

文章编号: 1674-5566(2023)03-0618-10

DOI:10.12024/jso.20220503840

长江口沉积物有机碳及溶解有机质结构对外源磷输入的响应

林俊, 杨红, 王春峰

(上海海洋大学 海洋生态与环境学院, 上海 201306)

摘要: 采用泥(沉积物)水质量比约为 1:1、周期为 56 d 的室内模拟试验系统设置包括对照组在内的 6 个不同质量浓度的过磷酸钠试验组, 研究不同水平的外源磷输入所引起的沉积物中总有机碳(Total organic carbon, TOC)含量的变化特征。同时, 运用紫外-可见光吸收光谱方法研究含磷物质的加入对沉积物中溶解有机质结构变化的影响。实验结果显示: 各实验组沉积物 TOC 含量在第 56 天比对照组分别减少了 3.60%、7.08%、8.09%、9.33%、11.80%, 表明随着外源磷输入量增加, 长江口沉积物中 TOC 加速分解。在试验周期内, 沉积物溶解有机质的腐殖化程度、芳香化程度最大值与磷的输入量呈正相关。溶解有机质分子量和芳香环结构变化幅度与外源磷的输入量呈正相关, 说明外源磷输入量的增大能够加快沉积物溶解有机质的变化。随着实验时间的增加, 不同磷水平溶解有机质的腐殖化程度和芳香化程度呈现先上升后下降的趋势, 而溶解有机质的分子量随着时间的增加逐渐减小, 其芳香环取代基上的取代基逐渐替换为更具有活性的官能团, 表明沉积物有机碳含量减少过程中先生成腐殖质, 随着腐殖质继续分解, 其腐殖化程度降低, 且腐殖化程度和芳香化程度具有同一性。

关键词: 长江口; 沉积物; 磷; 总有机碳; 溶解有机质结构; 光谱特征

中图分类号: X 142; P 736.4 **文献标志码:** A

近年来, 人类活动已经成为地球系统元素循环重要的驱动力, 造成大量环境问题, 其导致磷进入环境是化学风化释放磷的四倍多^[1]。有研究^[2]表明, 磷含量在沉积物中不断增加会加快沉积物中总有机碳(Total organic carbon, TOC)转化速率。这是由于外源磷的输入能够为微生物生长提供必要的营养物质, 促进其生长繁殖^[3]。其中, 活性磷酸盐能够直接被微生物利用于生命活动, 同时, 微生物也能够将沉积物中不溶性无机磷和有机磷转变为可溶性无机磷进而加以利用^[4], 而沉积物泥水界面中的磷中约有 80% 是具有活性的^[5], 在总磷(Total phosphorus, TP)含量中的占比较高。微生物不仅是有机质的组成成分, 还能促进有机质的分解和转化。一般而言, 沉积物中的固相有机碳较难分解, 可溶性的有机碳是沉积物 TOC 中最活跃的部分, 更容易被微生物利用分解^[6]。DOC 在生态系统碳循环中具有

重要的作用, 它具有生物可降解性, 能够被微生物迅速分解利用^[7]。DOC 是溶解有机质的重要组成部分和研究沉积物有机碳动态的敏感性评价指标^[8]。且溶解有机质的结构特性对沉积物碳库的固定及释放过程意义重大, 例如, 来源于木质素的芳香类化合物较稳定, 而碳水化合物则容易被呼吸损失^[9-10]。孙莉英等^[11]曾利用紫外-可见光谱和三维荧光光谱分析了黄河表层沉积物提取腐殖质的分子量及芳香度关系。来守军等^[12]对双江镇采样点消落带沉积物腐殖化和芳香化程度进行了研究。李震宇等^[13]用红外光谱分析了西湖沉积物腐殖质的组成。

长江口年径流量约为 $9.76 \times 10^{11} \text{ m}^3$, 每年由此进入到海洋中的磷含量约为 $1.03 \times 10^6 \text{ t}$, 水体中大多数的磷都沉积在海陆边缘的底泥中^[14]。进入到沉积物的磷会对沉积物中的有机碳的矿化作用具有促进作用^[2]。有机碳发生矿化的过

收稿日期: 2022-05-02 修回日期: 2022-07-03

基金项目: 上海市滨海典型海域生态环境质量提升技术研究(沪海科 2015-02)

作者简介: 林俊(1995—), 男, 硕士研究生, 研究方向为海洋环境科学。E-mail: llnjun2018@163.com

通信作者: 杨红, E-mail: hyang@shou.edu.cn

版权所有 ©《上海海洋大学学报》编辑部(CC BY-NC-ND 4.0)

Copyright © Editorial Office of Journal of Shanghai Ocean University (CC BY-NC-ND 4.0)

<http://www.shhydx.com>

程中,原来沉积物中通过络合、吸附被有机碳有效控制的各种有毒有害物质进入水体,导致生态系统水质恶化与水体富营养化现象^[15]。沉积物中有机碳在生态系统中对其环境化学及污染化学起着重要的作用^[16],对外源磷输入后 TOC 转化内在机理的研究也具有重要意义。因此,本研究通过模拟实验外源磷的输入,研究沉积物中磷含量变化引起的长江口沉积物中 TOC 含量的变化规律以及溶解有机质结构的变化特征,以此来揭示 TOC 含量发生变化的本质,以期认识长江口区域沉积物有机碳转化过程提供基础资料和科学参考。

1 材料与方法

1.1 沉积物原样采集

2021 年 10 月,于长江口附近(121°46′50.8″E,31°28′05.4″N)以箱式采样器采集具有代表性^[17-18]的砂质粉砂沉积物,刮取表层 1~3 cm 沉积物,放入干净的封口袋中,冷冻保存。样品取回后充分混匀,用于模拟培养试验。

1.2 实验设计

1.2.1 模拟试验系统建立

外源磷首先进入到水体,通过水-沉积物界面进入到沉积物中。根据全国能源信息平台可知,长江经济带农业源总磷排放量占比最大,为 68.08%,因此选用无机磷肥主要成分过磷酸钠(NaH_2PO_4)作为外源磷^[19]。如图 1 所示,实验设计选取长江口沉积物样品,设置了 6 个试验组

