有明显河流输入的沿岸地区, 如密西西比河^[37]和长江口区域^[38]。从淡水区到海水, 水体盐度和 pH 值升高, 磷酸盐存在形式由 $H_2PO_4^-$ 到 HPO_4^{2-} , 表面电荷的改变抑制了磷酸盐在铁氧表面的吸附^[39]。Fe-P 与水深($r=0.530, p<0.05$)、pH($r=0.602, p<0.01$) 和硫化物($r=0.535, p<0.05$) 均具有显著正相关关系(表 3), 说明深水、高 pH 值和还原环境等均能促进 Fe-P 在沉积物中富集。南黄海底层海水酸化趋势^[5]将促使沉积物中 Fe-P 向海水释放, 加剧海水富营养化程度。

Ca-P 主要指自身成因和生物成因的自生磷灰

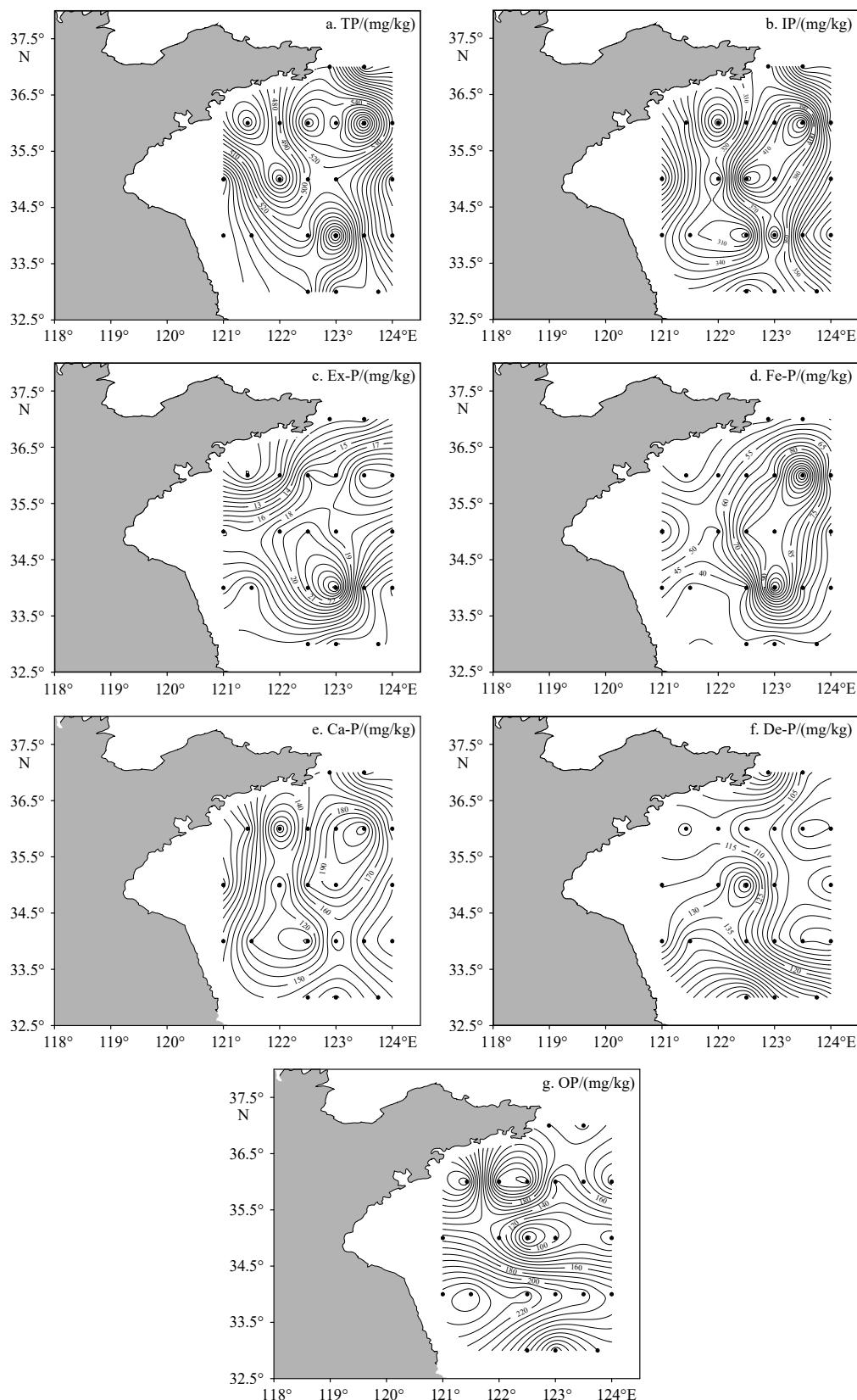


图 5 南黄海表层沉积物中总磷及各形态 P 分布特征

Fig.5 Distributions of total and various forms of phosphorus in the surface sediments of South Yellow Sea

