

勾艺萌, 刘东艳, 董晓伟, 等. 渤海湾沉积地球化学记录及其对环境变迁的指示[J]. 海洋学报, 2024, 46(9): 14–28, doi:10.12284/hyxb2024076

Gou Yimeng, Liu Dongyan, Dong Xiaowei, et al. Sedimentary geochemical records and their indications for environmental variations in Bohai Bay[J]. Haiyang Xuebao, 2024, 46(9): 14–28, doi:10.12284/hyxb2024076

渤海湾沉积地球化学记录及其对环境变迁的指示

勾艺萌¹, 刘东艳^{1,2}, 董晓伟³, 谭扬⁴, Pere Masqué⁵, 薛成凤⁶, 王玉珏^{1,2*}

(1. 华东师范大学河口海岸学国家重点实验室, 上海 200241; 2. 崇明生态研究院, 上海 200241; 3. 北京欧仕科技有限公司, 北京 100083; 4. 中国科学院烟台海岸带研究所, 山东 烟台 264003; 5. 伊迪斯·科文大学, 澳大利亚 郡德勒普 WA6027; 6. 自然资源部第二海洋研究所, 浙江 杭州 310012)

摘要: 为了解渤海湾营养环境的长周期变化特征及关键影响因素, 于 2018 年 4 月和 6 月在渤海湾湾口外侧海域 (BH47) 及渤海湾湾口 (BH15) 采集沉积物柱状样, 对沉积物柱状样中总有机碳 (TOC)、总氮 (TN)、磷 (P)、生物硅 (BSi) 的含量以及碳、氮稳定同位素组成 ($\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^{15}\text{N}$) 进行了分析, 并结合气候和周围人类活动变化讨论以上参数的变化诱因。研究结果显示, 两柱状样中 TN 含量自 1980s 起随时间呈现增加的变化趋势, 与水体溶解无机氮 (DIN) 的长周期变化一致。污水排放、化肥施用和海水养殖是渤海湾氮的主要来源, 其中农业化肥氮输入自 2007 年起有所下降, 海水养殖和生活污水入海排放呈现持续上升的趋势。无机磷 (IP) 是沉积物中磷的主要存在形式, 湾内的 BH15 柱中 IP 含量自 1990s 中期起呈现下降的趋势, 湾口的 BH47 柱中 IP 含量呈现 1970s 后先减少, 1990s 起缓慢增加的变化趋势, 两者均体现出明显的陆源输入特征。TOC/TN 比值、 $\delta^{13}\text{C}$ 值以及 $\delta^{13}\text{C}$ 二端元混合模型对有机质来源的指示结果表明, 渤海湾口及临近海域沉积物有机质受陆源输入和海洋自生共同影响, 总体以海源有机质为主, 自 1990s 起海源有机质贡献有所下降。与湾口的 BH47 柱相比, BH15 柱更靠近近岸地区, 受陆源输入的影响更显著, TN 含量和陆源有机质贡献相对更高。本研究表明, 为实现渤海湾水环境的有效治理, 在对农业化肥的使用进行管制的同时, 今后还需重点加强对海水养殖和生活污水入海排放的管控。

关键词: 生源要素; 同位素示踪; 环境变迁; 渤海湾沉积记录

中图分类号: P736.4

文献标志码: A

文章编号: 0253-4193(2024)09-0014-15

1 引言

近半个世纪以来, 随着海岸带区域人口增加和人类活动的快速发展, 生活和工农业废水中氮、磷营养盐和有机质的大量排放使得富营养化成为全球多数近海面临的环境问题^[1]。富营养化过程中伴随的营养盐浓度增加和比例失衡、有害藻华暴发、水体缺氧等现象不仅影响近海水质环境、破坏海洋生态系统的

平衡, 使其功能退化^[2-3], 同时也带来了巨大的社会经济损失^[4]。因此, 了解人类活动影响下近海环境的长期变化特征和关键影响因素对制定有效的环境管理方案、促进近海环境的可持续发展起到重要作用。

渤海湾作为环渤海地区社会经济的核心地带之一, 因其自身的半封闭性和弱海水交换能力, 自净能力相对较差^[5]。近年来, 随着环渤海湾地区人口的急剧增长和经济的迅猛发展, 海水养殖规模不断

收稿日期: 2023-12-25; 修订日期: 2024-03-29。

基金项目: 国家自然科学基金(41776126, 42030402)。

作者简介: 勾艺萌(1997—), 女, 甘肃省庆阳市人, 主要研究方向为近海环境变化及生态响应。E-mail: m2323100457@163.com

* 通信作者: 王玉珏(1998—), 女, 副研究员, 主要研究方向为近海营养盐变化与富营养化。E-mail: yjwang@sklec.cnu.edu.cn

扩大,工农业生产和生活污水排放带来的陆源污染物入海通量增加,不仅加重了渤海湾的营养盐负荷,也造成了海湾营养盐比例的失衡^[6]。此外,湾内围填海工程和港口建设等活动,使自然岸线向人工岸线转变,改变了近岸局部流场,进一步干扰了渤海湾的自净能力^[7-8];同时,降雨、气温等气候因素的共同作用使得渤海湾水质不断恶化,富营养化程度不断加重^[9],赤潮灾害频发^[10],给海湾生态环境治理带来了巨大压力,被列为我国“十三五”规划中“蓝色海湾整治工程”的重要内容。因此,明确渤海湾富营养化的变化历程、探究营养元素和有机质来源、浮游植物对营养盐变化和环境污染的响应特征可为渤海湾开展水环境治理和赤潮灾害防治工作,建立可持续发展管理政策提供有力的科学支撑。

早在1979–1981年,邹景忠等^[11]就对渤海湾的富营养化进行了研究,这也是我国最早在近海开展的富营养化研究。随后,对渤海湾水体营养盐的多年研究发现,近40年来海水中溶解无机氮(DIN)浓度升高,溶解无机磷(DIP)浓度和溶解硅酸盐(DSi)浓度下降,DIN/DIP、DIN/DSi比值显著上升,该变化在2000年后尤其明显,主要营养盐限制因子由DIN向DIP转变^[12];在空间分布上,富营养海域主要分布在近岸,氮营养盐是主要的污染因子^[13]。然而,受水体调查频次和研究区域差异等因素影响,目前关于渤海湾营养环境的长周期连续变化特征、主要营养盐来源和关键影响因素,以及对应的浮游植物响应等的研究尚需要进一步展开。沉积物在一定程度上保留了环境变化的历史记录,成为人们了解海洋生态演变历史的重要载体之一^[14]。目前,古生态学方法已经成为反演海域生态环境变化的重要手段^[15-16],常用的地球化学参数包括总有机碳(Total Organic Carbon, TOC)、总氮(Total Nitrogen, TN)、碳稳定同位素($\delta^{13}\text{C}$)、氮稳定同位素($\delta^{15}\text{N}$)、生物硅(Biological Silicon, BSi)和生物标志物等。鉴于各参数的优缺点,多参数结合分析可以有效提高反演结果的准确性和可靠性。如Bratton等利用TOC、TN、 $\delta^{13}\text{C}$ 和 $\delta^{15}\text{N}$ 等参数重建了切萨皮克湾的历史环境,表明1750–1800年海湾的富营养化状况严重^[17]。Liu等通过分析四十里湾沉积物柱状样中的多个参数,综合反演了水体富营养化过程及浮游植物的响应特征^[18]。已有的针对渤海湾沉积物中有机质来源的研究主要集中在西侧近岸地区^[19-21],且大多为表层沉积物的研究^[22-23],对渤海湾中部和湾口邻近海域营养盐和有机质的长周期变化和来源研究相对较少^[24]。基于以上背景,本文通过分析渤海湾湾口及

外侧海域沉积物柱状样生源参数[TOC、TN、P(总磷: Total Phosphorus, TP; 无机磷: Inorganic Nitrogen, IP; 有机磷: Organic Phosphorus, OP)、 $\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^{15}\text{N}$ 和BSi]的变化特征,分析百年尺度下沉积物中不同营养盐和有机质含量的变化过程并探讨其来源和主要影响因素,以期为渤海湾环境的可持续发展和环境保护政策的制定提供科学依据。

2 材料与方 法

2.1 研究区概况

渤海湾(38°01'~39°13'N, 117°36'~119°08'E)位于渤海西部,三面环陆,仅在东部与渤海中部相连,海域面积约为 $1.47 \times 10^4 \text{ km}^2$,平均水深12.5 m^[25]。周边有海河、永定新河、潮白新河、蓟运河等数10条河流注入,携带大量淡水和泥沙,年总排水量和年悬浮物输入通量分别为 $6.5 \times 10^9 \text{ m}^3$ 和 $6.0 \times 10^6 \text{ t}$ ^[26]。渤海湾海底地形大致呈现自南向北,自岸向海倾斜的特征,大部分地区地势平坦,为典型的缓坡淤泥质海湾。渤海湾环流体系为双环结构,主要由黄海暖流余脉和沿岸流组成。黄海暖流余脉由渤海海峡北部进入渤海中央并延伸到渤海西岸,由于海岸的阻挡分为南北两支,南支进入渤海湾逆时针流动,最后从渤海海峡南部流出。黄河冲淡水沿着渤海湾南侧向西运动,形成顺时针的流动^[27](图1)。

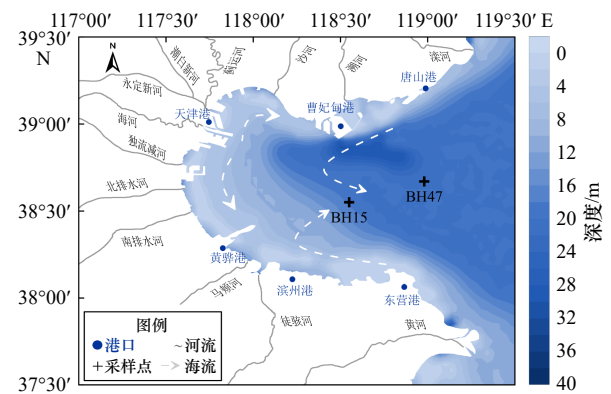


图1 采样站位(海流根据文献[27, 28]绘制)

Fig. 1 Sampling stations (current drawn from references [27, 28])

渤海湾的营养盐来源包括河流输入、大气沉降、沉积物释放和海底地下水输入。河流输入是渤海湾营养盐的重要来源^[29]。Huang等对渤海湾海河流域的生活污水和化肥施用等非点源TP做了计算,其入海通量达到 $88.39 \times 10^4 \text{ t/a}$ ^[30]。王友华等对渤海湾主要河流TN和TP的研究表明,自2006年来TN和TP的年入海通量整体呈波动下降的趋势,2020年较2006年分别下降了48%和55%^[31]。另外,大气沉降和沉积物

释放也对渤海湾的营养盐有一定贡献。Shou 等的研究表明, 大气沉降的氮对渤海湾 DIN 占比达到了 84.8%^[32]。Liu 等评估了整个渤海海底沉积物释放的 DIN、DIP 和 DSi 通量, 基于渤海湾占渤海的面积, 渤海湾沉积物释放的 DIN、DIP 和 DSi 通量分别为 8.96×10^6 mol/d、 5.78×10^4 mol/d 和 4.03×10^7 mol/d^[33]。此外, 近年来研究表明地下水输入也是渤海湾营养盐的重要来源之一, 基于渤海湾海水中镭、氡同位素分析得到的海底地下水排放的研究发现, 地下水输入的 DIN、DIP 和 DSi 通量比河流、沉积物和大气沉降输入的通量大 1~3 个数量级, 与渤海湾赤潮的发生存在一定的联系^[34]。

