

王猛, 王玉珏, 刘栋, 等. 胶州湾水体和表层沉积物营养环境现状及影响因素[J]. 海洋学报, 2022, 44(10): 49–62, doi:10.12284/hyxb2022178
Wang Meng, Wang Yujue, Liu Dong, et al. Nutritional environment and influencing factors of seawater and surface sediments in the Jiaozhou Bay[J]. Haiyang Xuebao, 2022, 44(10): 49–62, doi:10.12284/hyxb2022178

胶州湾水体和表层沉积物营养环境现状及影响因素

王猛¹, 王玉珏^{1*}, 刘栋², 刘东艳¹, 刘珂³, 张海龙³, 肖晓彤³

(1. 华东师范大学 河口海岸学国家重点实验室, 上海 200241; 2. 鲁东大学 滨海生态高等研究院, 山东 烟台 264025; 3. 中国海洋大学 海洋化学理论与工程技术教育部重点实验室, 山东 青岛 266100)

摘要: 为了解胶州湾水体和表层沉积物营养环境状况及其主要影响因素, 于 2019 年 8 月在胶州湾 30 个站位点采集了海水和表层沉积物样品, 并于 2021 年 5 月在胶州湾沿岸采集了 18 个站位点的水样, 对水体溶解无机态营养盐浓度和组成以及表层沉积物中总有机碳、总氮、总磷及生物硅含量和碳、氮稳定同位素 ($\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^{15}\text{N}$) 进行了分析。结果表明, 胶州湾内水体和沿岸水体中溶解无机氮、溶解无机磷和溶解硅酸盐浓度空间分布相近, 高值均位于湾东北部, 主要受到河流输入和沿岸污水排放的影响, 低值主要出现在湾中部和湾口处。结合近 30 年来的历史数据分析发现, 胶州湾夏季营养盐浓度在 1990–2008 年期间呈持续上升的趋势, 政府实施的污染物总量控制措施以及河流径流量下降使得 2006 年以来营养盐浓度呈现下降的趋势, 该变化在空间上主要体现为大沽河氮、磷输入量的减少及其对应的湾西部营养盐高值的消失。胶州湾氮、磷营养盐输入的不平衡使得“磷限制”在 2000 年后逐渐加剧。胶州湾表层沉积物中总有机碳、总氮、总磷含量高值均集中于东北部和东部沿岸, 结合生物硅和水体营养盐含量分析显示, 这主要是河流与排污输入及其带来的高初级生产力造成的, 沉积物生源要素与水体营养盐在空间分布上存在较好的耦合关系。沉积物粒度较粗对有机质保存的不利影响以及湾口较强的水动力作用共同导致了湾西部、中部以及湾口的生源要素含量较低。 $\delta^{13}\text{C}$ 以及二端元混合模型显示, 胶州湾表层沉积物有机质来源总体以海源为主, 平均占比为 64%, 东部沿岸受陆源输入影响较明显。 $\delta^{15}\text{N}$ 的空间分布显示, 胶州湾表层沉积物中氮元素受到了海水养殖与污水排放的共同影响。水体和沉积物营养环境现状共同表明, 对东北部河流和沿岸污水排放的控制是后期胶州湾污染治理的关键。

关键词: 营养盐; 沉积物生源要素; 影响因素; 碳、氮稳定同位素; 胶州湾

中图分类号: P734.4⁺4; P736.4⁺1

文献标志码: A

文章编号: 0253-4193(2022)10-0049-14

1 引言

海湾位于海陆连接地带, 其生态环境同时受人类活动和外海的影响, 相对敏感脆弱。近 100 年来, 人类活动带来的氮、磷过量输入使得富营养化成为全球多个海湾生态系统面临的主要环境问题^[1]。如美国切萨皮克湾在 20 世纪 50–60 年代反复出现严重的水