石磷及与自生碳酸钙共沉淀的磷(包括水体中的生物残骸),一般形成于生物骨骼碎屑或海洋成岩作

用,是一种海洋源的沉积磷^[40-42],在本研究中占 TP 的 16.18%~48.33%,平均值为 30.17%,最低比例

表 2 南黄海表层沉积物中各形态磷相关性

Table 2 Correlation among various phosphorus forms in the surface sediments of South Yellow Sea

| 参数 | TP | IP | OP | Ex-P | Fe-P | Ca-P | De-P |
|------|----------------|----------------|--------|----------------|----------------|-------|------|
| TP | 1 | | | | | | |
| IP | 0.639** | 1 | | | | | |
| OP | 0.480* | -0.368 | 1 | | | | |
| Ex-P | 0.526* | 0.423 | 0.154 | 1 | | | |
| Fe-P | 0.512* | 0.595** | -0.059 | 0.727** | 1 | | |
| Ca-P | 0.519* | 0.907** | -0.408 | 0.222 | 0.470* | 1 | |
| De-P | 0.085 | 0.271 | -0.207 | -0.271 | -0.457* | 0.082 | 1 |

注: **: $p < 0.01$, *: $p < 0.05$ 。

在 C2 站, 最高比例在 C1 站(图 6)。从含量看, Ca-P 是 IP 主导形态, 说明海洋源 P 是该区域沉积 P 的重要来源。Ca-P 与分析的环境参数均无相关性(表 3、图 7c), 说明其不易受控于周边环境的影响, 也反映其在沉积物中稳定性较强, 不易参与再循环。

De-P 指原生碎屑磷, 主要来源于流域内风化侵蚀产物中磷灰石矿物晶屑等, 可反映流域内侵蚀速率大小及侵蚀程度强弱^[43-44], 在本研究中占 TP 的 13.03%~34.23%, 平均值为 23.46%, 最小比例在 C5 站, 最大比例在 I2 站, 是 IP 第二主导形态(图 6), 其比例小于具有明显大河输入的长江口、东海陆架区^[38, 45]和渤海^[46]。在长江冲淡水北向分支流经的西南方向出现高值, 说明 De-P 与陆源物质输运有关, 在冲淡水的携带下向外搬运^[47]。De-P 含量与细颗粒黏土组分显著负相关($r = -0.459, p < 0.05$, 图 7d), 说明其在细颗粒沉积物中含量较少, 这是因为其属

于颗粒物内部的碎屑矿物, 主要存在于粗颗粒物中, 含量随沉积物粒径的增大而增加。

研究区内 OP/TP 小于 IP/TP, OP 作为沉积磷和有机质重要组分, 在微生物和酶作用下转化为生物活性磷, 是水体生物可利用磷的重要来源^[48]。OP 占 TP 的 12.54%~48.97%, 平均值为 32.35%(图 6), 主要源自陆源输入和生物过程^[46, 49]。OP 占比高值常出现在有机碳丰富的泥质区, 与沿岸污水、农业和水产业流出物有关^[50]。研究区东北部 OP 高值可能是因为该区具有较高的生产力, 富含有机物的生物有机体残骸沉降于此(图 5)。海洋沉积物有机碳和磷摩尔比(OC/OP)可解释沉积磷行为, 区分有机质来源^[51-53]。新鲜海洋浮游生物 OC/OP 比值为 106, 陆源植物比值介于 800~2050 之间^[54]。本研究中, OC/OP 比值变化范围为 27~260, 平均比值为 96, 大多数站位该比值小于 106(图 8), 说明到达沉积物-水体界面的有机质并非新生的海洋碎屑物质, 出现在近岸地区的 OC/OP 高值显示了陆源输入的主导作用, 而远岸地区的高值是由于在早期成岩时期有机质的氧化降解过程中 P 优先再生^[40]。

4.2 沉积 P 的再释放趋势及其对富营养化态势的影响

TP 浓度难以准确反映沉积磷的地球化学行为, 而不同形态磷对水体磷负荷贡献存在显著差异。生物有效磷(BAP)是指易从沉积物中释放, 对水体磷含量和分布影响大的组分。沉积物中 Ex-P 最具生物可利用性; 当 Fe^{3+} 被还原成 Fe^{2+} 时, Fe-P 会被释放, 具有重要潜在生物有效性^[29]; OP 随着微生物再矿化作用释放为可溶解 IP 被生物利用^[37]; Ca-P 在近