2.2 样品采集

2018 年 4 月和 6 月, 分别搭乘国家自然科学基金委公开航次和中国科学院烟台海岸带研究所科学调查航次, 在渤海湾湾口外侧海域 (BH47: 38°40.0'N, 118°58.5'E) 及渤海湾湾口 (BH15: 38°32.9'N, 118°33.0'E) 使用重力采泥器采集沉积物柱状样 (图 1)。沉积物样品以 1 cm 为间隔切分, 并装入密封袋中冷冻保存 (-20℃)。

2.3 样品分析

沉积物定年: 根据 Sanchez-Cabeza 等^[35]描述的方法, 使用 SSB 450 型 α -谱仪 (EG&G Ortec 公司, 美国) 进行 ^{210}Pb 测年分析, 样品测试在澳大利亚伊迪斯·科文大学完成。简要步骤如下: 称取经冷冻干燥、研磨过筛的沉积物样品 200~300 mg, 置于微波消解罐中, 加入 ^{209}Po 示踪剂, 采用 $\text{HNO}_3\text{-HCl-HF-H}_3\text{BO}_3$ 混合液及微波控温程序对沉积物样品进行消解。消解完成后, 加入 1 mol/L HCl, 在 60~70℃ 下使 Po 自沉积在银片上, 8 h 后取出。使用 α -谱仪测定 ^{210}Po 的活度, 进一步计算即可得到 ^{210}Pb 活度。用于年代模型计算的过剩 ^{210}Pb 比活度为总 ^{210}Pb 比活度与 ^{226}Ra 比活度之差, 其中 ^{226}Ra 比活度通过 γ 能谱仪测得^[36]。

粒度分析: 沉积物样品冻干后, 取适量样品于烧杯中, 参考周连成等^[37]的粒度前处理方法: 加入 10 mL 浓度为 10% HCl 和 10% H_2O_2 溶液去除样品中的碳酸盐和有机质, 用超纯水将样品清洗至中性后加入 10 mL 浓度为 0.05 mol/L 的六偏磷酸钠溶液分散样品。采用激光粒度仪 (Marlvern Mastersizer 2000F, 英国) 测定各粒级的组成含量。将沉积物按黏土 (<4 μm)、粉砂 (4~63 μm)、砂 (63~2 000 μm) 分类后, 采用 Shepard 三角图解法对沉积物分类命名^[38]。

TOC、TN、 $\delta^{13}\text{C}$ 和 $\delta^{15}\text{N}$ 值测定: 称取干燥、研磨、过筛处理的沉积物样品约 100 mg 加入 1 mol/L HCl 反应去除碳酸盐, 用超纯水清洗至中性后冻干, 用锡舟

包样, 使用连接元素分析仪的同位素质谱 (Thermo Fisher, MAT253, 美国) 测定 TOC 含量和 $\delta^{13}\text{C}$ 值。研磨过筛后的沉积物, 直接用锡舟包样, 上机测定沉积物 TN 含量和 $\delta^{15}\text{N}$ 值。TOC 和 TN 测量的相对标准偏差小于 0.05%, $\delta^{13}\text{C}$ 和 $\delta^{15}\text{N}$ 分别以 VPDB 和大气氮气作为标准, 测定的相对标准偏差小于 0.1%, 计算公式如下:

$$\delta = \left(\frac{R_{\text{sample}}}{R_{\text{standard}}} - 1 \right) \times 1000\text{‰},$$

式中: δ 符号表示同位素比率, R_{sample} 和 R_{standard} 分别表示样品和标准品的同位素比值 ($^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ 、 $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$)。

TP、IP 和 OP 含量测定: 使用 ASPILA 法测定沉积物中 TP、IP 和 OP 的含量^[39]。称取经干燥、研磨、过筛处理的沉积物样品约 100 mg, 加入 20 mL 浓度为 1 mol/L 的 HCl 振荡提取 24 h, 然后取 1 mL 上清液稀释至 15 mL, 使用磷钼蓝法测定上清液中 IP 含量; 样品放入马弗炉中于 500℃ 灼烧 2 h, 然后按 IP 的方法进行提取与测定, 得到 TP 含量; OP 含量为 TP 和 IP 含量之差。

BSi 含量测定: BSi 含量的测定使用连续提取法^[40]。称取 150 mg 干燥、研磨、过筛处理的沉积物样品, 加入 1 mol/L 的 HCl 和 30% H_2O_2 去除碳酸盐和有机质, 然后用浓度为 2 mol/L 的 Na_2CO_3 溶液在 85℃ 水浴条件下连续提取 5 h, 每隔 1 h 提取 0.1 mL 上清液并使用硅钼蓝比色法测定提取液中的硅酸盐浓度, 最后根据溶出曲线计算 BSi 的含量。

2.4 数据处理方法和文献数据来源

使用 Surfer 21.1.158 绘制采样站位图; 使用 Origin 9.0 对各参数的分布图以及粒度三角图进行绘制。

使用双端元模型来计算沉积有机质陆源和海源的相对贡献率^[41], 公式如下:

$$f = \frac{\delta^{13}\text{C}_{\text{marine}} - \delta^{13}\text{C}_{\text{sample}}}{\delta^{13}\text{C}_{\text{marine}} - \delta^{13}\text{C}_{\text{terrestrial}}} \times 100\%,$$

$$f' = 1 - f,$$

式中: f 为海源有机质贡献率; f' 为陆源有机质贡献率; $\delta^{13}\text{C}_{\text{marine}}$ 为海端元值, 取渤海湾浮游植物的 $\delta^{13}\text{C}$ 值 -20.3‰^[42]; $\delta^{13}\text{C}_{\text{terrestrial}}$ 为陆端元值, 取我国北方主要植被类型 C_3 植物的 $\delta^{13}\text{C}$ 值 -27‰^[43]; $\delta^{13}\text{C}_{\text{sample}}$ 为样品实测值。

渤海湾周边地区人口数据来源于河北、天津和山东各省、市统计局; 环渤海湾地区废水排放数据来源于文献^[44]; 渤海湾周边地区化肥施用量数据来源于国家统计年鉴 (统计了山东省、河北省和天津市, 缺少 2006 年的数据); 环渤海湾海水养殖数据来源于文献^[6]。

3 结果与讨论

3.1 沉积速率

两柱状样测年结果如图2所示。BH15柱²¹⁰Pb放射性活度总量及其过剩浓度变化表明,²¹⁰Pb随深度衰

减较有规律,应用恒定通量-恒定累积速率模型(CF-CS)计算得出平均沉积速率为(1.7±0.7)mm/a,与王福等^[45]报道的该区域沉积速率一致;BH47柱上层沉积物中过剩²¹⁰Pb比活度呈震荡变化,柱样存在明显的混合层(0~12 cm),故在12~17 cm之间应用恒定通

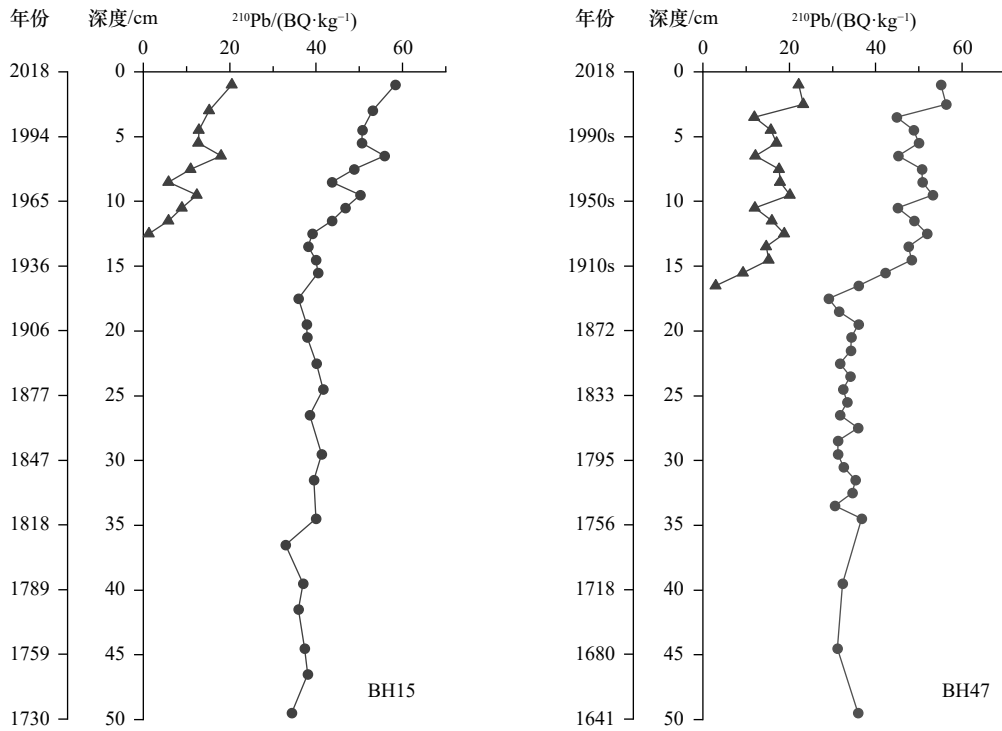


图2 ²¹⁰Pb放射性活度垂向分布(圆形表示²¹⁰Pb总量,三角形表示²¹⁰Pb过剩)

Fig. 2 Vertical distribution of the ²¹⁰Pb radioactivity (circle represents the total ²¹⁰Pb, triangle represents the excess ²¹⁰Pb_{ex})

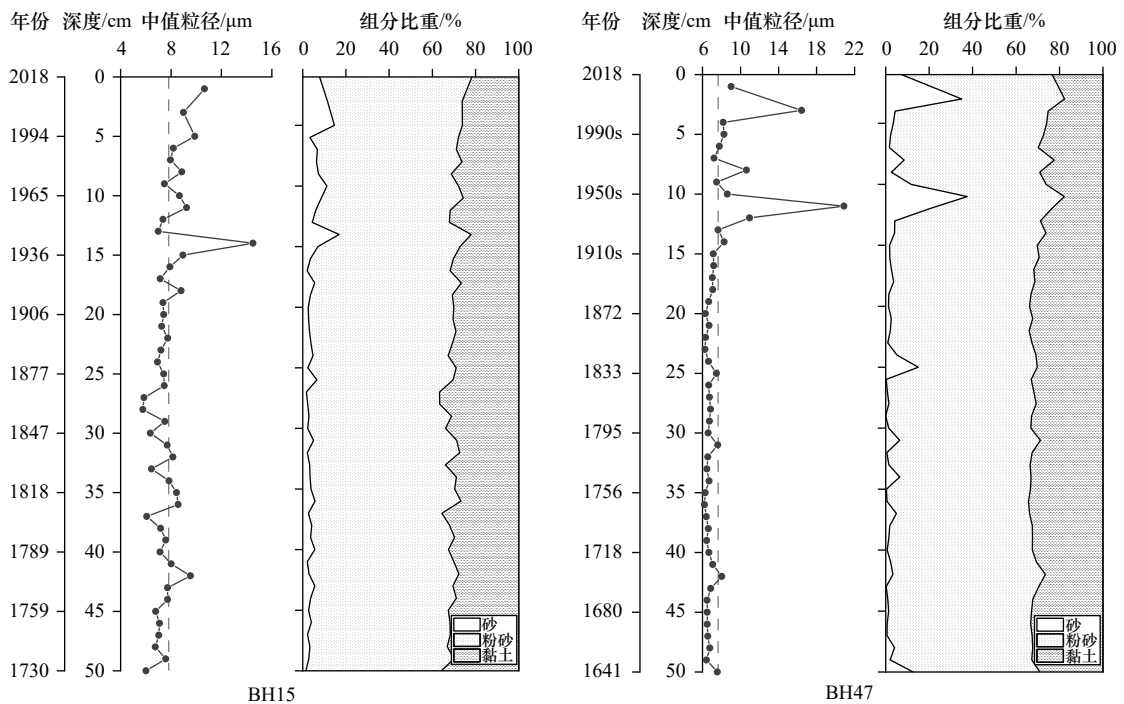


图3 粒度组成及参数垂向变化特征(虚线表示平均值)