(T1、T2、T3、T4、T5,包括对照组 T0)模拟外源磷输入系统,每组在 1 L 棕色广口瓶中放入约 500 g 沉积物原样。用人工海水精(品牌为 Red Sea,主要成分为 NaCl)配置盐度约为 1 的人工海水,除对照组(T0)外,各试验组(T1、T2、T3、T4、T5)中分别加入 500 mL 过磷酸钠质量浓度为 75、150、300、600、900 mg/L 的人工海水,水层高度约为 8 cm(土:水约为 1:1)。将处理好的模拟瓶置于室温下(20 °C 左右)黑暗处培养。本实验周期设为 56 d,使沉积物中 TP、溶解有机质紫外光谱指数等达到平衡,分别在第 3、7、10、14、21、28、35、42、49、56 天采集模拟瓶内水样和泥样,实验设置 2 个平行样。需要测量的指标包括沉积物的 TP、IP、TOC、DOC、紫外光谱指数,水样 TOC。

以此模拟质量浓度梯度不同的外源磷通过水-沉积物界面进入沉积物后引起沉积物中 TP 的累积效应所导致的沉积物中 TOC 含量与溶解有机质结构的变化情况。通过测定沉积物中磷含量可知外源磷在沉积物中的沉积情况;测定各试验组在不同时刻沉积物及水体中的 TOC 含量,以此分析在不同质量浓度梯度外源磷的输入下,沉积物 TOC 含量变化情况。测定不同时刻各试验组沉积物提取中的紫外光谱值,同时测定沉积物中 DOC 浓度值,并计算 E_{254} 、 E_{280} 、 $E_{250/365}$ 和 $E_{253/203}$ 等 4 种紫外光谱指数,从其腐殖化程度、芳香化程度、分子量和芳香环结构 4 个方面讨论其溶解有机质结构的变化,以此探究沉积物 TOC 分解的内在机理。

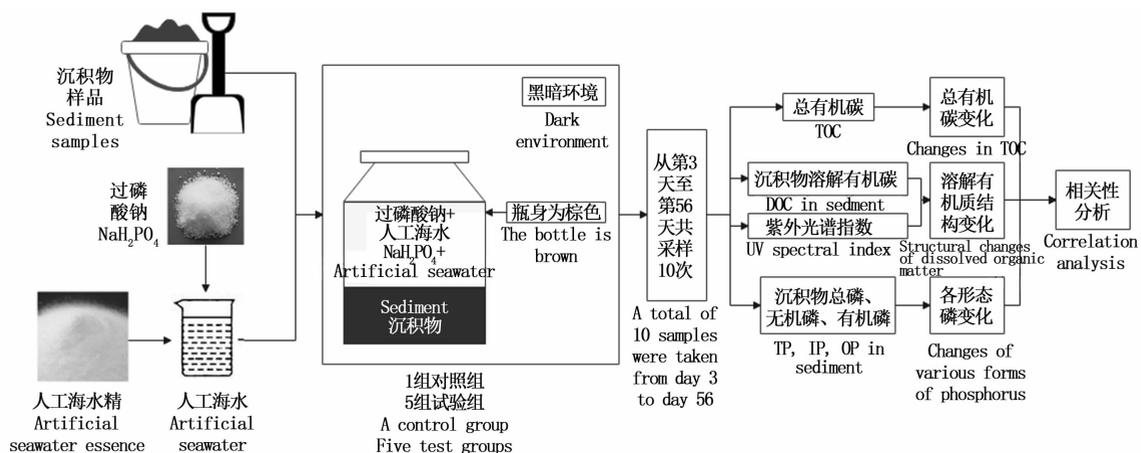


图 1 模拟实验示意图

Fig. 1 Schematic diagram of simulation experiment

1.2.2 相关指标测定方法

本文涉及到的沉积物指标的测定均进行冷冻干燥去除水分,研磨过 100 目筛。如表 1 所示,沉积物 TP 采用碱熔-钼锑抗分光光度法(HJ 632—2011)进行测定;无机磷(Inorganic phosphorus, IP)采用磷钼蓝法(标准 SMT 法)进行测定;沉积物 TOC 采用 $K_2Cr_2O_7$ 容量法-外加加热法^[20]进行测定;沉积物 DOC 的测定^[21]:纯水提取后过 0.45 μm 滤膜,利用 TOC 分析仪(日本岛津 TOC-VCPH)测定沉积物 DOC;沉积物提取液紫外指数利用紫外-可见分光光度计[U1-2900,日立(中国)有限公司]测定。水样 TOC 过 0.45 μm ,利用 TOC 分析仪(日本岛津 TOC-VCPH)测定。

表 1 相关指标检测分析方法
Tab. 1 Detection and analysis methods of relevant indicators

类型 Type	相关指标 Relevant indicators	分析方法 Analytical method	方法来源 Method source
泥样 Mud sample	TP	碱熔-钼锑抗分光光度法	[20]
	TOC	重铬酸钾($K_2Cr_2O_7$)容量法-外加加热法	[20]
	DOC	提取后利用日本岛津 TOC-VCPH	[21]
水样 Water sample	IP	磷钼蓝法	[21]
	TOC	非色散红外线吸收法	[20]

1.2.3 沉积物溶解有机质结构计算方法

沉积物 DOC 提取液在紫外-可见光谱下的吸收曲线特征、吸光值以及在特定波长下的吸收值之间的比值等指标^[22]可以指示溶解有机质的宏观结构,并解释 TOC 分解的本质原理。紫外光谱性质的改变能够指示溶解性有机碳或溶解有机质化学组成的变化。沉积物样品 DOC 组分提取后,采用紫外可见光分光光度计测定 203 ~ 365 nm 的吸收值。按表 2 分别计算 E_{254} 、 E_{280} 、 $E_{250/365}$ 和 $E_{253/203}$ 4 种紫外光谱指数^[21]。研究显示,用沉积物提取的溶解有机质水溶液在 280 nm 波长附近的光吸收值可以反映腐殖质中的芳香族组分及其不饱和共轭双键结构的强度, E_{280} 与腐殖性