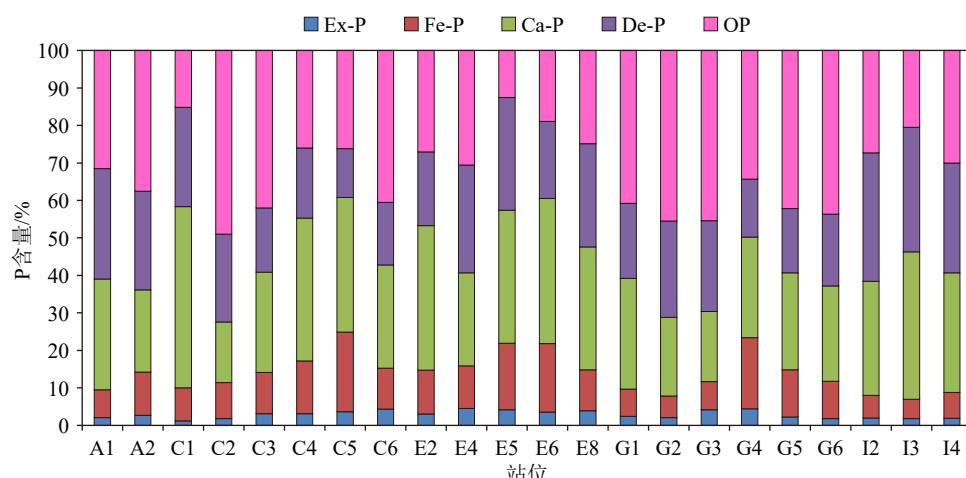


图 6 南黄海表层沉积物中形态磷占比

Fig.6 Percentage of phosphorus forms relative to the total phosphorus in the surface sediments of South Yellow Sea