Fig. 3 Vertical variation characteristics of grain size composition and parameters (the dashed line represents the average value)

量-恒定累积速率模型(CF-CS)计算得出混合层之下的平均沉积速率为 (1.1 ± 0.3) mm/a, 与李凤业等^[46]的研究结果相近。基于历史事件和粒度结果中的显著变化(见图3), 我们对获得的沉积速率进行了粒度校正, 校正后BH15和BH47的沉积速率分别为1.7 mm/a和1.3 mm/a, 下文均采用校正后的数据, 考虑到BH47柱12 cm到表层沉积物的混合影响, 该部分具体年份无法给出, 故以年代标注表示(图2)。

3.2 沉积物粒度特征及影响因素

沉积物柱状样的粒径分析结果如图3所示, BH15和BH47柱状样均由砂、粉砂和黏土3部分组成, 占比分别为1.5%~16.9%和0.0~37.5%, 59.3%~70.6%和44.7%~70.6%, 21.7%~36.7%和17.7%~34.3%。BH15柱状样中值粒径变化范围为5.77~14.51 μm , 平均值为7.82 μm , 其变化大致可以分为两个部分: 0~15 cm粒径随深度变浅呈现明显变粗的趋势, 在14~15 cm出现极大值; 16~50 cm粒径波动变化且无明显变化趋势。BH47柱状样中值粒径变化范围为6.21~20.87 μm , 平均值为7.64 μm , 20 cm以深粒径细且变化不明显, 0~20 cm粒径明显粗于20 cm以深, 与BH15柱相似, 在11~12 cm出现极大值。结合测年数据和历史记载, 11~12 cm和14~15 cm粒度参数的急剧变化对应于1938年渤海湾沿岸的风暴潮事件^[47], 风暴造成粗粒沉积。两柱状样上层粒径呈现变粗的现象反映了多种因素的综合影响。渤海湾沉积环境主要受河流输入和湾内双向环流输送的影响, 其中黄河输入对渤海湾及其湾口外部的沉积环境具有

重要的影响^[48-50]。自1950s以来, 人类活动(大坝、水库修建等)和气候变化, 使得黄河入海水沙锐减^[51], 在水动力的作用下运输到较远海域的细粒物质供应减少, 加之海河等其他沿岸河流较粗粒径沉积物的输入^[52-53], 这些因素共同导致沉积物粒度的垂向波动变化和上层沉积物粒度的粗化。

3.3 氮、磷的垂直分布特征及对环境变化和人类活动的指示意义

渤海湾BH15柱状样中氮、磷的分布特征如图4所示。TN含量的变化范围为0.06%~0.08%, TP、IP和OP的浓度变化范围分别为17.74~20.55 $\mu\text{mol/g}$ 、14.44~16.89 $\mu\text{mol/g}$ 和1.71~5.54 $\mu\text{mol/g}$, IP占TP的73.0%~90.6%, 是沉积物中磷的主要存在形式。渤海湾湾口外侧BH47柱状样中氮、磷分布特征如图5所示。TN含量的变化范围为0.06%~0.08%, TP、IP和OP的浓度变化范围分别为16.44~23.37 $\mu\text{mol/g}$ 、11.23~15.86 $\mu\text{mol/g}$ 和2.79~9.05 $\mu\text{mol/g}$, IP占TP的60.9%~84.2%。两根柱样中磷的分布均与刘素美关于渤海沉积物IP占TP的75%~98%的研究结果接近^[54]。沉积物中TN和各形态P的垂向分布特征各异, 无论是湾内的BH15还是湾口外侧的BH47, 其TN含量在6 cm以浅, 即自1980s起随时间推移均呈现出增加的变化趋势, 1904~1976年间, 由于黄河改道从渤海湾入海, TN含量呈现明显的波动变化, BH47柱状样位于渤海湾口外测, 受黄河输入影响较BH15柱状样相对较弱, 故在1904~1976年间TN含量的波动变化较BH15没有那么明显。(图4a, 图5a)。由于营养盐含量与

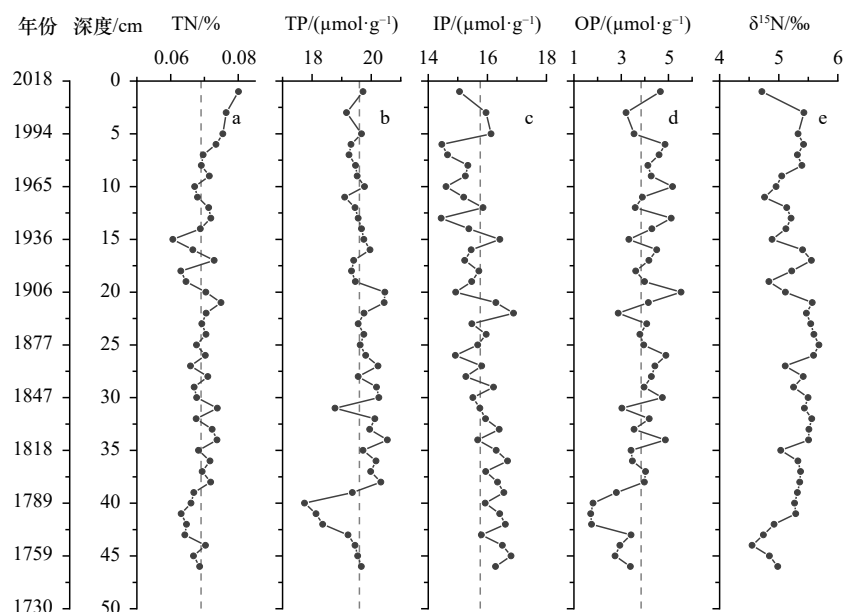


图4 BH15沉积柱TN、TP、IP、OP和 $\delta^{15}\text{N}$ 随深度变化特征(虚线为各项参数的平均值)

Fig. 4 Variation characteristics of TN, TP, PO, and $\delta^{15}\text{N}$ with depth in BH15 (the dashed line represents the average value of each parameter)

周边地区人类活动密切相关,故结合人类活动变化以及水体氮磷营养盐的长周期历史数据对本文柱状样中的TN和各形态磷的变化进行分析。随着环渤海湾地区城市化进程的不断加快^[55],沿岸人口迅速增加(图6a),使得生活污水排放量显著增加,2015年排放量几乎是2006年的两倍(图6b)^[44];环渤海湾地区的

农业化肥施用总量在1994–2021年间呈现先增加后减少的趋势,总体来说较为稳定(图6c);此外,2010–2020年间,环渤海湾地区海水养殖产量持续增加,从 5.36×10^5 t增至 8.25×10^5 t(图6d)^[6],养殖过程中所产生的饵料和排泄物进入水体后,使水体中营养元素浓度增加^[56]。污水排放、化肥施用和海水养殖等外源氮

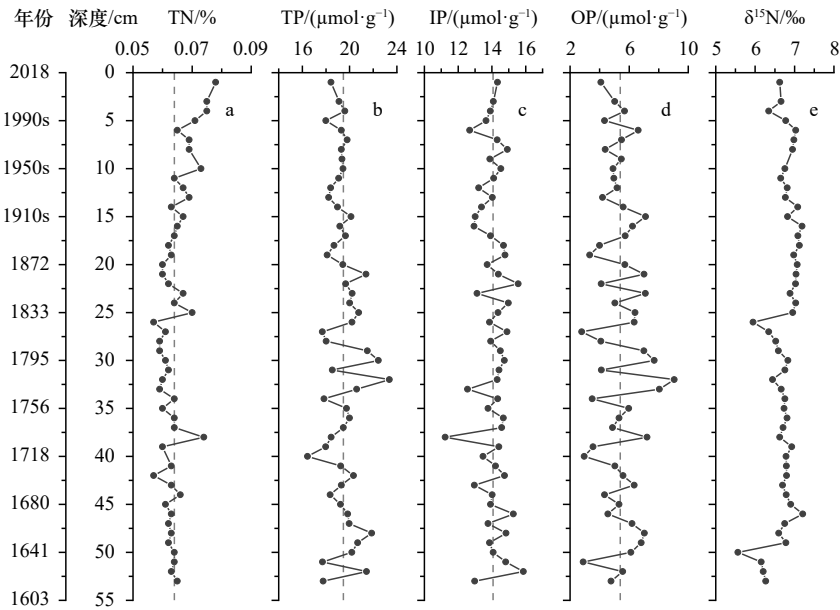


图5 BH47沉积柱TN、TP、IP、OP和 $\delta^{15}\text{N}$ 随深度变化特征(虚线为各项参数的平均值)

Fig. 5 Variation characteristic of TN, TP, PO, and $\delta^{15}\text{N}$ with depth in BH47 (the dashed line represents the average value of each parameter)

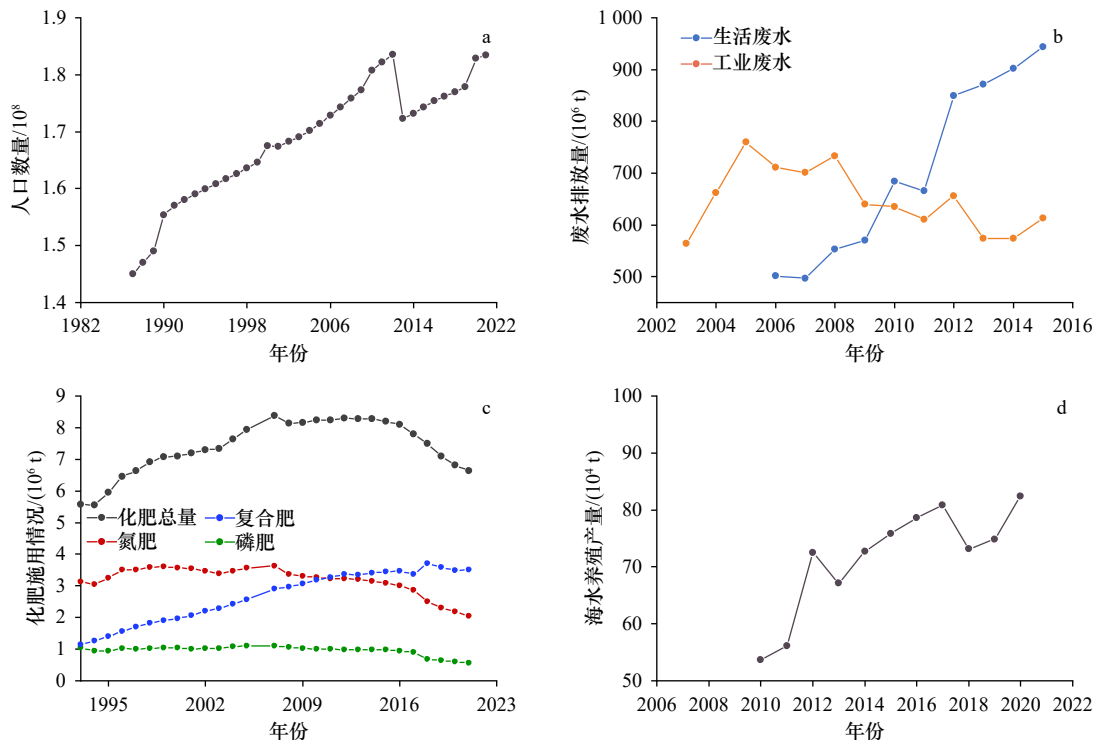


图6 环渤海湾地区人口(a)、废水排放(b)、化肥施用(c)和海水养殖(d)的变化情况

Fig. 6 Variation of the population (a), sewage discharge (b), fertilizer usage (c) and marine culture (d) of areas around the Bohai Bay