体低氧、沉水植物群落退化等现象^[2]; 日本东京湾在 20 世纪 80 年代频繁发生甲藻赤潮^[3]; 墨西哥湾北部在 20 世纪 60–80 年代季节性底层水缺氧频发并且缺氧面积持续增加^[4]。富营养化过程伴随的缺氧、有害藻华等现象不仅会影响海湾水质环境, 也会导致养殖生物大量死亡等, 给社会经济造成巨大损失^[5–6]。因此, 了解海湾营养盐和沉积物中生源要素的分布状况

收稿日期: 2022-05-16; 修订日期: 2022-06-20。

基金项目: 国家自然科学基金-山东省联合基金(U1706219)。

作者简介: 王猛(1998—), 男, 江苏省连云港市人, 主要研究方向为海洋生态学。E-mail: wangm0@163.com

* 通信作者: 王玉珏, 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.ecnu.edu.cn

及关键影响因素,对有效进行海湾生态环境管理,促进海湾可持续发展具有重要作用。

胶州湾是我国北方典型的富营养化海湾,受周边工农业和生活污水排放、水产养殖、围填海等人类活动的影响,其水体自 20 世纪 80 年代以来呈现富营养化趋势:营养盐浓度增加、结构发生变化;浮游植物生物量增加,并呈现硅藻向甲藻、大型硅藻向小型硅藻演替的变化^[7-8]。2006 年以来,针对胶州湾的富营养化问题,山东省实施了一系列措施对胶州湾入海营养物质进行了管控,并取得了可见的效果,如胶州湾陆源总溶解氮(Total Dissolved Nitrogen, TDN)输入通量从 2007 年的 19.5×10^3 t 下降至 2015 年的 4.7×10^3 t^[9],这使得胶州湾水体和沉积物营养环境得到改善。对胶州湾近 40 年水体营养盐变化的研究发现,胶州湾溶解无机氮(Dissolved Inorganic Nitrogen, DIN)和溶解无机磷(Dissolved Inorganic Phosphorus, DIP)均在 2008 年前后开始呈现下降趋势,营养盐的结构也经历了 20 世纪 80 年代前的“氮限制”、1990–2000 年的“硅限制”和近 10 年的“磷限制”3 个主要阶段^[10-11]。对沉积物柱状样的研究亦表明,近年来湾中部总有机碳(Total Organic Carbon, TOC)、总氮(Total Nitrogen, TN)含量的增加也有所减缓^[12-13]。

前人结合环境保护政策对胶州湾水体氮、磷营养盐空间分布及时间变化进行了研究^[9-11],但对政策影响下胶州湾水体营养盐和沉积物营养环境空间上的综合响应特征尚不清楚。本研究在对胶州湾水体营养盐空间分布分析的基础上,结合对沿岸河流与海水营养盐的分析、表层沉积物生源要素及碳、氮稳定同位素的分析,对胶州湾营养盐和有机质的空间分布、来源和主要人类活动影响因素进行探讨,并通过对比前人的结果,研究胶州湾环境保护政策的实施效果。本研究将为进一步了解污染物排放管控措施实施下胶州湾水体和沉积物营养环境响应以及污染源的变化提供数据参考和科学支持。

2 材料与方法

2.1 调查区域及样品采集

胶州湾位于南黄湖北部、山东半岛南岸,是个半封闭海湾,平均水深为 7 m,周边入海河流有大沽河、墨水河、李村河、海泊河等。主要人类活动包括工农业生产、港口贸易、底播贝类养殖及居民生活等^[14]。本研究于 2019 年 8 月,对胶州湾 30 个站位的水体和表层沉积物进行了采集(图 1),其中西部 9 个与东北部 3 个水深小于 5 m 的站位只采集一个水层,其余站

位采集表、底层水。每个水层取海水 1 L,使用 GF/F 滤膜过滤后滤液于 -20°C 冷冻保存用于营养盐浓度分析。使用抓斗式采泥器采集表层沉积物,取表层 2 cm 并混匀,装于塑料密封袋中,于 -20°C 冷冻保存。样品采集水层的温度、盐度、水深等参数由 CTD (SBE 25 plus, 美国)现场测定。