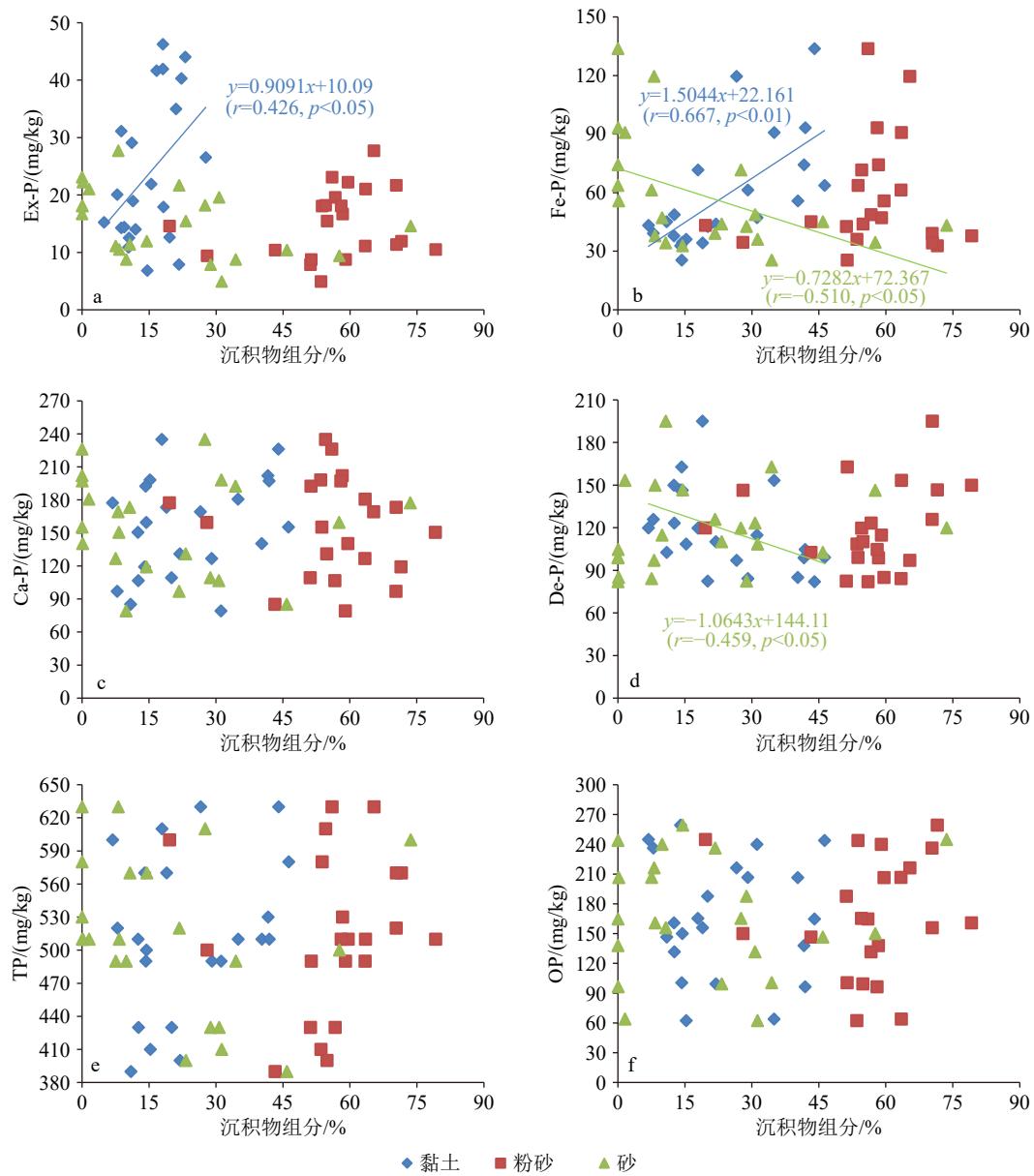


图 7 南黄海表层沉积物形态磷与沉积物组分相关关系

Fig.7 Relationships between phosphorus forms and sediment grain size fractions in the surface sediments of South Yellow Ses

岸物理化学条件下几乎不溶解,是不易被生物利用的形态^[55]; De-P 来源于变质岩中的磷灰石,难以被生物利用。因此, Ex-P、Fe-P 和 OP 通过一定物理、化学和生物过程可被释放,属于 BAP, 代表可释放至上覆水体磷的上限^[56], 是调控水体富营养化态势的重要因素。

南黄海表层沉积物 BAP(Ex-P + Fe-P + OP)含量变化范围为 103.3~363.6 mg/kg, 平均值为 240.1 mg/kg, 占 TP 的 25.2%~60.4%, 平均占比为 46.4%。BAP 构成了南黄海沉积 P 的主要组成部分, 其中黄海中部泥质区南端 G4 处 BAP 含量最高, BAP/TP 比例也最高(图 9)。研究区内 BAP 含量南部大于北部, 与 OP 分布特征相似, 说明 OP 是 BAP 的主要组

成部分。总的来说, 南黄海表层沉积物中 BAP 的高含量(240.1 mg/kg)和高占比(46.4%)均说明该区域沉积 P 具有较强的再释放潜能, 尤其是在底层海水酸化的背景下, 可显著加剧区域水体富营养化态势。

5 结论

(1) 南黄海表层沉积物 TP 含量为 390~630 mg/kg, 均值为 514 mg/kg, 总体处于轻度污染, 部分站位处于中度污染, 陆源输入和生物过程是影响 TP 含量分布的主要因素。

(2) 南黄海表层沉积物不同形态 P 平均贡献为 OP>Ca-P>De-P>Fe-P>Ex-P。TP 以 IP 为主, 而

表 3 南黄海表层沉积物中形态磷与环境参数相关性

Table 3 Correlation among various phosphorus forms and environmental parameters in the surface sediments of South Yellow Sea

| 参数 | TP | IP | OP | Ex-P | Fe-P | Ca-P | De-P |
|-----------|--------|--------|--------|----------------|----------------|--------|-----------------|
| 水深 | -0.317 | -0.107 | -0.261 | 0.320 | 0.503* | -0.087 | -0.682** |
| 表层海水硫化物 | 0.368 | 0.148 | 0.273 | 0.029 | 0.092 | 0.025 | 0.208 |
| 底层海水硫化物 | 0.223 | 0.228 | -0.003 | 0.342 | 0.535* | 0.133 | -0.256 |
| 表层海水温度 | 0.280 | 0.124 | 0.196 | 0.121 | 0.050 | 0.071 | 0.106 |
| 底层海水温度 | 0.349 | 0.206 | 0.188 | -0.041 | -0.134 | 0.171 | 0.354 |
| 表层海水盐度 | -0.192 | 0.023 | -0.258 | 0.209 | 0.359 | -0.051 | -0.260 |
| 底层海水盐度 | -0.192 | 0.001 | -0.233 | 0.271 | 0.415 | -0.071 | -0.347 |
| 表层海水 pH 值 | -0.079 | -0.055 | -0.033 | 0.564** | 0.602** | -0.092 | -0.687** |
| 底层海水 pH 值 | -0.049 | -0.168 | 0.133 | 0.053 | 0.020 | -0.274 | -0.006 |