呈正比^[23], E_{254} 能指示 DOC 芳香化的程度^[24]。 $E_{250/365}$ 和 $E_{253/203}$ 同样可表征沉积物有机质腐殖化的程度^[25]。 $E_{250/365}$ 越大,则表明沉积物中有机质的分子量越小^[26]。KORSHIN 等^[27]认为, $E_{253/203}$ 用于表示 253 nm 与 203 nm 处有机质分子的吸光度比值,该数值可用于反映芳香环取代基的类型及取代度。

表 2 4 种紫外光谱指数计算方法

Tab. 2 Four calculation methods of UV spectral index

紫外光谱指数 UV spectral index	测定计算方法 Determination and calculation method	物理意义 Physical meaning
E_{254}	254 nm 处的紫外可见光吸光值与标准化的 DOC 浓度之比	指示溶解有机质芳香化的程度
E_{280}	280 nm 处的紫外可见光吸光值与标准化的 DOC 浓度之比	与腐殖性呈正比
$E_{250/365}$	250 nm 处的紫外可见光吸光值与 365 nm 处的紫外可见光吸光值之比	表明沉积物中有机质的分子量大小
$E_{253/203}$	253 nm 处的紫外可见光吸光值与 203 nm 处的紫外可见光吸光值之比	反映芳香环取代基的种类与取代程度

1.3 数据处理

获得数据利用 Excel 2010、SPSS 25.0 数据统计软件与 Origin 2021b 进行本文实验所得数据的整理与处理。利用方差分析和显著性检验各个试验组之间的数据,各项指标之间进行 Pearson 相关性分析。

2 结果与分析

利用马尔文粒度分析仪测定沉积物粒径,得其黏土占比 10.93%、粉砂占比 69.86%、砂占比 19.21%,中值粒径为 30.742 μm 。经分析,所采沉积物原样的 TOC 含量为 8.90 g/kg、TP 含量为 580.08 mg/kg、IP 含量为 530.87 mg/kg。不同处理之间的数据进行方差分析和显著性检验,其中显著性差异 $P < 0.05$ 。

2.1 沉积物总有机碳对外源磷输入响应的变化特征

通过外源磷不同组的磷的增加,会引起各试验组沉积物 TOC 发生变化。图 2 沉积物中 TOC 含量在第 0 天至 28 天间减少的含量用“前期 TOC 减少量”表示,其在第 28 天至 56 天间减少

的含量以“后期 TOC 减少量”表示,“第 56 天 TOC 含量”表示实验进行到第 56 天时,沉积物中剩余的 TOC 含量。由图 2 可知,随着实验的进行,沉积物中的 TOC 含量不断下降。在实验前期,外源磷输入量越高的试验组,其 TOC 减少量越大;在实验后期,各试验组 TOC 减少量显著降低,且外源磷输入量越高的试验组,其减少量差距越是显著。其中一部分通过沉积物的溶出进入上方水体中,然后保持稳定,其质量浓度均在 55 mg/L 左右,说明沉积物溶出的 TOC 的量与外源磷的输入关系不大。除此之外,通过表 3 比对各试验组之间沉积物 TOC 减少量的差异性发现,经过相同时间时,各试验组沉积物 TOC 含量随沉积物中总磷含量的增大而显著下降,且各试验组之间沉积物内 TOC 含量差异显著,说明磷的输入会促进沉积物有机碳的分解。如在实验第 28 天,对照组(T0)沉积物 TOC 含量降为 8.55 g/kg 各试验组(T1、T2、T3、T4、T5)沉积物 TOC 含量分别为 8.25、7.89、7.80、7.71、7.44 g/kg,为对照组的 96.5%、92.3%、91.2%、90.2%、87.0%。到了实验第 56 天,各试验组沉积物中 TOC 减少量分别为对照组的 1.57、2.13、2.29、2.48、2.88 倍。

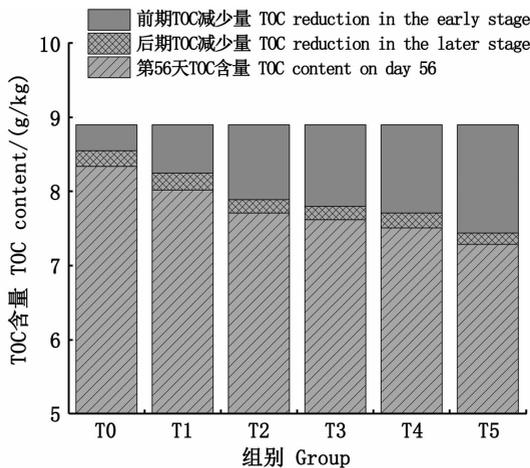


图 2 各试验组沉积物 TOC 含量随试验周期变化

Fig. 2 TOC content of sediments in each test group changes with the test cycle

从各实验组沉积物中的 TOC 含量之间的差异表明外源磷的输入量越大对沉积物中的有机碳的分解有促进作用越显著。从实验结果可以看出:在实验之初,外源磷输入量高的试验组,其沉积物 TOC 分解得越快;随实验时间推移,各试验组中沉积物 TOC 含量均不断下降,时间越长,

其减少量越大。

表 3 各试验组沉积物 TOC 含量变化

Tab. 3 Change of TOC content in sediments of each test group g/kg

组别 Group	初始 TOC 含量 Initial TOC content	第 28 天 TOC 含量 TOC content on the 28th day	第 56 天 TOC 含量 TOC content on the 56th day
T0	8.90 ± 0.06	8.55 ± 0.07	8.34 ± 0.09
T1	8.90 ± 0.06	8.25 ± 0.08	8.02 ± 0.02
T2	8.90 ± 0.06	7.89 ± 0.03	7.71 ± 0.07
T3	8.90 ± 0.06	7.80 ± 0.07	7.62 ± 0.05
T4	8.90 ± 0.06	7.71 ± 0.04	7.51 ± 0.04
T5	8.90 ± 0.06	7.44 ± 0.05	7.29 ± 0.03