的输入是渤海湾氮营养盐的主要来源,外源氮输入量的增加导致了海湾氮营养盐浓度的升高,1980s 初期至 2010s 中期,渤海湾和渤海中部海水中 DIN 分别增加了 20 倍和 7 倍^[57]。TN 的变化反映了渤海湾及渤海中部水体中氮营养盐浓度的长周期特征^[57],即 1980s 之前,DIN 浓度维持在较低水平,1990s 初期浓度开始上升,进入 2000s 后浓度急剧增加,近年来增加趋势有所下降,但仍处于较高水平。空间分布上,对比两柱状样的结果发现,TN 含量在湾内近岸的 BH15 中含量较高,在湾口远岸的 BH47 中含量较低,表明陆源输入对 BH15 影响更明显,与水体氮营养盐的研究结果一致^[58]。河流输入是渤海湾 DIP 的重要来源^[59],由于沿岸入海河流径流量的持续减小^[60-61],使陆源输入的各形态 P 也随之减少。BH15 柱状样 6 cm 以浅 IP 呈现先增加后下降的趋势,与渤海湾水体 DIP 浓度在 1994-1995 年突增,随后持续下降的变化趋势一致^[12];BH47 柱状样中 TP、OP 具有相同的变化趋势,均在 6 cm 以浅呈现下降的变化趋势,而 IP 在 8 cm 以浅呈现先减少后缓慢增加的趋势,由于 BH47 位置偏外侧,同时也受渤海中部水体影响,与渤海中部水体 DIP 浓度在 1970s 后减小,1990s 起缓慢增加的变化趋势一致^[57]。有研究表明,渤海不同区域沉积物中各形态磷的含量相差较大且沉积物柱状样中各形态磷的变化特征不尽相同^[62]。与辽东湾和渤海海峡的柱状样相比^[62],本研究的两根柱状样的磷含量相对较高,主要原因是渤海湾承受着来自京津冀地区大量的废水排放^[63],以及

周边众多河流的陆源输入^[64],导致渤海湾各形态磷的含量较高。

水体中氮的来源可分为外源(人造化肥、海水养殖、人畜排泄物、生活污水和工业废水等)和内源(海洋氮)两大类。不同来源的氮具有不同的同位素特征值,通常化肥的 $\delta^{15}\text{N}$ 值为 $-3\text{‰} \sim +3\text{‰}$ ^[65],海水养殖的 $\delta^{15}\text{N}$ 值为 $3\text{‰} \sim 14\text{‰}$ ^[66],人畜排泄物的 $\delta^{15}\text{N}$ 值为 $10\text{‰} \sim 20\text{‰}$ ^[67],工业废水和生活污水的 $\delta^{15}\text{N}$ 值一般大于 10‰ ^[68],海洋硝态氮的 $\delta^{15}\text{N}$ 值为 $5\text{‰} \sim 6\text{‰}$ ^[69]。外源氮的输入会使自然水体中氮的同位素组成发生变化。BH15 中 $\delta^{15}\text{N}$ 的变化范围为 $4.6\text{‰} \sim 5.7\text{‰}$,6 cm 以浅 $\delta^{15}\text{N}$ 处于较高值且相对稳定(最上端除外)(图 4e),BH47 中 $\delta^{15}\text{N}$ 的变化范围为 $5.6\text{‰} \sim 7.2\text{‰}$,5 cm 以浅 $\delta^{15}\text{N}$ 值呈现波动的变化趋势,两柱状样上层 $\delta^{15}\text{N}$ 均无较大变化。 $\delta^{15}\text{N}$ 值通常容易受到多种因素的影响,如固氮作用、脱氮作用以及成岩过程中含氮有机质的选择性降解等,都可能会使其数值发生变化^[70-72],因此沉积柱中 $\delta^{15}\text{N}$ 反映的是海域各个时期不同氮来源及其分馏作用的综合信息。

3.4 有机质的垂直变化特征及其来源

BH15 柱状样中 TOC 的变化范围为 $0.40\% \sim 0.64\%$ (图 7a),BH47 柱状样中 TOC 的变化范围为 $0.40\% \sim 0.61\%$ (图 8a),TOC 含量变化均与前人在渤海湾及其周边海域沉积物有机质 TOC 的研究结果一致^[23, 73]。BH15 和 BH47 中 TOC 的变化趋势相似,即自 1980s 起均呈现增大的趋势,1904-1976 年间,由于黄河改

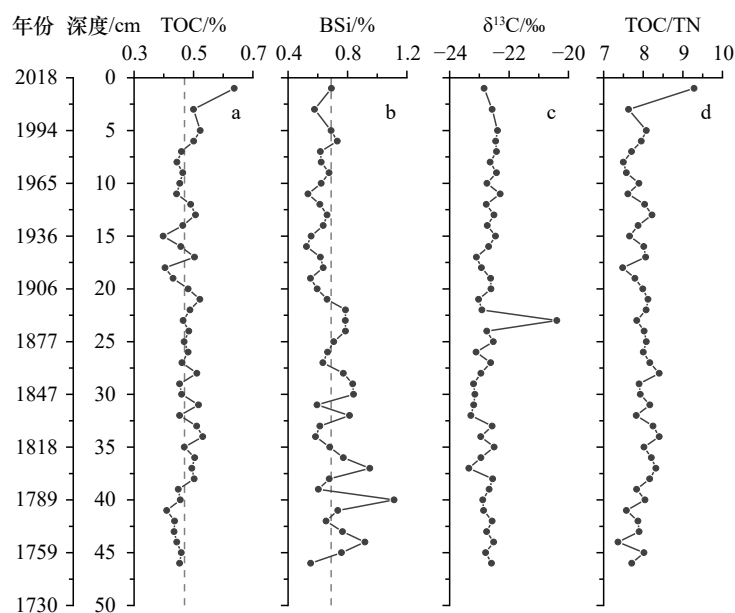


图 7 BH15 沉积柱 TOC 含量、BSi 含量、TOC/TN 和 $\delta^{13}\text{C}$ 随深度变化特征(虚线为各项参数的平均值)

Fig. 7 Variation characteristics of TOC content, BSi content, TOC/TN and $\delta^{13}\text{C}$ with depth in BH15

(the dashed line represents the average value of each parameter)

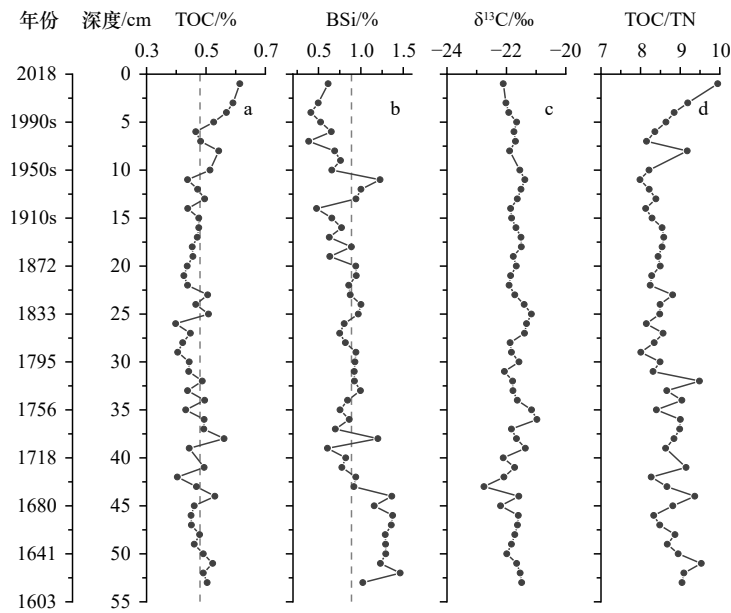


图 8 BH47 沉积柱 TOC 含量、BSi 含量、TOC/TN 和 $\delta^{13}\text{C}$ 随深度变化特征 (虚线为各项参数的平均值)

Fig. 8 Variation characteristics of TOC content, BSi content, TOC/TN and $\delta^{13}\text{C}$ with depth in BH47 (the dashed line represents the average value of each parameter)

道从渤海湾入海, TOC 呈现明显的波动变化, 与 TN 的变化趋势一致。BSi 的变化可表征水体硅质生产力的变化^[74]。柱状样中 BSi 的垂向分布如图 7b、图 8b 所示, BH15 中 BSi 含量的变化范围为 0.52%~1.11%, 在垂向上呈波动变化, 无明显变化趋势; BH47 中 BSi 含量的变化范围为 0.39%~1.46%, 垂向分布不均匀, 上层随深度变浅呈减小趋势, 11~13 cm (1920s~1940s) 出现异常高值, 具体原因未知。

硅藻和甲藻是渤海浮游植物的主要组成类群^[75-76], 基于渤海的长周期浮游植物调查结果, 硅藻占浮游植物总丰度的 65.3%~99.8%^[77]。近几十年来, 渤海湾营养盐发生的 DIN 浓度增加, DIP 和 DSi 浓度减小, DIN/DIP 比值增加, DSi/DIN 比值减小等一系列变化^[78], 不仅能够影响浮游植物的生产力和生物量, 还改变了浮游植物的群落结构。渤海湾浮游植物水体调查的历史资料表明, 硅甲藻比值呈现明显的下降趋势^[79], 水体中硅藻占比的减小影响沉积物中 BSi 和海源 TOC 的含量, 导致 BSi 和 TOC 变化趋势的不一致性, 这与前人对渤海中部沉积物中 BSi 长周期变化的研究结果一致^[80]。此外, 在对沉积物中 BSi 的研究发现, BSi 含量与沉积物粒径组成有密切关系, 沉积物颗粒越粗越不利于 BSi 的保存^[81]。BH47 柱状样上层沉积物粒径随深度变浅逐渐变粗, 且粗化程度比 BH15 沉积柱强, 可能是 BH47 沉积柱中 BSi 含量减小更明显的原因之一。沉积物中 BSi 的含量受沉积环境和初级生产力的共同影响。两沉积柱中 BSi 含量变化也