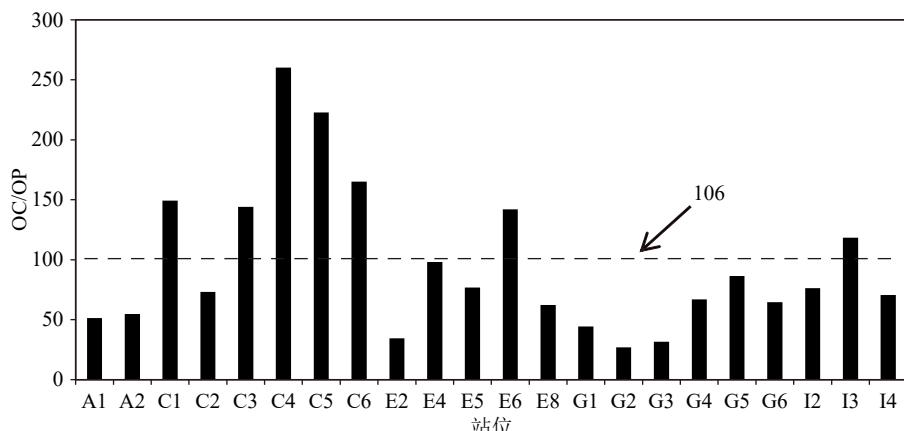
注: **: $p<0.01$; *: $p<0.05$ 。

图 8 南黄海表层沉积物中 OC/OP 摩尔比

Fig.8 Molar ratio of OC/OP in the surface sediments of South Yellow Sea

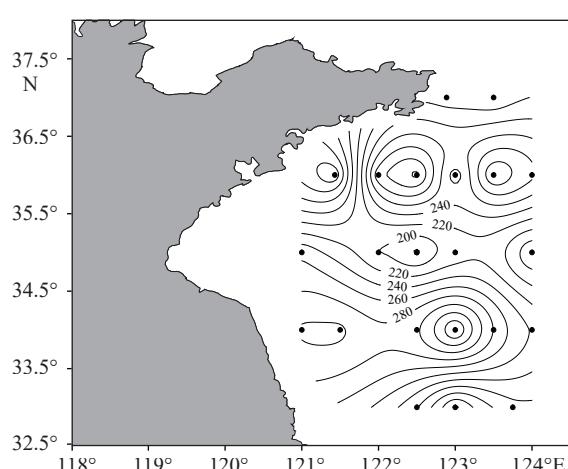


图 9 南黄海表层沉积物中 BAP(Ex-P + Fe-P + OP) 的分布特征

Fig.9 Distributions of BAP (Ex-P + Fe-P + OP) in the surface sediments of South Yellow Sea

后者又主要由 Ca-P 和 De-P 组成。沉积物粒度、海水 pH 值、氧化还原状况等环境因素是影响沉积 P 向水体释放的重要因素, 海水酸化可能促进 Ex-P 和 Fe-P 向上覆海水释放。

(3) BAP 包括 Fe-P、Ex-P 和 OP, 平均含量 240.1 mg/kg, 约占 TP 的一半。较高的生物可利用 P 水平说明南黄海沉积 P 具有较强的再释放潜能, 在海水酸化等环境影响下可加剧水体富营养化态势。南黄海是我国绿潮孕育和爆发的主要场所, 未来的海水富营养化形成演化和绿潮等海洋灾害控制研究应着重关注沉积 P 的再释放过程及其生态环境效应。

参考文献 (References)

- [1] Wang B D, Xin M, Wei Q S, et al. A historical overview of coastal eutrophication in the China Seas[J]. *Marine Pollution Bulletin*,