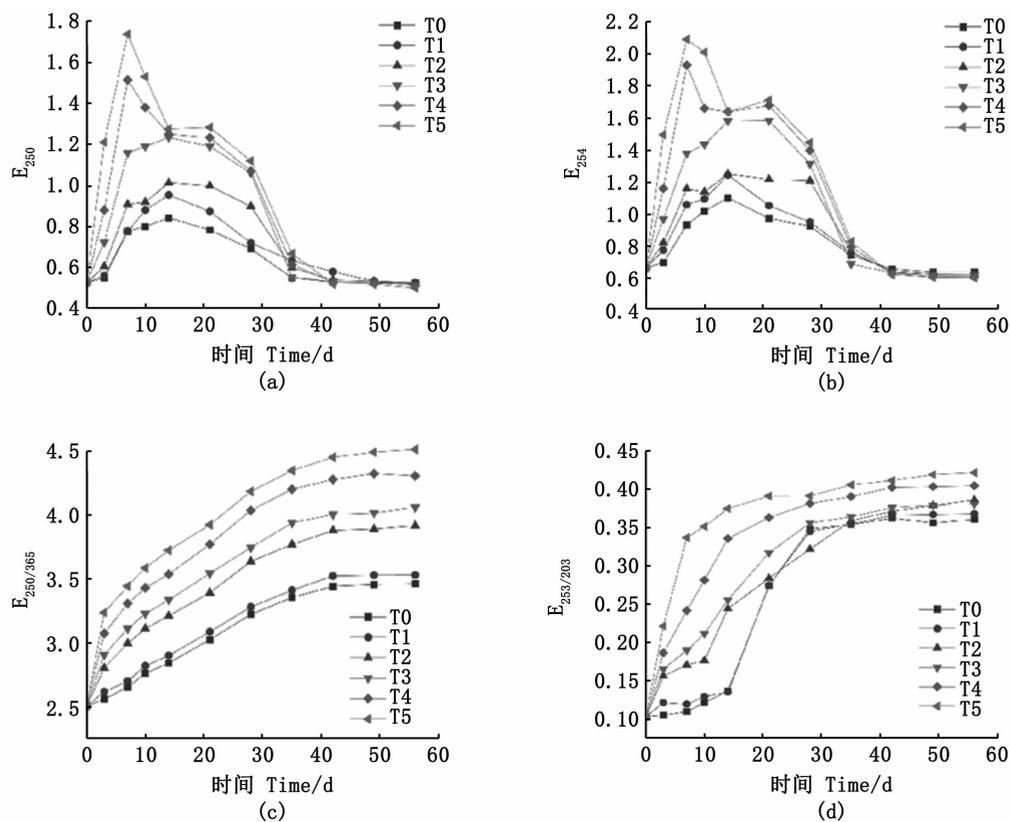
2.2 沉积物溶解有机质结构对外源磷输入响应的变化

紫外光谱指数可以代表沉积物溶解有机质的化学组成。 E_{280} 可以反映腐殖质中的芳香族组分及其不饱和共轭双键结构的强度。 E_{280} 越大,说明有机质腐殖化程度越高;反之, E_{280} 下降说明腐殖化程度降低。由图 3(a)可知,外源磷输入后,沉积物溶解有机质腐殖化程度呈现先上升后下降的变化趋势。这是由于外源磷输入在短时间内能够促进沉积物中微生物活性增加,微生物会作用于沉积物中的有机质,合成的多酚和醌,聚合形成腐殖物质。因此在实验前期导致沉积物腐殖质含量增加,腐殖化程度升高。磷添加量最高的试验组 T4、T5 的 E_{280} 值在实验第 7 天达到最高点,而其余组在第 14 天达到最高点。磷的输入量越高,对有机质组分的影响效果越明显,使得有机质更快地分解为形成腐殖质,而磷输入量较低的试验组达到最高点所用的时间明显更长且峰值更低。表 4 可以反映各试验组 E_{280} 最大值,各试验组(T1、T2、T3、T4、T5) E_{280} 的最大值分别为对照组(T0)的 1.13、1.20、1.45、1.80、2.06 倍。随后 E_{280} 开始下降,说明各试验组腐殖质的生成速率开始低于分解速率,且分解也与外源磷的输入量呈正相关。到了实验后期(从 28 天至 56 天),则呈现磷输入量越多, E_{280} 越低的情况,最终低于初始值。与初始值相比,对照组(T0)腐殖化程度降低了 0.19%,各试验组(T1、T2、T3、T4、T5)腐殖化程度分别降低了 0.54%、1.28%、2.34%、3.00%、4.99%。

E_{254} 越高说明有机质芳香化程度越高,反之越低。通过观察图 3(b)发现,与 E_{280} 相同, E_{254} 也存在先上升后下降的趋势,且变化规律较为相

近,发现二者间具有显著相关性($P < 0.01$),证明沉积物腐殖化和芳香化程度的变化具有一致性。由表4可得,磷输入量较高的试验组 T4、T5 表征芳香化程度的紫外光谱指数 E_{254} 在第7天达到最高值,其余组在第14天达到最高值。各试验组 E_{254} 最大值分别是对照组 T0 的 1.13、1.14、1.44、1.75、1.90 倍。当实验到达第56天时,各试验组 (T1、T2、T3、T4、T5) E_{254} 下降量分别为对照组 (T0) 的 1.70%、2.37%、2.99%、4.38%、5.43%。由此可知,随着磷输入量增加,沉积物中有机质芳香化程度越低。腐殖质合成的本质是以含氧芳香烃为核心,有机质分解所产生的过渡物质会与含氧芳香烃进一步聚合形成高分子聚合物(通常称为二次合成),最终则可能以含氧芳香烃及其衍生物为基点,向外连接不同碳链的脂肪族烷烃分子,从而形成巨大的聚合物^[28]。

$E_{250/365}$ 与有机质分子量大小成反比, $E_{250/365}$ 越大说明有机质分子量越小。如图3(c)所示,整个试验周期内, $E_{250/365}$ 均随时间的延长不断增大,磷输入量越大 $E_{250/365}$ 上升的速度越快。说明磷的输入改变了有机质分子量的减小速率。通过表4数据可得,在实验到达第56天时,各试验组 (T1、T2、T3、T4、T5) $E_{250/365}$ 最终约为对照组 (T0) 的 1.02、1.13、1.17、1.24、1.30 倍。变化趋势还表明,在模拟实验中添加磷可以促进沉积物有机质大分子向着小分子转变,导致有机组分降解。有研究^[29]利用 $E_{250/365}$ 区分有机质的不同形态,该值小于 3.5 说明沉积物中有机质以胡敏素为主,大于 3.5 则表明沉积物中有机质富里酸含量较高。沉积物中有机质开始以胡敏素为主,随后不断转化为分子量较小的富里酸。



(a) 指示腐殖化程度; (b) 指示芳香化程度; (c) 指示分子量大小; (d) 指示芳香环取代基。

(a) Indicates the degree of humification; (b) Indicates the degree of aromatization; (c) Indicating the molecular weight; (d) Indicates aromatic ring substituent.