反映了不同区域硅质生产力的差异。

稳定碳同位素和碳氮比值已被广泛用来指示有机质来源。根据光合作用途径的不同, 陆源植物可以分为 C_3 植物和 C_4 植物, C_3 植物的 $\delta^{13}\text{C}$ 值为 $-22\text{‰} \sim -33\text{‰}$, C_4 植物的 $\delta^{13}\text{C}$ 值为 $-9\text{‰} \sim -16\text{‰}$ ^[82], 海洋浮游植物的 $\delta^{13}\text{C}$ 值为 $-19\text{‰} \sim -22\text{‰}$ ^[83]。不同来源有机质的 TOC/TN 也存在差异, 陆源高等植物因富含木质素、纤维素等使 TOC/TN 水平较高, 通常大于 12, 而海源有机质因具有丰富的蛋白质, 其 TOC/TN 水平较低, 通常在 5~8 之间^[84-86]。然而, 不同参数在指示沉积物有机质来源中存在不足, $\delta^{13}\text{C}$ 在指示有机质来源上存在重叠性且受分馏作用影响, TOC/TN 容易受到成岩作用和沉积物颗粒对 NH_4^+ 的吸附而高估/低估海洋有机质的贡献^[87-88]。因此, 本文将采用 TOC/TN 和 $\delta^{13}\text{C}$ 相结合的方法来指示沉积物有机质来源。BH15 柱状样中 $\delta^{13}\text{C}$ 值的范围为 $-23.3\text{‰} \sim -20.4\text{‰}$, 平均值为 -22.7‰ , TOC/TN 的范围为 7.4~9.3, 平均值为 8.0 (图 7c, 图 7d); BH47 柱状样中 $\delta^{13}\text{C}$ 值的变化范围为 $-22.8\text{‰} \sim -21.0\text{‰}$, 平均值为 -21.7‰ , TOC/TN 的范围为 8.0~10.0, 平均值为 8.7 (图 8c, 图 8d)。两柱状样中 $\delta^{13}\text{C}$ 和 TOC/TN 的分布如图 9 所示; $\delta^{13}\text{C}$ 的结果表明, 有机质受海源和陆源的共同影响, TOC/TN 比值表明, 沉积物有机质表现出显著的海源特征, 这与 Hu 等对渤海湾及渤海中部海域沉积物有机质为混合来源的研究结果一致^[89]。进一步利用 $\delta^{13}\text{C}$ 二端元模型对海源和陆源有机质对 TOC 的贡献进行了计

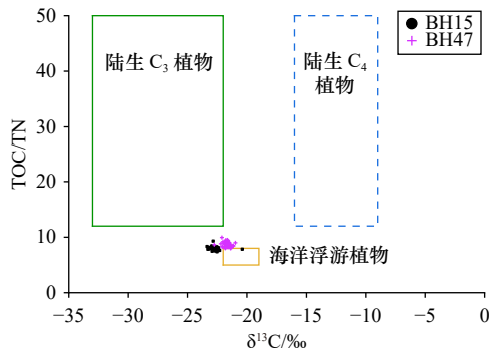


图 9 两根柱样 $\delta^{13}\text{C}$ 和 TOC/TN 值的分布

Fig. 9 Distributions of $\delta^{13}\text{C}$ and TOC/TN values of organic-matter in the two sediment cores

算,结果表明, BH15 柱状样中陆源有机质贡献比例为 1.4%~45.5%, 均值为 35.8%, 海源有机质贡献比例为 54.5%~98.7%, 均值为 64.2%; BH47 柱状样中陆源有机质贡献为 10.0%~36.6%, 均值为 21.0%, 海源有机质贡献为 63.4%~90.0%, 均值为 79.0%(图 10)。由于 BH15 站点位于湾内, 受周边河流输入物质的影响更明显, 因此 BH15 陆源有机质贡献相对 BH47 较大。两个柱状沉积物有机质来源均以海源为主, 海源有机质是反映海洋初级生产力的重要指标, 上层海源有机质贡献随深度变浅呈下降趋势, BH47 中从 10 cm 的 81.4% 降低到了 1 cm 的 73.1%, 与 BSi 具有相似的

变化趋势, 表明虽然硅藻占比下降, 但仍是渤海湾浮游植物的优势种群。相反, 陆源输入对沉积物有机质贡献呈增加趋势。近年来, 硅甲藻比值的下降, 以及陆源有机质在总有机质中占比的持续升高解释了 BSi 和 TOC 变化不一致的现象。

近半个世纪以来, 人类活动导致的近海的富营养化、氮磷限制增加以及浮游植物生物量和种群结构变化的现象是我国多处河口和近海共同面临的生态环境变化过程。将本研究结果与我国其他海域柱状沉积物中有机质研究结果进行了比较(表 1)。结果发现, 四十里湾柱状沉积物中 TOC 和 TN 含量与渤海湾相近, $\delta^{13}\text{C}$ 值与 TOC/TN 范围与渤海湾接近, 表明两海域柱状沉积物中有机质含量和来源相似。黄河口邻近海域柱状沉积物中 TOC 和 TN 含量均低于渤海湾, $\delta^{13}\text{C}$ 值比渤海湾的值偏负, TOC/TN 范围比渤海湾宽泛且最小值和最大值均高于渤海湾, 表明黄河口邻近海域沉积物中有机质含量低于渤海湾, 受陆源输入的影响显著。珠江口柱状沉积物中 TOC 含量接近渤海湾的 3 倍, TN 含量亦高于渤海湾, TOC/TN 范围宽泛且最大值高于渤海湾, 表明珠江口沉积物中有机质含量高于渤海湾, 可能由于珠江口工业废水和生活污水的大量排放^[90], 海域污染更严重。海湾和河口柱状沉积物有机质组成均体现了近岸海域海源和陆源

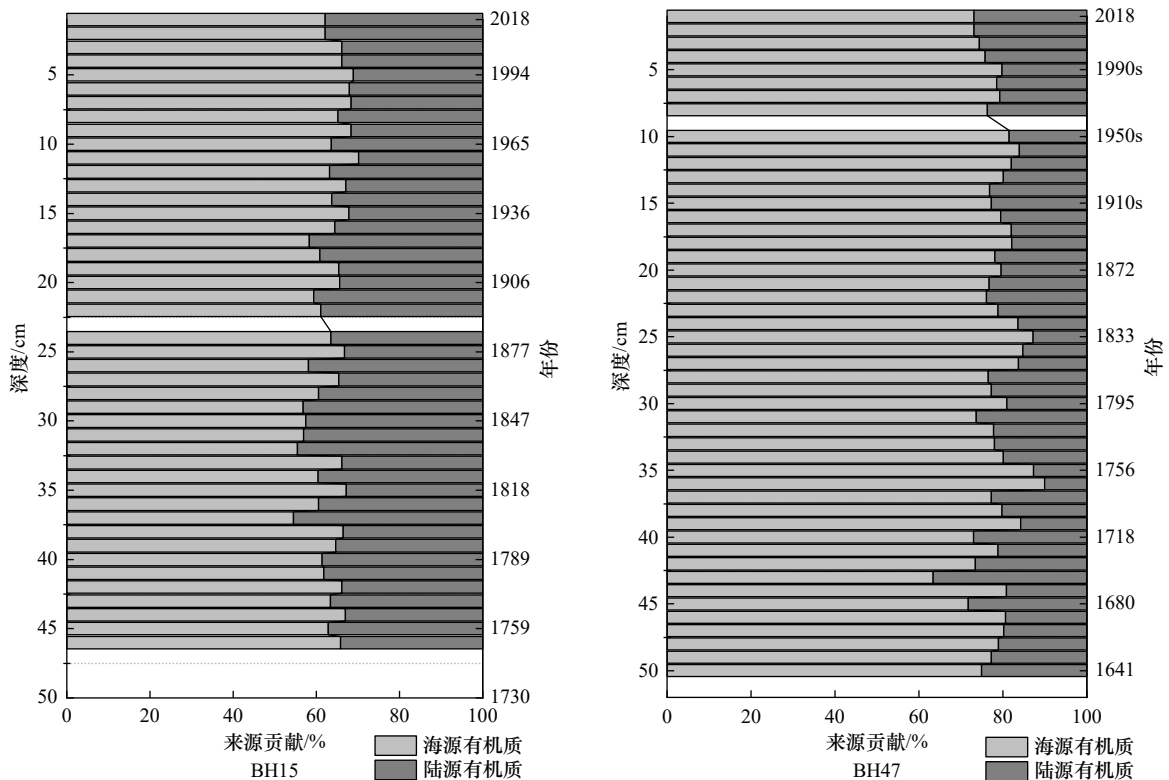


图 10 陆源和海源有机碳对沉积物 TOC 的贡献(空白表示数据缺失)

Fig. 10 Contribution of terrestrial and marine organic carbon to sediment TOC (blank space indicates missing data)

表1 不同区域柱状沉积物中有机质的比较
Table 1 Comparison of organic matter in sediment cores from different study areas

研究区域	TOC/%	TN/%	BSi/%	$\delta^{13}\text{C}/\text{‰}$	TOC/TN	参考文献
渤海湾	0.40~0.64	0.06~0.08	0.52~1.11	-23.3~-20.4	7.4~9.3	本研究
	0.40~0.61	0.06~0.08	0.39~1.46	-22.8~-21.0	8.0~10.0	
四十里湾	0.38~0.58	0.04~0.06	-	-22.8~-21.3	9.1~11.0	[92]
胶州湾	0.14~0.41	0.02~0.05	-	-22.2~-20.4	8.2~11.5	[93]
大亚湾	0.79~1.11	0.10~0.14	-	-20.8~-22.5	5.2~8.3	[94]
黄河口邻近海域	0.21~0.32	0.02~0.04	-	-23.4~-22.5	8.5~12.0	[95]
长江口邻近海域	0.37~0.62	0.03~0.08	0.75~0.80	-	7.7~8.6	[96]
珠江口邻近海域	0.80~1.90	0.13~0.20	0.98~2.35	-	5.5~12.7	[97]

注:“-”表示无数据。

相混合的特征。在渤海湾、四十里湾、胶州湾、大亚湾、黄河口、长江口、珠江口等海域沉积物柱状样研究中发现,沉积物特性均在1980s前后发生了显著变化,TOC和TN含量呈明显升高趋势,与改革开放后人为活动引起的我国近岸水域中N、P等营养元素的含量增加密切相关^[91]。

4 结论

(1)污水排放、化肥施用和海水养殖等外源氮的输入导致了渤海湾氮营养盐浓度的升高,TN含量均呈现自1980s起增加的趋势,与渤海湾水体中DIN的长周期变化特征一致;IP是沉积物中磷的主要存在形式,湾内BH15柱中IP自1990s中期起呈现下降的趋势,湾口BH47柱中IP呈现1970s后先减少,1990s起缓慢增加的变化趋势,与渤海湾和渤海中部水体中DIP的变化趋势一致,TN和IP均体现出明显的陆源输入特征。

(2)有机质含量的指示参数TOC和TN具有相同的变化趋势。 $\delta^{13}\text{C}$ 、TOC/TN以及 $\delta^{13}\text{C}$ 二端元混合模

型显示,沉积物有机质受陆源输入和海洋自生共同影响,总体以海源有机质为主,海源有机质贡献自1990s起持续下降。水体中硅藻占比的下降、陆源有机质贡献的持续升高以及区域沉积环境的差异解释了BSi与TOC变化趋势的不一致。空间分布上,相较于湾口外侧的BH47,湾内的BH15受陆源输入更显著,TN含量和陆源有机质贡献更高。

(3)本研究表明,为了有效控制渤海湾富营养化的继续,除对农业化肥使用和排放的管制外,今后还需重点加强对海水养殖和生活污水排入海的管控。

致谢: 本研究的数据及样品采集得到国家自然科学基金委员会渤海湾共享航次(航次编号: NORC2018-01)以及中国科学院烟台海岸带研究所北黄海-渤海柱样采集航次的资助。基金委共享航次由“东方红2”科考船实施,烟台海岸带研究所航次由“创新一”号科考船实施,在此一并致谢,同时感谢两个航次的船员及工作、科研人员在样品采集中给予的帮助!