- 2018, 136: 394-400.
- [2] 黎慧, 万夕和, 王李宝, 等. 南黄海辐射沙脊群海域氮磷的季节变化及潜在性富营养化分析 [J]. 生态科学, 2016, 35(2): 75-80. [LI Hui, WAN Xihe, WANG Libao, et al. Seasonal change of nitrogen and phosphorus and analysis of potential eutrophication in radial sand ridge group region of the South Yellow Sea[J]. Ecological Science, 2016, 35(2): 75-80.]
- [3] 杨庶, 杨茜, 曲克明, 等. 南黄海近海富营养化长期演变的沉积记录 [J]. 海洋与湖沼, 2017, 48(1): 22-28. [YANG Shu, YANG Qian, QU Keming, et al. Sedimental records of eutrophication in coastal waters of the southern Yellow Sea[J]. Oceanologia et Limnologia Sinica, 2017, 48(1): 22-28.]
- [4] 颜天, 于仁成, 周名江, 等. 黄海海域大规模绿潮成因与应对策略: “鳌山计划”研究进展 [J]. 海洋与湖沼, 2018, 49(5): 950-958. [YAN Tian, YU Rencheng, ZHOU Mingjiang, et al. Mechanism of massive formation and prevention strategy against large-scale green tides in the south yellow sea[J]. Oceanologia et Limnologia Sinica, 2018, 49(5): 950-958.]
- [5] 韦钦胜, 王保栋, 姚庆祯, 等. 海水增温和富营养化驱动下的黄海水体脱氧和酸化 [C]//中国海洋学会 2017 年学术年会论文集. 青岛: 中国海洋学会, 2017: 83-97. [WEI Qinsheng, WANG Baodong, YAO Qingzhen, et al. Deoxygenation and acidification of Yellow Sea waters driven by seawater warming and eutrophication[C]//Proceedings of the 2017 Annual Academic Conference of the Oceanic Society of China. Qingdao, 2017: 83-97.]
- [6] Wei Q S, Yao Q Z, Wang B D, et al. Long-term variation of nutrients in the southern Yellow Sea[J]. *Continental Shelf Research*, 2015, 111: 184-196.
- [7] 宋金明, 李学刚, 邵君波, 等. 南黄海沉积物中氮、磷的生物地球化学行为 [J]. 海洋与湖沼, 2006, 37(4): 370-376. [SONG Jimming, LI Xuegang, SHAO Junbo, et al. Biogeochemical characteristics of nitrogen and phosphorus in the south Yellow Sea sediments[J]. Oceanologia et Limnologia Sinica, 2006, 37(4): 370-376.]
- [8] Meng J, Yu Z G, Yao Q Z, et al. Distribution, mixing behavior, and transformation of dissolved inorganic phosphorus and suspended particulate phosphorus along a salinity gradient in the Changjiang Estuary[J]. *Marine Chemistry*, 2015, 168: 124-134.
- [9] Barik S K, Bramha S, Bastia T K, et al. Characteristics of geochemical fractions of phosphorus and its bioavailability in sediments of a largest brackish water lake, South Asia[J]. *Ecohydrology & Hydrobiology*, 2019, 19(3): 370-382.
- [10] Ruttenberg K C, Berner R A. Authigenic apatite formation and burial in sediments from non-upwelling, continental margin environments [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1993, 57(5): 991-1007.
- [11] Li C L, Yang D Z, Zhai W D. Effects of warming, eutrophication and climate variability on acidification of the seasonally stratified North Yellow Sea over the past 40 years[J]. *Science of the Total Environment*, 2022, 815: 152935.
- [12] Sun Y Q, Yao L L, Liu J L, et al. Prevention strategies for green tides at source in the Southern Yellow Sea[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2022, 178: 113646.
- [13] Li D X, Gao Z Q, Wang Z C. Analysis of the reasons for the outbreak of Yellow Sea green tide in 2021 based on long-term multi-source data[J]. *Marine Environmental Research*, 2022, 178: 105649.
- [14] Wang J J, Beusen A H W, Liu X C, et al. Spatially explicit inventory of sources of nitrogen inputs to the Yellow Sea, East China Sea, and South China Sea for the period 1970-2010[J]. *Earth's Future*, 2020, 8(10): e2020EF001516.
- [15] 秦蕴珊, 赵一阳, 陈丽蓉, 等. 黄海地质 [M]. 北京: 海洋出版社, 1989. [QIN Yunshan, ZHAO Yiyang, CHEN Lirong, et al. Yellow Sea Geology[M]. Beijing: Ocean Press, 1989.]
- [16] 苏纪兰, 袁业立. 中国近海水文 [M]. 北京: 海洋出版社, 2005. [SU Jilan, YUAN Yeli. Modern Hydrology in China[M]. Beijing: Ocean Press, 2005.]
- [17] 石学法, 刘焱光, 乔淑卿, 等. 渤海、黄海和东海沉积物类型图 [M]. 北京: 科学出版社, 2021. [SHI Xuefa, LIU Yanguang, QIAO Shuqing, et al. Sediment Type Map of the Bohai Sea, Yellow Sea and East China Sea[M]. Beijing: Science Press, 2021.]
- [18] Aydin I, Aydin F, Saydut A, et al. A sequential extraction to determine the distribution of phosphorus in the seawater and marine surface sediment[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 168(2-3): 664-669.
- [19] Shepard F P. Nomenclature based on sand-silt-clay ratios[J]. *Journal of Sedimentary Research*, 1954, 24(3): 151-158.
- [20] Fu Z H, Hong Z J, Wei J L, et al. Phosphorus fractionation and adsorption characteristics in drinking water reservoir inlet river sediments under human disturbance[J]. *Journal of Soils and Sediments*, 2022, 22(9): 2530-2547.
- [21] 黎睿, 王圣瑞, 肖尚斌, 等. 长江中下游与云南高原湖泊沉积物磷形态及内源磷负荷 [J]. 中国环境科学, 2015, 35(6): 1831-1839. [LI Rui, WANG Shengrui, XIAO Shangbin, et al. Sediments phosphorus forms and loading in the lakes of the mid-lower reaches of the Yangtze River and Yunnan Plateau, China[J]. *China Environmental Science*, 2015, 35(6): 1831-1839.]
- [22] Luo C Y, Wen S L, Lu Y H, et al. Coprecipitation of humic acid and phosphate with Fe(III) enhances the sequestration of carbon and phosphorus in sediments[J]. *Chemical Geology*, 2022, 588: 120645.
- [23] Ding S, Liu Y, Dan S F, et al. Historical changes of sedimentary P-binding forms and their ecological driving mechanism in a typical "grass-algae" eutrophic lake[J]. *Water Research*, 2021, 204: 117604.
- [24] Cheng X L, Huang Y N, Li R, et al. Impacts of water temperature on phosphorus release of sediments under flowing overlying water[J]. *Journal of Contaminant Hydrology*, 2020, 235: 103717.
- [25] Ding S M, Sun Q, Chen X, et al. Synergistic adsorption of phosphorus by iron in lanthanum modified bentonite (Phoslock[®]): New insight into sediment phosphorus immobilization[J]. *Water Research*, 2018, 134: 32-43.
- [26] Chen X M, Zhang W, Yin Y P, et al. Seasonal variation characteristics and release potential of phosphorus in sediments: a case study of the