图3 外源磷输入后各试验组沉积物溶解有机质紫外光谱指数随时间变化

Fig. 3 Variation of UV spectral index of dissolved organic matter in sediments of each test group with time after exogenous phosphorus input

表 4 各试验组在试验周期内外源磷输入下沉积物溶解有机质紫外光谱指数值
 Tab.4 UV index value of sediment dissolved organic matter in each test group
 under the input of internal and external source phosphorus in the test cycle

组别 Group	E ₂₈₀				E ₂₅₄				E _{250/365}		E _{253/203}	
	0	7	14	56	0	7	14	56	0	56	0	56
T0	0.528	0.777	0.843 *	0.527	0.661	0.932	1.101 *	0.634	2.505	3.463	0.103	0.361
T1	0.528	0.777	0.954 *	0.525	0.661	1.059	1.244 *	0.623	2.505	3.531	0.103	0.368
T2	0.528	0.908	1.013 *	0.521	0.661	1.158	1.251 *	0.619	2.505	3.917	0.103	0.386
T3	0.528	1.159	1.234 *	0.516	0.661	1.380	1.581 *	0.615	2.505	4.059	0.103	0.381
T4	0.528	1.514 *	1.250	0.512	0.661	1.932 *	1.641	0.606	2.505	4.306	0.103	0.405
T5	0.528	1.736 *	1.276	0.502	0.661	2.093 *	1.640	0.600	2.505	4.512	0.103	0.422

注: * 表示在实验周期中的第 7 天或第 14 天 E₂₈₀ 和 E₂₅₄ 达到最大值。

Notes: * means E₂₈₀ and E₂₅₄ reached the maximum value on the 7th or 14th day of the experimental cycle.

当 E_{253/203} 增加,芳香环上取代基中多为羰基、羧基、羟基、酯类;当 E_{253/203} 降低,说明不可取代的芳香环结构所占比例上升^[30]。从图 3(d)可以看出, E_{253/203} 初始值较低,仅为 0.103,表明沉积物溶解有机质中不可取代的芳香环结构较多,且各试验组 E_{253/203} 均在整个实验周期内持续上升。通过表 4 得,在实验到达第 56 天时,各试验组(T1、T2、T3、T4、T5) E_{253/203} 约为对照组的 1.02、1.07、1.05、1.12、1.17 倍。沉积物中有机质含量的变化过程中,存在芳香环结构不断被替代的现象,有机质的芳香环取代基不断从不可取代的芳香环结构转换为含有更多羟基、羧基、羰基、酯类的芳香环结构。

有研究^[31]发现胶州湾滨海湿地沉积物有机碳的矿化过程中,其有机质芳香化程度变化也存在芳香化程度先升后降的现象。其表征芳香化程度的指标初始值、变化幅度与本研究结果有所差异。但本研究中长江口沉积物在外源磷输入情况下,有机碳分解加快,溶解有机质的芳香化程度也存在先上升后下降的现象,与胶州湾沉积物有机质芳香化程度变化趋势一致。证明有机碳的分解过程中,芳香化程度有一定的变化规律。有研究^[20]以农区湿地沉积物为对象,研究外源磷输入对有机质结构随时间变化产生的影响,发现外源磷输入会导致沉积物有机质分子量变小,腐殖化程度和芳香化程度降低,且变化幅度与外源磷输入量关系显著,本研究存在相同趋势,与其变化趋势相似。

2.3 外源磷输入引起沉积物中磷含量变化特征

外源磷输入后,沉积物中 TP 含量上升,由图

4(a)可以看出各试验组沉积物中 TP 含量的变化。由于外源磷输入,水体中的磷向沉积物转移的速率大于沉积物中的磷向水体溶出的速率,从而导致沉积物 TP 含量升高。沉积物中磷的变化在实验前 7 天变化最快,外源磷输入量越低,越早达到平衡。在第 56 天,各试验组(T1、T2、T3、T4、T5)沉积物中的 TP 含量从初始的 580.08 mg/kg 分别达到了约 630.45、650.55、730.79、806.85、920.57 mg/kg。由图 4(b)看出,各试验组沉积物中 IP 变化趋势与 TP 相同。说明由于外源磷的输入,会导致各试验组沉积物中的 TP 与 IP 含量上升,且外源磷输入量越多的试验组,其沉积物中的 TP 与 IP 的增加量越大,与外源磷的输入量呈正相关。沉积物中有机磷(Organic phosphorus, OP)含量由 TP 与 IP 差值计算所得,见图 4(c)。对照组与外源磷输入量小的试验组存在短时间内沉积物 OP 含量上升,随后开始下降的现象,外源磷输入量大的试验组沉积物中 OP 含量不断下降,且外源磷输入量越大的试验组,其下降的速度越快。说明沉积物中微生物的活性增加,会加速对有机磷的分解,转化为可溶性的无机磷。

沉积物 TP 中的活性磷酸盐能够直接被微生物利用于生命活动,同时,微生物也能够将沉积物中不溶性无机磷和有机磷转变为可溶性无机磷进而加以利用^[4]。随着沉积物中 TP 和 IP 含量的增大,有机磷也被分解为微生物可利用的可溶性无机磷,进一步提高了沉积物中微生物的活性。