参考文献:

- [1] Howarth R W, Anderson D B, Cloern J E, et al. Nutrient pollution of coastal rivers, bays, and seas[J]. *Issues in Ecology*, 2000(7): 1-16.
- [2] Diaz R J, Rosenberg R. Marine benthic hypoxia: a review of its ecological effects and the behavioural response of benthic macrofauna[J]. *Oceanography and Marine Biology*, 1995, 33: 245-303.
- [3] Capriulo G M, Smith G, Troy R, et al. The planktonic food web structure of a temperate zone estuary, and its alteration due to eutrophication[J]. *Hydrobiologia*, 2002, 475-476(1): 263-333.
- [4] Imai I, Yamaguchi M, Hori Y. Eutrophication and occurrences of harmful algal blooms in the Seto Inland Sea, Japan[J]. *Plankton and Benthos Research*, 2006, 1(2): 71-84.
- [5] 孟伟,刘征涛,范薇. 渤海主要河口污染特征研究[J]. *环境科学研究*, 2004, 17(6): 66-69.
Meng Wei, Liu Zhengtao, Fan Wei. Study on pollutant characters of main estuary of Bohai Bay[J]. *Research of Environmental Sciences*, 2004, 17(6): 66-69.
- [6] 陈燕珊,万萌萌,林锬,等. 渤海湾渔业碳汇分析与预测初探[J]. *海洋科学*, 2022, 46(9): 77-84.

- Chen Yanshan, Wan Mengmeng, Lin Kun, et al. Analysis and prediction of the fishery carbon sink in Bohai Bay[J]. *Marine Sciences*, 2022, 46(9): 77–84.
- [7] 王勇智, 吴岷, 石洪华, 等. 近十年来渤海湾围填海工程对渤海湾水交换的影响 [J]. *海洋与湖沼*, 2015, 46(3): 471–480.
Wang Yongzhi, Wu Di, Shi Honghua, et al. Impact of reclamation on water exchange in Bohai Bay in recent decade[J]. *Oceanologia et Limnologia Sinica*, 2015, 46(3): 471–480.
- [8] 孙百顺, 左书华, 谢华亮, 等. 近 40 年来渤海湾岸线变化及影响分析 [J]. *华东师范大学学报 (自然科学版)*, 2017(4): 139–148.
Sun Baishun, Zuo Shuhua, Xie Hualiang, et al. Analysis of impact effects and changes of the coastline in the Bohai Bay during the past 40 years[J]. *Journal of East China Normal University (Natural Science)*, 2017(4): 139–148.
- [9] 杨世民, 董树刚, 窦明武, 等. 渤海湾海域生态环境的研究 II. 水体富营养化的评价与分析 [J]. *海洋环境科学*, 2007, 26(6): 541–545.
Yang Shimin, Dong Shugang, Dou Mingwu, et al. Study on ecological environment in the Bohai Bay II. Assessment of coastal eutrophication[J]. *Marine Environmental Science*, 2007, 26(6): 541–545.
- [10] 王彬, 崔健, 李玲, 等. 渤海湾赤潮特征研究 [J]. *海洋环境科学*, 2021, 40(2): 200–206.
Wang Bin, Cui Jian, Li Ling, et al. Characteristics of red tide in the Bohai Bay[J]. *Marine Environmental Science*, 2021, 40(2): 200–206.
- [11] Zou Jingzhong, Dong Liping, Qin Baoping. Preliminary studies on eutrophication and red tide problems in Bohai Bay[J]. *Hydrobiologia*, 1985, 127(1): 27–30.
- [12] Xie Linping, Xu Hanyue, Xin Ming, et al. Regime shifts in trophic status and regional nutrient criteria for the Bohai Bay, China[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2021, 170: 112674.
- [13] 秦延文, 孟伟, 郑丙辉, 等. 渤海湾水环境氮、磷营养盐分布特点 [J]. *海洋学报*, 2005, 27(2): 172–176.
Qin Yanwen, Meng Wei, Zheng Binghui, et al. Distribution features of nitrogen and phosphorus in aquatic environments of the Bohai Gulf[J]. *Haiyang Xuebao*, 2005, 27(2): 172–176.
- [14] Clarke A L, Weckström K, Conley D J, et al. Long-term trends in eutrophication and nutrients in the coastal zone[J]. *Limnology and Oceanography*, 2006, 51: 385–397
- [15] Ellegaard M, Clarke A L, Reuss N, et al. Multi-proxy evidence of long-term changes in ecosystem structure in a Danish marine estuary, linked to increased nutrient loading[J]. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 2006, 68(3/4): 567–578.
- [16] 刘东艳, 申旭红, 王玉珏, 等. 烟台四十里湾表层沉积物有机质来源及环境意义 [J]. *海洋学报*, 2012, 34(5): 205–212.
Liu Dongyan, Shen Xuhong, Wang Yujue, et al. Tracking the sources of organic matter in the surface sediments of Sishili Bay, northern Yellow Sea and the environmental implication[J]. *Haiyang Xuebao*, 2012, 34(5): 205–212.
- [17] Bratton J F, Colman S M, Seal R R. Eutrophication and carbon sources in Chesapeake Bay over the last 2700 yr: human impacts in context[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2003, 67(18): 3385–3402.
- [18] Liu Dongyan, Shen Xuhong, Di Baoping, et al. Palaeoecological analysis of phytoplankton regime shifts in response to coastal eutrophication[J]. *Marine Ecology Progress Series*, 2013, 475: 1–14.
- [19] 赵广明, 叶思源, 李广雪, 等. 渤海湾沉积地球化学记录及其对环境变迁的指示 [J]. *海洋地质与第四纪地质*, 2009, 29(5): 51–57.
Zhao Guangming, Ye Siyuan, Li Guangxue, et al. Sedimentary geochemical records: indications of environmental changes in Bohai Bay[J]. *Marine Geology & Quaternary Geology*, 2009, 29(5): 51–57.
- [20] 王润梅, 唐建辉, 黄国培, 等. 环渤海地区河口及海洋表层沉积物有机质特征和来源 [J]. *海洋与湖沼*, 2015, 46(3): 497–507.
Wang Runmei, Tang Jianhui, Huang Guopei, et al. Provenance of organic matter in estuarine and marine surface sediments around the Bohai Sea[J]. *Oceanologia et Limnologia Sinica*, 2015, 46(3): 497–507.
- [21] 冯秀丽, 魏飞, 刘杰, 等. 渤海湾西部表层沉积物粒度及黏土矿物特征分析 [J]. *海洋科学*, 2015, 39(8): 70–77.
Feng Xiuli, Wei Fei, Liu Jie, et al. The sediment grain size characteristics and analysis of sources in the western Bohai Bay[J]. *Marine Sciences*, 2015, 39(8): 70–77.
- [22] Zhang Yan, Lu Xueqiang, Liu Honglei, et al. Identifying the sources of organic matter in marine and riverine sediments of Bohai Bay and its catchment using carbon and nitrogen stable isotopes[J]. *Chinese Journal of Oceanology and Limnology*, 2015, 33(1): 204–209.
- [23] 陈彬, 胡利民, 邓声贵, 等. 渤海湾表层沉积物中有机碳的分布与物源贡献估算 [J]. *海洋地质与第四纪地质*, 2011, 31(5): 37–42.
Chen Bin, Hu Limin, Deng Shenggui, et al. Organic carbon in surface sediments of the Bohai Bay, China and its contribution to sedimentation[J]. *Marine Geology & Quaternary Geology*, 2011, 31(5): 37–42.
- [24] 江辉煌. 渤海沉积物中生源要素的研究 [D]. 青岛: 中国海洋大学, 2012.
Jiang Huihuang. Study on biogenic elements in sediments of the Bohai Sea[D]. Qingdao: Ocean University of China, 2012.
- [25] Wang Liping, Liu Lusan, Zheng Binghui, et al. Analysis of the bacterial community in the two typical intertidal sediments of Bohai Bay, China by pyrosequencing[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2013, 72(1): 181–187.
- [26] Duan Liqin, Song Jinming, Xu Yayan, et al. The distribution, enrichment and source of potential harmful elements in surface sediments of Bohai Bay, North China[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 183(1/3): 155–164.
- [27] 赵保仁, 庄国文, 曹德明, 等. 渤海的环流、潮流流及其对沉积物分布的影响 [J]. *海洋与湖沼*, 1995, 26(5): 466–473.
Zhao Baoren, Zhuang Guowen, Cao Deming, et al. Circulation, tidal residual currents and their effects on the sedimentations in the Bohai Sea[J]. *Oceanologia et Limnologia Sinica*, 1995, 26(5): 466–473.
- [28] 董娇娇, 孙健, 陈燕珍, 等. 渤海岸线及水深变化对水动力影响的数值模拟 [J]. *海洋科学进展*, 2020, 38(4): 676–687.