- Qiuxi River, a typical diffuse source pollution river in southwestern China[J]. *Journal of Soils and Sediments*, 2021, 21(1): 575-591.
- [27] Liu Y Q, Cao X Y, Li H, et al. Distribution of phosphorus-solubilizing bacteria in relation to fractionation and sorption behaviors of phosphorus in sediment of the Three Gorges Reservoir[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2017, 24(21): 17679-17687.
- [28] Kaiserli A, Voutsas D, Samara C. Phosphorus fractionation in lake sediments - lakes Volvi and Koronia, N. Greece[J]. *Chemosphere*, 2002, 46(8): 1147-1155.
- [29] Chen H J. Surface-flow constructed treatment wetlands for pollutant removal: applications and perspectives[J]. *Wetlands*, 2011, 31(4): 805-814.
- [30] 周帆琦, 沙茜, 张维昊, 等. 武汉东湖和南湖沉积物中磷形态分布特征与相关分析 [J]. *湖泊科学*, 2014, 26(3): 401-409. [ZHOU Fanqi, SHA Qian, ZHANG Weihao, et al. Distribution and correlation analysis of phosphorus fractions in the sediments from the Lake Nanhu and Lake Donghu in Wuhan[J]. *Journal of Lake Sciences*, 2014, 26(3): 401-409.]
- [31] Andrieux-Loyer F, Aminot A. Phosphorus forms related to sediment grain size and geochemical characteristics in French coastal areas[J]. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 2001, 52(5): 617-629.
- [32] 魏俊峰, 陈洪涛, 刘月良, 等. 2008 年调水调沙期间黄河下游悬浮颗粒物中磷的赋存形态 [J]. *环境科学*, 2011, 32(2): 368-374. [WEI Junfeng, CHEN Hongtao, LIU Yueliang, et al. Phosphorus forms of the suspended particulate matter in the Yellow River downstream during water and sediment regulation 2008[J]. *Environmental Science*, 2011, 32(2): 368-374.]
- [33] 于子洋, 杜俊涛, 姚庆祯, 等. 黄河口湿地表层沉积物中磷赋存形态的分析 [J]. *环境科学*, 2014, 35(3): 942-950. [YU Ziyang, DU Juntao, YAO Qingzhen, et al. Distribution of phosphorus in surface sediments from the Yellow River Estuary wetland[J]. *Environmental Science*, 2014, 35(3): 942-950.]
- [34] 于佳真, 王晓昌, 薛涛, 等. 不同温度下西安汉城湖沉积物吸附、释放特性和磷形态 [J]. *环境工程学报*, 2016, 10(11): 6275-6282. [YU Jiazen, WANG Xiaochang, XUE Tao, et al. Phosphorus sorption, release characteristic under different temperature and phosphorus fractions in sediments of Hancheng Lake in Xi'an[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2016, 10(11): 6275-6282.]
- [35] 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 Weizhong, HUANG Xiaoping, SUN Cuici. 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.]
- [36] 周爱民, 王东升, 汤鸿霄. 磷(P)在天然沉积物水界面上的吸附 [J]. *环境科学学报*, 2005, 25(1): 64-69. [ZHOU Aimin, WANG Dongsheng, TANG Hongxiao. Adsorption of phosphorus on sediment-water interface[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2005, 25(1): 64-69.]
- [37] Sutula M, Bianchi T S, McKee B A. Effect of seasonal sediment stor-
- age in the lower Mississippi River on the flux of reactive particulate phosphorus to the Gulf of Mexico[J]. *Limnology and Oceanography*, 2004, 49(6): 2223-2235.
- [38] Meng J, Yao P, Yu Z G, et al. Speciation, bioavailability and preservation of phosphorus in surface sediments of the Changjiang Estuary and adjacent East China Sea inner shelf[J]. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 2014, 144: 27-38.
- [39] Baken S, Moens C, Van Der Grift B, et al. Phosphate binding by natural iron-rich colloids in streams[J]. *Water Research*, 2016, 98: 326-333.
- [40] Sekula-Wood E, Benitez-Nelson C R, Bennett M A, et al. Magnitude and composition of sinking particulate phosphorus fluxes in Santa Barbara Basin, California[J]. *Global Biogeochemical Cycles*, 2012, 26(2): GB2023.
- [41] 乔永民, 郭佳, 杨骏, 等. 洱海湖滨带与湖中心带表层沉积物磷的形态对比分析与环境学意义 [J]. *生态科学*, 2017, 36(4): 38-45. [QIAO Yongmin, GUO Jia, YANG Jun, et al. Comparative analysis of phosphorus fraction in surface sediment between lakeside and middle zone of Erhai Lake and its environmental significance[J]. *Ecological Science*, 2017, 36(4): 38-45.]
- [42] Bańkowska-Sobczak A, Blazejczyk A, Eiche E, et al. Phosphorus inactivation in lake sediments using calcite materials and controlled resuspension-mechanism and efficiency[J]. *Minerals*, 2020, 10(3): 223.
- [43] 孟佳, 姚庆祯, 陈洪涛, 等. 北黄海表层沉积物中颗粒态磷的形态分布 [J]. *环境科学*, 2012, 33(10): 3361-3367. [MENG Jia, YAO Qingzhen, CHEN Hongtao, et al. Forms and distributions of particulate phosphorus in the surface sediments of North Yellow Sea[J]. *Environmental Science*, 2012, 33(10): 3361-3367.]
- [44] 江雪, 文帅龙, 姚书春, 等. 天津于桥水库沉积物磷赋存特征及其环境意义 [J]. *湖泊科学*, 2018, 30(3): 628-639. [JIANG Xue, WEN Shuailong, YAO Shuchun, et al. Environmental significance of phosphorus existing forms in the sediments of Yuqiao Reservoir in Tianjin[J]. *Journal of Lake Sciences*, 2018, 30(3): 628-639.]
- [45] Yang B, Song G D, Liu S M, et al. Phosphorus recycling and burial in core sediments of the East China Sea[J]. *Marine Chemistry*, 2017, 192: 59-72.
- [46] Liu S M, Zhang J, Chen H T, et al. Benthic nutrient recycling in shallow coastal waters of the Bohai Sea[J]. *Chinese Journal of Oceanology and Limnology*, 2004, 22(4): 365-372.
- [47] Bastami K D, Neyestani M R, Raeisi H, et al. Bioavailability and geochemical speciation of phosphorus in surface sediments of the Southern Caspian Sea[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2018, 126: 51-57.
- [48] 向速林, 吴涛哲, 龚聪远, 等. 去除有机质对城市浅水湖泊氮磷释放特征的影响 [J]. *水土保持通报*, 2021, 41(5): 9-14,74. [XIANG Sulin, WU Taozhe, GONG Congyuan, et al. Effects of organic matter removal on nitrogen and phosphorus release characteristics from surface sediments in urban shallow lakes[J]. *Bulletin of Soil and Water Conservation*, 2021, 41(5): 9-14,74.]
- [49] Zhuang W, Gao X L, Zhang Y, et al. Geochemical characteristics of