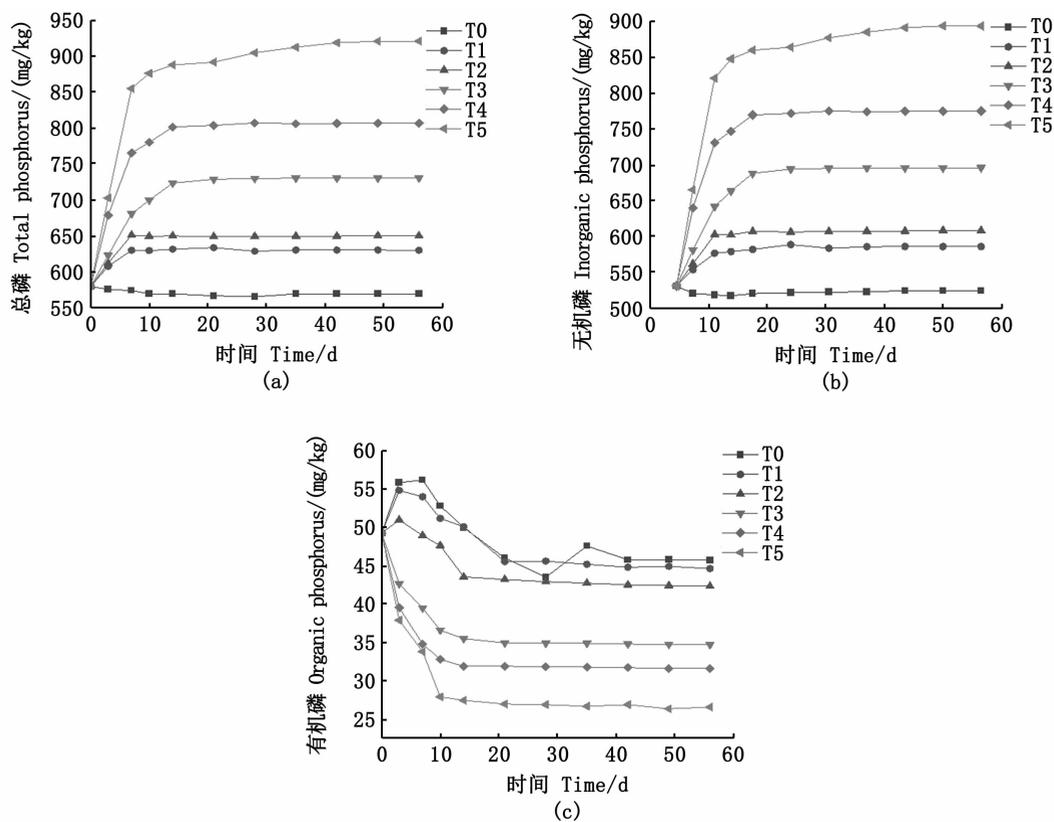


图4 各试验组沉积物磷含量变化

Fig. 4 Variation of phosphorus content in sediments of each test group

2.4 沉积物中磷、碳含量变化与溶解有机质结构的相关性分析

为进一步探讨沉积物中各形态磷、总有机碳含量变化与溶解有机质结构复杂性之间的关系,综合第28天和56天取样得到的实验数据,以沉积物各形态磷、总有机碳和溶解有机质紫外光谱指数为对象进行 Pearson 相关性分析(表5)。结果表明:长江口沉积物中 TP 和 IP 含量与 TOC 含量呈负相关关系,相关系数为 -0.899 与 -0.898 ; OP 含量与 TOC 含量呈正相关,说明外源磷输入后, TOC 分解的同时, OP 也在不断分解; TP 含量与 $E_{250/365}$ 、 $E_{253/203}$ 呈正相关关系,相关系数分别为 0.904 、 0.728 ; TOC 含量与 $E_{250/365}$ 、

$E_{253/203}$ 呈负相关,相关系数分别为 -0.960 和 -0.735 ; E_{280} 与 E_{254} 相关系数达 0.995 ; $E_{250/365}$ 与 $E_{253/203}$ 相关系数为 0.838 。这说明外源磷输入后,沉积物中总磷含量的增加提高了微生物的活性,促使有机碳发生矿化, TOC 含量降低,同时存在溶解有机质紫外光谱指数 $E_{250/365}$ 、 $E_{253/203}$ 值降低的现象,即溶解有机质分子量减小和芳香环取代基替换为更具有活性的基团。在 TOC 含量降低的同时, $E_{250/365}$ 、 $E_{253/203}$ 的值上升,说明溶解有机质不断从大分子分解为小分子物质,其芳香环上的官能团取代基变得更具有活性。有机碳的分解需要在溶液中进行,溶解有机质的变化说明了有机碳的分解实质上是溶解有机质结构的变化。

表5 长江口沉积物各形态磷、总有机碳含量以及溶解有机质紫外光谱指数的相关矩阵
 Tab.5 Correlation matrix of various forms of phosphorus, total organic carbon and UV spectral index of dissolved organic matter in sediments of the Yangtze River Estuary

项目 Item	TP	IP	OP	TOC	E ₂₈₀	E ₂₅₄	E _{250/365}	E _{253/203}
TP	1							
IP	1.000 **	1						
OP	-0.971 **	-0.974 **	1					
TOC	-0.899 **	-0.898	0.855 **	1				
E ₂₈₀	0.289	0.290	-0.304	-0.098	1			
E ₂₅₄	0.251	0.252	-0.262	-0.049	0.995 **	1		
E _{250/365}	0.904 **	0.905 **	-0.893 **	-0.960 **	-0.013	-0.059	1	
E _{253/203}	0.728 **	0.728 **	-0.719 **	-0.735 **	-0.306	-0.356	0.838 **	1

注:TP. 总磷; IP. 无机磷; OP. 有机磷; TOC. 总有机碳; E₂₈₀. 表征腐殖化程度; E₂₅₄. 表征芳香化程度; E_{250/365}. 表征分子量; E_{253/203}. 表征芳香环取代基; * *. $P < 0.01$, 相关性极显著。

Notes: TP. Total phosphorus; IP. Inorganic phosphorus; OP. Organic phosphorus; TOC. Total organic carbon; E₂₈₀. Indicates the degree of humification; E₂₅₄. Characterization of aromatization degree; E_{250/365}. Characterized molecular weight; E_{253/203}. Characterization of aromatic ring substituents; * *. $P < 0.01$, the correlation is very significant.