- Dong Jiaojiao, Sun Jian, Chen Yanzhen, et al. Numerical simulation of the hydrodynamics affected by coastline and bathymetry changes in the Bohai Sea[J]. *Advances in Marine Science*, 2020, 38(4): 676–687.
- [29] 张龙军, 夏斌, 桂祖胜, 等. 2005年夏季环渤海16条主要入海河流的污染状况[J]. *环境科学*, 2007, 28(11): 2409–2415.
Zhang Longjun, Xia Bin, Gui Zusheng, et al. Contaminative conditions evaluation of sixteen main rivers flowing into sea around Bohai Sea, in Summer of 2005[J]. *Environmental Science*, 2007, 28(11): 2409–2415.
- [30] Huang Jinliang, Li Qingsheng, Huang Ling, et al. Watershed-scale evaluation for land-based nonpoint source nutrients management in the Bohai Sea Bay, China[J]. *Ocean & Coastal Management*, 2013, 71: 314–325.
- [31] 王友华, 秦华伟, 王秋莲, 等. 2006—2020年渤海湾水质变化趋势分析和富营养化状况评价[J]. *海洋环境科学*, 2023, 42(5): 693–703.
Wang Youhua, Qin Huawei, Wang Qiulian, et al. Evaluation of spatial and temporal distribution of water quality and eutrophication in Bohai Bay during 2006–2020[J]. *Marine Environmental Science*, 2023, 42(5): 693–703.
- [32] Shou Weiwei, Zong Haibo, Ding Pingxing, et al. A modelling approach to assess the effects of atmospheric nitrogen deposition on the marine ecosystem in the Bohai Sea, China[J]. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 2018, 208: 36–48.
- [33] Liu Sumei, Li Lingwei, Zhang Zhinan. Inventory of nutrients in the Bohai[J]. *Continental Shelf Research*, 2011, 31(16): 1790–1797.
- [34] 汪迂迂. 镭同位素评估渤海湾海底地下水排泄及其陆源物质输送通量[D]. 北京: 中国地质大学(北京), 2020.
Wang Qianqian. Estimating submarine groundwater discharge (SGD) and its associated terrestrial material fluxes into Bohai Bay using Radium and Radon isotopes[D]. Beijing: China University of Geosciences (Beijing), 2020.
- [35] Sanchez-Cabeza J A, Masqué P, Ani-Ragolta I. ^{210}Pb and ^{210}Po analysis in sediments and soils by microwave acid digestion[J]. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 1998, 227(1): 19–22.
- [36] Masqué P, Isla E, Sanchez-Cabeza J A, et al. Sediment accumulation rates and carbon fluxes to bottom sediments at the Western Bransfield Strait (Antarctica)[J]. *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, 2002, 49(4/5): 921–933.
- [37] 周连成, 李军, 高建华, 等. 长江口与舟山海域柱状沉积物粒度特征对比及其物源指示意义[J]. *海洋地质与第四纪地质*, 2009, 29(5): 21–27.
Zhou Liancheng, Li Jun, Gao Jianhua, et al. Comparison of core sediment grain-size characteristics between Yangtze River estuary and Zhoushan Islands and its significance to sediment source analysis[J]. *Marine Geology & Quaternary Geology*, 2009, 29(5): 21–27.
- [38] Shepard F P. Nomenclature based on sand-silt-clay ratios[J]. *Journal of Sedimentary Research*, 1954, 24(3): 151–158.
- [39] Aspila K I, Agemian H, Chau A S Y. A semi-automated method for the determination of inorganic, organic and total phosphate in sediments[J]. *Analyst*, 1976, 101(1200): 187–197.
- [40] Demaster D J. The supply and accumulation of silica in the marine environment[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1981, 45(10): 1715–1732.
- [41] Shultz D J, Calder J A. Organic carbon $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ variations in estuarine sediments[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1976, 40(4): 381–385.
- [42] Yi Wan, Hu Jianying, An Lihui, et al. Determination of trophic relationships within a Bohai Bay food web using stable $\delta^{15}\text{N}$ and $\delta^{13}\text{C}$ analysis[J]. *Chinese Science Bulletin*, 2005, 50(10): 1021–1025.
- [43] Guo Zhigang, Li Juyuan, Feng Jialiang, et al. Compound-specific carbon isotope compositions of individual long-chain n-alkanes in severe Asian dust episodes in the North China coast in 2002[J]. *Chinese Science Bulletin*, 2006, 51(17): 2133–2140.
- [44] Liu Xihan, Liu Dongyan, Wang Yujue, et al. Temporal and spatial variations and impact factors of nutrients in Bohai Bay, China[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2019, 140: 549–562.
- [45] 王福, 王宏, 李建芬, 等. 渤海地区 ^{210}Pb 、 ^{137}Cs 同位素测年的研究现状[J]. *地质论评*, 2006, 52(2): 244–250.
Wang Fu, Wang Hong, Li Jianfen, et al. Current study of ^{210}Pb and ^{137}Cs geochronology in the circum-Bohai Sea region[J]. *Geological Review*, 2006, 52(2): 244–250.
- [46] 李凤业, 高抒, 贾建军, 等. 黄、渤海泥质沉积区现代沉积速率[J]. *海洋与湖沼*, 2002, 33(4): 364–369.
Li Fengye, Gao Shu, Jia Jianjun, et al. Contemporary deposition rates of fine-grained sediment in the Bohai and Yellow Seas[J]. *Oceanologia et Limnologia Sinica*, 2002, 33(4): 364–369.
- [47] 国家防汛抗旱总指挥部办公室, 水利部南京水文水资源研究所. 中国水旱灾害[M]. 北京: 中国水利水电出版社, 1997.
Office of State Flood Control and Drought Relief Headquarters, Nanjing Institute of Hydrology and Water Resources. China Flood and Drought Disaster[M]. Beijing: China Water&Power Press, 1997.
- [48] Liu Dongyan, Li Xin, Emeis K C, et al. Distribution and sources of organic matter in surface sediments of Bohai Sea near the Yellow River Estuary, China[J]. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 2015, 165: 128–136.
- [49] 刘建国, 李安春, 陈木宏, 等. 全新世渤海泥质沉积物地球化学特征[J]. *地球化学*, 2007, 36(6): 559–568.
Liu Jianguo, Li Anchun, Chen Muhong, et al. Geochemical characteristics of sediments in the Bohai Sea mud area during Holocene[J]. *Geochimica*, 2007, 36(6): 559–568.
- [50] 田立柱, 耿岩, 裴艳东, 等. 渤海湾西部表层沉积物粒度特征与沉积混合[J]. *地质通报*, 2010, 29(5): 668–674.
Tian Lizhu, Geng Yan, Pei Yandong, et al. The grain-size characteristics and sediment mixing pattern of surface sediment from the western Bohai Bay, China[J]. *Geological Bulletin of China*, 2010, 29(5): 668–674.

- [51] 杨作升, 李国刚, 王厚杰, 等. 55 年来黄河下游逐日水沙过程变化及其对干流建库的响应 [J]. *海洋地质与第四纪地质*, 2008, 28(6): 9–18.
Yang Zuosheng, Li Guogang, Wang Houjie, et al. Variation of daily water and sediment discharge in the yellow river lower reaches in the past 55 years and its response to the dam operation on its main stream[J]. *Marine Geology & Quaternary Geology*, 2008, 28(6): 9–18.
- [52] 段晓勇, 李艳霞, 印萍. 渤海表层沉积物中铜的分布及其影响因素 [J]. *海洋地质与第四纪地质*, 2016, 36(6): 135–141.
Duan Xiaoyong, Li Yanxia, Yin Ping. Distribution of Cu in surface sediments of the Bohai Sea and its influence factors[J]. *Marine Geology & Quaternary Geology*, 2016, 36(6): 135–141.
- [53] 刘静玲, 李毅, 史璇, 等. 海河流域典型河流沉积物粒度特征及分布规律 [J]. *水资源保护*, 2017, 33(6): 9–19.
Liu Jingling, Li Yi, Shi Xuan, et al. Grain size characteristics and distribution regularities of typical river sediments in Haihe River Basin[J]. *Water Resources Protection*, 2017, 33(6): 9–19.
- [54] 刘素美. 黄、渤海沉积物-水界面营养盐的交换及其质量平衡 [D]. 青岛: 中国海洋大学, 2001.
Liu Sumei. Nutrient exchange and mass balance at water interface at the sediment-water interface in the sediments of Bohai and Yellow Sea[D]. Qingdao: Ocean University of China, 2001.
- [55] 范俊甫, 马廷, 周成虎, 等. 1992–2010 年基于 DMSP-OLS 图像的环渤海城市群空间格局变化分析 [J]. *地球信息科学学报*, 2013, 15(2): 280–288.
Fan Junfu, Ma Ting, Zhou Chenghu, et al. Changes in spatial patterns of urban landscape in Bohai Rim from 1992 to 2010 using DMSP-OLS data[J]. *Journal of Geo-Information Science*, 2013, 15(2): 280–288.
- [56] Krom M D, Neori A. A total nutrient budget for an experimental intensive fishpond with circularly moving seawater[J]. *Aquaculture*, 1989, 83(3/4): 345–358.
- [57] Xin Ming, Wang Baodong, Xie Linping, et al. Long-term changes in nutrient regimes and their ecological effects in the Bohai Sea, China[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2019, 146: 562–573.
- [58] 阚文静, 张秋丰, 石海明, 等. 近年来渤海湾营养盐变化趋势研究 [J]. *海洋环境科学*, 2010, 29(2): 238–241.
Kan Wenjing, Zhang Qiufeng, Shi Haiming, et al. Study on variation trend of nutrient salts in Bohai Bay[J]. *Marine Environmental Science*, 2010, 29(2): 238–241.
- [59] 郑丙辉, 秦延文, 孟伟, 等. 1985–2003 年渤海湾水质氮磷生源要素的历史演变趋势分析 [J]. *环境科学*, 2007, 28(3): 494–499.
Zheng Binghui, Qin Yanwen, Meng Wei, et al. Historical involvement trends of nutrients in waters of Bohai Bay from 1985 to 2003[J]. *Environmental Science*, 2007, 28(3): 494–499.
- [60] Wei Qi, Sun Conghui, Wu Guanghong, et al. Haihe River discharge to Bohai Bay, North China: trends, climate, and human activities[J]. *Hydrology Research*, 2017, 48(4): 1058–1070.
- [61] Liu Sumei, Li Lingwei, Zhang Guiling, et al. Impacts of human activities on nutrient transports in the Huanghe (Yellow River) estuary[J]. *Journal of Hydrology*, 2012, 430–431: 103–110.
- [62] 江辉煌, 刘素美. 渤海沉积物中磷的分布与埋藏通量 [J]. *环境科学学报*, 2013, 33(1): 125–132.
Jiang Huihuang, Liu Sumei. Distribution and burial flux of phosphorus in sediments of the Bohai Sea[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2013, 33(1): 125–132.
- [63] Duan Liqin, Song Jinming, Li Xuegang, et al. Distribution of selenium and its relationship to the eco-environment in Bohai Bay seawater[J]. *Marine Chemistry*, 2010, 121(1/4): 87–99.
- [64] 夏斌, 张龙军, 桂祖胜, 等. 海河流域的富营养化状况及污染物入海通量 [J]. *中国海洋大学学报*, 2006, 36(S2): 33–38.
Xia Bin, Zhang Longjun, Gui Zusheng, et al. The eutrophication condition and the pollutant fluxes entering the sea via the rivers in the Haihe River Basin[J]. *Periodical of Ocean University of China*, 2006, 36(S2): 33–38.
- [65] 李慧垠, 王广, 季宏兵, 等. 北京水源地水体中颗粒有机质的碳氮同位素研究 [J]. *环境科学学报*, 2011, 31(12): 2663–2671.
Li Huiyin, Wang Guang, Ji Hongbing, et al. Stable carbon and nitrogen isotope composition of particulate organic matter in water source of Beijing[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2011, 31(12): 2663–2671.
- [66] 康萍萍. 滨海地下水氮的同位素溯源及其源贡献率研究 [D]. 大连: 大连理工大学, 2016.
Kang Pingping. Identifying nitrogen sources and quantifying the contributions of nitrate sources in coastal zone[D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2016.
- [67] Ruiz-Fernández A C, Hillaire-Marcel C, Ghaleb B, et al. Recent sedimentary history of anthropogenic impacts on the Culiacan River Estuary, northwestern Mexico: geochemical evidence from organic matter and nutrients[J]. *Environmental Pollution*, 2002, 118(3): 365–377.
- [68] 肖化云, 刘丛强. 氮同位素示踪贵州红枫湖河流季节性氮污染 [J]. *地球与环境*, 2004, 32(1): 71–75.
Xiao Huayun, Liu Congqiang. Nitrogen isotope studies on seasonal nitrogen pollution of inflowing rivers of Hongfeng Lake, Guizhou Province[J]. *Geology-geochemistry*, 2004, 32(1): 71–75.
- [69] Liu K K, Kaplan I R. The eastern tropical Pacific as a source of ^{15}N -enriched nitrate in seawater off southern California[J]. *Limnology and Oceanography*, 1989, 34(5): 820–830.
- [70] Waser N A D, Harrison P J, Nielsen B, et al. Nitrogen isotope fractionation during the uptake and assimilation of nitrate, nitrite, ammonium, and urea by a marine diatom[J]. *Limnology and Oceanography*, 1998, 43(2): 215–224.