- phosphorus in surface sediments of two major Chinese mariculture areas: The Laizhou Bay and the coastal waters of the Zhangzi Island[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2014, 83(1): 343-351.
- [50] 潘成荣, 汪家权, 郑志侠, 等. 巢湖沉积物中氮与磷赋存形态研究[J]. 生态与农村环境学报, 2007, 23(1): 43-47. [PAN Chengrong, WANG Jiaquan, ZHENG Zhixia, et al. Forms of phosphorus and nitrogen existing in sediments in Chaohu Lake[J]. *Journal of Ecology and Rural Environment*, 2007, 23(1): 43-47.]
- [51] Rydin E, Malmaeus J M, Karlsson O M, et al. Phosphorus release from coastal Baltic Sea sediments as estimated from sediment profiles[J]. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 2011, 92(1): 111-117.
- [52] Mort H P, Slomp C P, Gustafsson B G, et al. Phosphorus recycling and burial in Baltic Sea sediments with contrasting redox conditions[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2010, 74(4): 1350-1362.
- [53] Lukkari K, Leivuori M, Vallius H, et al. The chemical character and burial of phosphorus in shallow coastal sediments in the northeastern Baltic Sea[J]. *Biogeochemistry*, 2009, 94(2): 141-162.
- [54] Redfield A C, Ketchum B H, Richards F A. The influence of organisms on the composition of seawater[M]//Hill M N. *The Sea*. New York: Wiley InterScience, 1963.
- [55] Coelho J P, Flindt M R, Jensen H S, et al. Phosphorus speciation and availability in intertidal sediments of a temperate estuary: relation to eutrophication and annual P-fluxes[J]. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 2004, 61(4): 583-590.
- [56] Prasad M B K, Ramanathan A L. Dissolved organic nutrients in the Pichavaram mangrove waters of east coast of India[J]. *Indian Journal of Geo-Marine Sciences*, 2008, 37(2): 141-145.