3 结论

(1) 磷含量增加能够加速沉积物的碳循环。外源磷的输入会影响沉积物有机碳含量, 将导致沉积物中有机碳含量减少与有机质的分解, 与对照组相比, 低磷组可提升有机碳的矿化速率, 随着磷输入量的增加, 发现高磷组的促进作用更加明显; 有机碳降低量与时间成正比, 时间越长, 沉积物中有机碳含量越低。

(2) 外源磷输入对长江口沉积物溶解有机质的结构存在显著影响。在磷的作用下, 长江口沉积物腐殖化程度和芳香化程度先上升后下降。沉积物中溶解有机质的分子量不断减小, 存在大分子向着小分子转化的现象; 芳香环结构的活性不断上升。同时, 随着外源磷输入量增大, 其变化的速度和变化幅度也随之增加。这说明外源磷输入量的增大能够加快沉积物溶解有机质的变化。

参考文献:

- [1] 李英臣, 宋长春. 氮磷输入对湿地生态系统碳蓄积的影响[J]. 土壤通报, 2012, 43(1): 224-229.
 LI Y C, SONG C C. Effects of exogenous nitrogen and phosphorus input on carbon accumulation in wetland system [J]. Chinese Journal of Soil Science, 2012, 43(1): 224-229.
- [2] DEBUSK W F, REDDY K R. Turnover of detrital organic carbon in a nutrient-impacted everglades marsh [J]. Soil Science Society of America Journal, 1998, 62(5): 1460-1468.
- [3] 王瑾. 土壤微生物量磷对无机磷及碳源输入响应[D]. 北京: 中国农业大学, 2007.
- WANG J. Response of soil microbial biomass phosphorus to inorganic phosphorus and carbon source input[D]. Beijing: China Agricultural University, 2007.
- [4] 板野新夫, 甘扬声. 转化土壤中不溶性有机磷和无机磷化合物为可溶性磷酸盐的细菌: I. 细菌的分离和鉴定[J]. 土壤学报, 1955, 8(2): 91-95.
 SHINO BANYE, GAN Y S. Bacteria transforming insoluble organic phosphorus and inorganic phosphorus compounds into soluble phosphate in soil; I Isolation and identification of bacteria[J]. Acta Pedologica Sinica, 1955, 8(2): 91-95.
- [5] 安明梅, 王益鸣, 郑爱榕. 长江口柱状沉积物中磷的存在形态及其分布特征研究[J]. 海洋环境科学, 2018, 37(3): 369-376.
 AN M M, WANG Y M, ZHENG A R. Study on the chemical forms of phosphorus and their vertical distributions in core sediments from the Yangtze Estuary [J]. Marine Environmental Science, 2018, 37(3): 369-376.
- [6] ELLERT B H, GREGORICH E G. Management-induced changes in the actively cycling fractions of soil organic matter[M]// MCFEE W W, KELLY J M. Carbon Forms and Functions in Forest Soils. Wisconsin, Madison, USA: Soil Science Society of American Inc., 1995: 119-138.
- [7] ZHAO M X, ZHOU J B, KALBITZ K. Carbon mineralization and properties of water-extractable organic carbon in soils of the south Loess Plateau in China [J]. European Journal of Soil Biology, 2008, 44(2): 158-165.
- [8] 宋长春. 湿地生态系统碳循环研究进展[J]. 地理科学, 2003, 23(5): 622-628.
 SONG C C. Advance in research on carbon cycling in Wetlands[J]. Scientia Geographica Sinica, 2003, 23(5): 622-628.
- [9] WILSON H F, XENOPOULOS M A. Effects of agricultural land use on the composition of fluvial dissolved organic matter [J]. Nature Geoscience, 2009, 2(1): 37-41.