- [71] 吴莹,张经,张再峰,等.长江悬浮颗粒物中稳定碳、氮同位素的季节分布[J].*海洋与湖沼*,2002,33(5):546–552.
Wu Ying, Zhang Jing, Zhang Zaifeng, et al. Seasonal variability of stable carbon and nitrogen isotope of suspended particulate matter in the Changjiang River[J]. *Oceanologia et Limnologia Sinica*, 2002, 33(5): 546–552.
- [72] Sigman D M, Altabet M A, Francois R, et al. The isotopic composition of diatom-bound nitrogen in southern Ocean sediments[J]. *Paleoceanography*, 1999, 14(2): 118–134.
- [73] 钟文聪,王朝晖,江涛.渤海中部海域表层沉积物生源要素分布特征及其环境评价分析[J].*海洋环境科学*,2020,39(1):39–45,52.
Zhong Wencong, Wang Zhaohui, Jiang Tao. Distribution characteristics and environmental assessment of biogenic elements in surface sediments from the central Bohai Sea[J]. *Marine Environmental Science*, 2020, 39(1): 39–45,52.
- [74] Charles C D, Froelich P N, Zibello M A, et al. Biogenic opal in Southern Ocean sediments over the last 450,000 years: implications for surface water chemistry and circulation[J]. *Paleoceanography*, 1991, 6(6): 697–728.
- [75] 孙军,刘东艳,杨世民,等.渤海中部和渤海海峡及邻近海域浮游植物群落结构的初步研究[J].*海洋与湖沼*,2002,33(5):461–471.
Sun Jun, Liu Dongyan, Yang Shimin, et al. The preliminary study on phytoplankton community structure in the central Bohai Sea and the Bohai Strait and its adjacent area[J]. *Oceanologia et Limnologia Sinica*, 2002, 33(5): 461–471.
- [76] 杨阳,孙军,关翔宇,等.渤海网采浮游植物群集的季节变化[J].*海洋通报*,2016,35(2):121–131.
Yang Yang, Sun Jun, Guan Xiangyu, et al. Seasonal variation of netz-phytoplankton community in Bohai Sea[J]. *Marine Science Bulletin*, 2016, 35(2): 121–131.
- [77] 栾青杉,康元德,王俊.渤海浮游植物群落的长期变化(1959–2015)[J].*渔业科学进展*,2018,39(4):9–18.
Luan Qingshan, Kang Yuande, Wang Jun. Long-term changes in the phytoplankton community in the Bohai Sea (1959–2015)[J]. *Progress in Fishery Sciences*, 2018, 39(4): 9–18.
- [78] 尹翠玲,张秋丰,阚文静,等.天津近岸海域营养盐变化特征及富营养化概况分析[J].*天津科技大学学报*,2015,30(1):56–61.
Yin Cuiling, Zhang Qiufeng, Kan Wenjing, et al. Nutrient variation and eutrophication assessment of Bohai Bay in Tianjin[J]. *Journal of Tianjin University of Science & Technology*, 2015, 30(1): 56–61.
- [79] 刘西汉.渤海湾营养盐与浮游植物群落结构的变化特征及关系分析[D].烟台:中国科学院大学(中国科学院烟台海岸带研究所),2019.
Liu Xihan. The variations of nutrients and phytoplankton assemblages in the Bohai Bay and their correlation analysis[D]. Yantai: University of Chinese Academy of Sciences (Yantai Institute of Coastal Zone Research, Chinese Academy of Sciences), 2019.
- [80] Li Lei, Wang Yujue, Liu Dongyan. Phytoplankton shifts in the Central Bohai Sea over the last 250 years reflect eutrophication and input from the Yellow River[J]. *Ecological Indicators*, 2021, 126: 107676.
- [81] 王亮.东海典型泥质区高分辨沉积记录及其对气候环境变化的响应[D].青岛:中国海洋大学,2014.
Wang Liang. High-resolution sedimentary record in the typical mud areas of East China Sea and its response to climate and environmental changes[D]. Qingdao: Ocean University of China, 2014.
- [82] Pancost R D, Boot C S. The palaeoclimatic utility of terrestrial biomarkers in marine sediments[J]. *Marine Chemistry*, 2004, 92(1/4): 239–261.
- [83] O’Leary M H. Carbon isotopes in photosynthesis[J]. *BioScience*, 1988, 38(5): 328–336.
- [84] Meyers P A. Preservation of elemental and isotopic source identification of sedimentary organic matter[J]. *Chemical Geology*, 1994, 114(3/4): 289–302.
- [85] Andrews J E, Greenaway A M, Dennis P F. Combined carbon isotope and C/N ratios as indicators of source and fate of organic matter in a poorly flushed, tropical estuary: Hunts bay, Kingston Harbour, Jamaica[J]. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 1998, 46(5): 743–756.
- [86] Gao Xuelu, Yang Yuwei, Wang Chuanyuan. Geochemistry of organic carbon and nitrogen in surface sediments of coastal Bohai Bay inferred from their ratios and stable isotopic signatures[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2012, 64(6): 1148–1155.
- [87] Hopmans E C, Weijers J W H, Schefuß E, et al. A novel proxy for terrestrial organic matter in sediments based on branched and isoprenoid tetraether lipids[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2004, 224(1/2): 107–116.
- [88] Goñi M A, Ruttnerberg K C, Eglinton T I. A reassessment of the sources and importance of land-derived organic matter in surface sediments from the Gulf of Mexico[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1998, 62(18): 3055–3075.
- [89] Hu Limin, Guo Zhigang, Shi Xuefa, et al. Temporal trends of aliphatic and polyaromatic hydrocarbons in the Bohai Sea, China: evidence from the sedimentary record[J]. *Organic Geochemistry*, 2011, 42(10): 1181–1193.
- [90] 张凌,陈繁荣,殷克东,等.珠江口及近海表层沉积有机质的特征和来源[J].*热带海洋学报*,2010,29(1):98–103.
Zhang Ling, Chen Fanrong, Yin Kedong, et al. The characteristics and sources of surface sediments in the Pearl River Estuary and its adjacent shelves[J]. *Journal of Tropical Oceanography*, 2010, 29(1): 98–103.
- [91] Wang Yujue, Liu Dongyan, Xiao Wupeng, et al. Coastal eutrophication in China: trend, sources, and ecological effects[J]. *Harmful Algae*, 2021, 107: 102058.
- [92] Wang Yujue, Liu Dongyan, Richard P, et al. A geochemical record of environmental changes in sediments from Sishili Bay, northern Yellow Sea, China: anthropogenic influence on organic matter sources and composition over the last 100 years[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2013, 77(1/2): 227–236.
- [93] Kang Xuming, Song Jinming, Yuan Huamao, et al. The sources and composition of organic matter in sediments of the Jiaozhou Bay: im-

- plications for environmental changes on a centennial time scale[J]. *Acta Oceanologica Sinica*, 2017, 36(11): 68–78.
- [94] 曲宝晓, 宋金明, 袁华茂. 近百年来大亚湾沉积物有机质的沉积记录及对人为活动的响应 [J]. *海洋学报*, 2018, 40(10): 119–130.
- Qu Baoxiao, Song Jinming, Yuan Huamao. Sediment records and responses for anthropogenic activities of organic matter in the Daya Bay during recent one hundred years[J]. *Haiyang Xuebao*, 2018, 40(10): 119–130.
- [95] Wu Weichao, Zhao Liang, Pei Yandong, et al. Variability of tetraether lipids in Yellow River–dominated continental margin during the past eight decades: implications for organic matter sources and river channel shifts[J]. *Organic Geochemistry*, 2013, 60: 33–39.
- [96] Cheng F, Song X, Yu Z, et al. Historical records of eutrophication in Changjiang (Yangtze) River estuary and its adjacent East China Sea[J]. *Biogeosciences Discussions*, 2012, 9: 6261–6291.
- [97] 贾国东, 彭平安, 傅家谟. 珠江口近百年来富营养化加剧的沉积记录 [J]. *第四纪研究*, 2002, 22(2): 158–165.
- Jia Guodong, Peng Pingan, Fu Jiamo. Sedimentary records of accelerated eutrophication for the last 100 years at the Pearl River Estuary[J]. *Quaternary Sciences*, 2002, 22(2): 158–165.

Sedimentary geochemical records and their indications for environmental variations in Bohai Bay

Gou Yimeng¹, Liu Dongyan^{1,2}, Dong Xiaowei³, Tan Yang⁴, Pere Masqué⁵, Xue Chengfeng⁶, Wang Yujue^{1,2}

(1. State Key Laboratory of Estuarine and Coastal Research, East China Normal University, Shanghai 200241, China; 2. Institute of Eco-Chongming, Shanghai 200241, China; 3. Beijing Osees Technology Co., Ltd, Beijing 100083, China; 4. Yantai Institute of Coastal Zone Research, Chinese Academy of Sciences, Yantai 264003, China; 5. Edith Cowan University, Joondalup, WA6027, Australia; 6. Second Institute of Oceanography, MNR, Hangzhou 310012, China)

Abstract: In order to understand the long-term variations in the nutritional environment and the key influencing factors of Bohai Bay, sediment cores from the mouth of the bay (BH15) and the outer area of the bay (BH47) were collected in April and June 2018 separately. The contents of total organic carbon (TOC), total nitrogen (TN), phosphorus (P), biogenic silica (BSi), and stable isotopes of carbon and nitrogen ($\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{15}\text{N}$) were analyzed, and the causes of the changes of the above parameters were discussed in combination with the changes of climate and surrounding human activities. The results showed that the TN content in both sediment cores exhibited an increasing trend since the 1980s, which is consistent with the long-term variations in dissolved inorganic nitrogen (DIN) in the sea water. Sewage discharge, fertilizer application and mariculture are the main sources of nitrogen in the Bohai Bay, among which the input of agricultural fertilizer has decreased since 2007, while the discharge of mariculture and domestic sewage into the sea has shown a continuous upward trend. Inorganic Phosphorus (IP) was the main form of phosphorus in sediments. The IP in BH15 in the bay has shown a decreasing trend since the mid-1990s, while the IP in BH47 from the mouth of the bay has shown a decreasing trend after 1970s and a slow increasing trend since 1990s. All of them show obvious terrigenous input characteristics. The results of TOC/TN ratio, $\delta^{13}\text{C}$ value and $\delta^{13}\text{C}$ two-endmember mixing model indicated that the sediment organic matter in the mouth of Bohai Bay and adjacent sea area was influenced by both terrestrial input and marine autochthonous sources, with marine organic matter being the dominant source, the contribution of marine organic matter has decreased since the 1990s. Compared with the BH47 core from the mouth of the bay, the BH15 core is closer to the coastal area, more significantly affected by terrestrial input, with higher TN content and contribution of terrestrial organic matter. This study shows that in order to effectively manage the water environment of Bohai Bay, it is necessary to strengthen the control of mariculture and domestic sewage discharge into the sea while controlling the use of agricultural fertilizers in the future.

Key words: biogenic elements; isotope tracer; environmental change; sedimentary records of Bohai Bay