- [10] JOHNSON M S, COUTO E G, ABDO M, et al. Fluorescence index as an indicator of dissolved organic carbon quality in hydrologic flowpaths of forested tropical watersheds [J]. *Biogeochemistry*, 2011, 105(1/3): 149-157.
- [11] 孙莉英, 倪晋仁, 孙卫玲. 不同粒径黄河沉积物中可提取腐殖质的含量分布及光谱特性[J]. *环境科学*, 2007, 28(6): 1324-1331.
SUN L Y, NI J R, SUN W L. Concentration and spectrum characteristic of the NaOH extracted Humic substances in three size fractions of sediments from the Yellow River [J]. *Environmental Science*, 2007, 28(6): 1324-1331.
- [12] 来守军, 关晓琳, 陈飞, 等. 消落带(云阳段)沉积物中溶解有机质的分析与污染评估(英文)[J]. *气象与环境研究*, 2010, 1(8): 98-101.
LAI S J, GUAN X L, CHEN F, et al. Analysis and pollution assessment on the dissolved organic matter in the sediment of hydro-fluctuation belt (Yunyang Part) [J]. *Meteorological and Environmental Research*, 2010, 1(8): 98-101.
- [13] 李震宇, 朱荫涓. 西湖沉积物有机质特征[J]. *环境化学*, 1999, 18(2): 122-126.
LI Z Y, ZHU Y M. Characteristics of organic matter of sediments in West Lake [J]. *Environmental Chemistry*, 1999, 18(2): 122-126.
- [14] 翁焕新. 海陆边缘沉积磷在全球变化研究中的意义[J]. *地球科学进展*, 1999, 14(5): 524-528.
WENG H X. Significance of sedimentary phosphorus in sea-continental margin in researches on global change [J]. *Advance in Earth Sciences*, 1999, 14(5): 524-528.
- [15] WALLSCHLÄGER D, DESAI M V M, SPENGLER M, et al. How humic substances dominate mercury geochemistry in contaminated floodplain soils and sediments [J]. *Journal of Environmental Quality*, 1998, 27(5): 1044-1054.
- [16] 苗爽, 陈婷婷. 底泥碳氮磷的研究现状[J]. *吉林农业科学*, 2011, 36(1): 17-18, 25.
MIAO S, CHEN T T. A review of researches on carbon, nitrogen and phosphorus from sediments [J]. *Journal of Jilin Agricultural Sciences*, 2011, 36(1): 17-18, 25.
- [17] 薛斌, 张海生, 潘建明, 等. 长江口不同沉积环境沉积物中碳的分布和来源[J]. *海洋学研究*, 2011, 29(3): 187-193.
XUE B, ZHANG H S, PAN J M, et al. Distributions and sources of various forms of carbon in different sedimentary environment of Changjiang River Estuary [J]. *Journal of Marine Sciences*, 2011, 29(3): 187-193.
- [18] 何会军, 于志刚, 姚庆祯, 等. 长江口及毗邻海区沉积物中磷的分布特征[J]. *海洋学报*, 2009, 31(5): 19-30.
HE H J, YU Z G, YAO Q Z, et al. Distribution of phosphorus in sediments from the Changjiang Estuary and its adjacent sea [J]. *Acta Oceanologica Sinica*, 2009, 31(5): 19-30.
- [19] 刘德燕, 宋长春. 磷输入对湿地土壤有机碳矿化及可溶性碳组分的影响[J]. *中国环境科学*, 2008, 28(9): 769-774.
LIU D Y, SONG C C. Effects of phosphorus enrichment on mineralization of organic carbon and contents of dissolved carbon in a freshwater marsh soil [J]. *China Environmental Science*, 2008, 28(9): 769-774.
- [20] 鲍士旦. 土壤农化分析[M]. 3版. 北京: 中国农业出版社, 2000.
BAO S D. *Soil agrochemical analysis* [M]. 3rd ed. Beijing: China Agricultural Press, 2000.
- [21] 刘萌. 外源磷输入对农区湿地底泥碳库生物地球化学循环的影响[D]. 杭州: 浙江大学, 2014.
LIU M. Effect of external phosphorus inputs on biogeochemical cycling of sediment carbon pool in agriculture riparian wetland [D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2014.
- [22] 傅平青, 刘丛强, 吴丰昌. 溶解有机质的三维荧光光谱特征研究[J]. *光谱学与光谱分析*, 2005, 25(12): 2024-2028.
FU P Q, LIU C Q, WU F C. Three-dimensional excitation emission matrix fluorescence spectroscopic characterization of dissolved organic matter [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2005, 25(12): 2024-2028.
- [23] 郭旭晶, 席北斗, 谢森, 等. 乌梁素海沉积物孔隙水中溶解有机质的荧光及紫外光谱研究[J]. *环境工程学报*, 2012, 6(2): 440-444.
GUO X J, XI B D, XIE S, et al. Study on fluorescence spectra and UV-vis spectra of dissolved organic matter collected from sediment pore water in Wuliangsu Lake [J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2012, 6(2): 440-444.
- [24] SCHNITZLER F, LAVORENTI A, BERNIS A E, et al. The influence of maize residues on the mobility and binding of benazolin: Investigating physically extracted soil fractions [J]. *Environmental Pollution*, 2007, 147(1): 4-13.
- [25] HE X S, XI B D, JIANG Y H, et al. Structural transformation study of water-extractable organic matter during the industrial composting of cattle manure [J]. *Microchemical Journal*, 2013, 106: 160-166.
- [26] 张甲坤, 曹军, 彭澎. 土壤水溶性有机物的紫外光谱特征及地域分异[J]. *土壤学报*, 2003, 40(1): 118-122.
ZHANG J S, CAO J, PENG S. Spatial variation of UV-VIS spectroscopy of water soluble organic carbon in Eastern China [J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2003, 40(1): 118-122.
- [27] KORSHIN G V, BENJAMIN M M, SLETTEN R S. Adsorption of natural organic matter (NOM) on iron oxide: Effects on NOM composition and formation of organo-halide compounds during chlorination [J]. *Water Research*, 1997, 31(7): 1643-1650.
- [28] BRADY N C, WEIL R R. *Elements of the nature and properties of soils* [M]. New Jersey, USA: Pearson Prentice Hall, 2004.
- [29] 陈昭宇, 李思悦. 三峡库区城镇化背景下河流 DOM 的吸收及荧光光谱特征[J]. *环境科学*, 2019, 40(12): 5309-

5317.
CHEN Z Y, LI S Y. Absorption and fluorescence spectra of dissolved organic matter in rivers of the three gorges reservoir area under the background of urbanization[J]. Environmental Science, 2019, 40(12): 5309-5317.
- [30] KORSHIN G V, LI C W, BENJAMIN M M. Monitoring the properties of natural organic matter through UV spectroscopy: A consistent theory[J]. Water Research, 1997, 31(7): 1787-1795.
- [31] 狄丽燕, 孔范龙, 王森, 等. 胶州湾滨海湿地凋落物分解对土壤有机碳矿化的影响[J]. 生态学报, 2019, 39(22): 8483-8493.
- DI L Y, KONG F L, WANG S, et al. Effect of litter decomposition on mineralization of soil organic carbon in the Jiaozhou Bay coastal wetlands[J]. Acta Ecologica Sinica, 2019, 39(22): 8483-8493.

Response of sediment organic carbon and dissolved organic matter structure to exogenous phosphorus input in the Yangtze River Estuary

LIN Jun, YANG Hong, WANG Chunfeng

(College of Marine Ecology and Environment, Shanghai Ocean University, Shanghai 201306, China)

Abstract: An indoor simulation test system with a mud (sediment) water mass ratio of about 1:1 and a period of 56 days was adopted. Six concentration gradient test groups, including the control group, were set up to study the change characteristics of total organic carbon (TOC) content in sediments caused by different levels of exogenous phosphorus input. At the same time, UV-Vis absorption spectroscopy was used to study the effect of phosphorus containing substances on the structural changes of dissolved organic matter in sediments. The experimental results showed that the TOC content in the sediment of each experimental group decreased by 3.60%, 7.08%, 8.09%, 9.33% and 11.80% respectively compared with the control group on the 56th day, indicating that the decomposition of TOC in the sediment of the Yangtze Estuary accelerated with the increase of exogenous phosphorus input. During the test period, the maximum humification degree and aromatization degree of dissolved organic matter in sediments were positively correlated with the input of phosphorus. The molecular weight and aromatic ring structure of dissolved organic matter were positively correlated with the input of exogenous phosphorus, indicating that the increase of exogenous phosphorus input could accelerate the change of dissolved organic matter in sediments. With the increase of test time, the humification degree and aromatization degree of dissolved organic matter with different phosphorus levels increased first, and then began to decline; The molecular weight of dissolved organic matter gradually decreased with the increase of time, and the substituents on its aromatic ring substituents were gradually replaced by more active functional groups. It shows that humus is formed during the reduction of organic carbon content in sediments. As humus continues to decompose, the degree of humification decreases, and the degree of humification is the same as that of aromatization.

Key words: Yangtze River Estuary; sediment; phosphorus; total organic carbon; dissolved organic matter structure; spectral characteristics