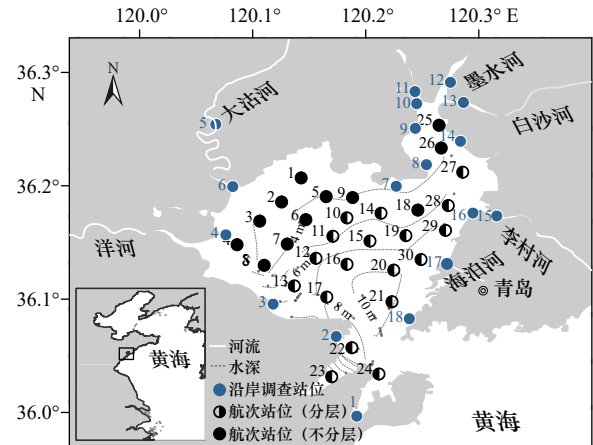


图 1 胶州湾湾内和沿岸水体采样站点分布
Fig. 1 Distribution of sampling stations inside and along the coast of the Jiaozhou Bay

2021 年 5 月,对胶州湾沿岸河流及入海口、港口码头、排污口等 18 个站点进行了水样采集(图 1),每个站点采集水样 1.5 L,使用 GF/F 滤膜过滤后于 -20°C 冷冻保存用于营养盐浓度分析,现场水体温度、盐度由便携式多参数水质仪(Manta+2.0, 美国)测定。

2.2 样品分析

水样解冻后,溶解无机态营养盐浓度使用营养盐连续流动分析仪(Seal Tech, QuAAtro39, 德国)直接测定。其中亚硝酸盐($\text{NO}_2\text{-N}$)浓度用重氮-偶氮法测定,硝酸盐($\text{NO}_3\text{-N}$)浓度采用镉-铜还原后再用重氮-偶氮法测定,铵盐($\text{NH}_4\text{-N}$)浓度采用靛酚蓝法测定。溶解无机氮(DIN)浓度为 $\text{NO}_3\text{-N}$ 、 $\text{NH}_4\text{-N}$ 和 $\text{NO}_2\text{-N}$ 浓度之和。溶解无机磷(DIP)用磷钼蓝法测定,溶解硅酸盐(Dissolved Silicate, DSi)浓度使用硅钼蓝法测定。

表层沉积物冻干后,使用 10% 的 H_2O_2 溶液和浓度为 1 mol/L 的盐酸去除沉积物中的有机质和碳酸盐后,用激光粒度仪(Lightmas Plus, 英国)测定其粒径组成。先将沉积物颗粒按照小于 $4 \mu\text{m}$ 、 $4 \sim 63 \mu\text{m}$ 和大于 $63 \mu\text{m}$ 3 个粒径范围分为黏土、粉砂和砂 3 类并计算其相对比例,然后按照 Folk 沉积物三角分级和命名规则划分沉积物类型^[15]。

使用原位酸洗法测定沉积物中 TOC 含量和 $\delta^{13}\text{C}$

值^[16]。表层沉积物样品冻干、研磨混匀过 120 目标准筛,称取约 100 mg,加入 1 mL 浓度为 1 mol/L 的盐酸充分去除样品中无机碳酸盐,然后用超纯水洗至中性后冻干,用 4 mm×6 mm 的锡杯包样后,使用元素分析-同位素质谱联用仪(Thermo Scientific, Delta plus XP, 德国)测定 TOC 含量和 $\delta^{13}\text{C}$ 值。冻干研磨过筛后的沉积物,直接用锡杯包样,上机测定沉积物 TN 含量和 $\delta^{15}\text{N}$ 值。TOC 和 TN 测定相对标准偏差小于 0.05%,分别以 VPDB 和空气作为 $\delta^{13}\text{C}$ 和 $\delta^{15}\text{N}$ 的参考标准,测定相对标准偏差小于 0.1‰。同位素比率用 δ 符号表示,计算公式如下:

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

式中, R_{sample} 值和 R_{standard} 值分别为样品和标准品的同位素比值($^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ 、 $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$)。

使用 ASPILA 法测定沉积物中总磷(Total Phosphorus, TP)、无机磷(Inorganic Phosphorus, IP)和有机磷(Organic Phosphorus, OP)的含量^[17]。表层沉积物冻干、研磨混匀过 120 目标准筛,称取约 100 mg,加入 20 mL 浓度为 1 mol/L 的盐酸后在室温下振荡提取 24 h,使用磷钼蓝法测定上清液中 IP 含量; TP 测定前用马弗炉将样品灰化(550℃, 2 h),提取和测定方法同 IP; OP 含量为 TP 与 IP 含量的差值。

使用连续提取法测定沉积物中生物硅(BSi)的含量^[18]。测定方法:样品冻干、研磨混匀过 120 目标准筛,称取 150 mg,使用 15 mL 浓度为 1 mol/L 的盐酸和 H_2O_2 (30%) 去除碳酸盐和有机质后,用 40 mL 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 的值。

2.3 数据分析方法和文献数据来源

使用 Surfer16.0 绘制采样站位图、水体营养盐分布图、沉积物生源要素分布图及粒度等值线分布图;使用 SPSS22.0 软件对营养盐浓度进行差异显著性分析,对各参数进行 Pearson 相关性分析。

使用双端元线性混合模型来计算有机质的海源和陆源贡献率^[19],公式如下:

$$f = \frac{\delta^{13}\text{C}_{\text{marine}} - \delta^{13}\text{C}_{\text{sample}}}{\delta^{13}\text{C}_{\text{marine}} - \delta^{13}\text{C}_{\text{terrestrial}}} \times 100\%, \quad (2)$$

$$f' = 1 - f, \quad (3)$$

式中, f 为陆源有机质贡献率; f' 为海源有机质贡献率; $\delta^{13}\text{C}_{\text{marine}}$ 为海源端元值,取海洋浮游植物的 $\delta^{13}\text{C}$ 值 -19.30‰^[20-21]; $\delta^{13}\text{C}_{\text{terrestrial}}$ 为陆源端元值,取大沽河下游溶解有机质的 $\delta^{13}\text{C}$ 值 -25.24‰^[22]; $\delta^{13}\text{C}_{\text{sample}}$ 为样品实测值。

陆(海)源有机质含量为

$$\text{OC}_{\text{T(M)}} = f(f') \times \text{TOC}, \quad (4)$$

式中, OC_{T} 为陆源有机质含量; OC_{M} 为海源有机质含量。

夏季营养盐历史数据来源于青岛市海洋发展局(Qingdao Municipal Marine Development Bureau, QM-DB)^[23]、青岛生态环境监测中心(Qingdao Environmental Monitoring Center, QEMC)^[24]、国家生态科学数据中心(National Ecosystem Science Data Center, NES-DC)^[25]和已发表的论文数据^[11, 26-30]。

胶州湾周边氮、磷肥使用量和工业废水排放量数据来源于青岛市统计局 1990-2021 年统计年鉴^[31],大沽河、墨水河、海泊河与李村河及其附近污水处理厂排污口年 TDN 通量数据来源于文献^[9]。

稳定同位素特征值来源: C_3 植物参考文献^[32-34], C_4 植物参考文献^[32, 35], 浮游植物参考文献^[20, 36], 污水参考文献^[37-38]。

3 结果与讨论

3.1 胶州湾内和沿岸水体营养盐浓度空间分布

对 18 个站位表、底层水体营养盐浓度分析表明,表层营养盐浓度略高于底层,表、底层水体营养盐浓度差异不显著(p 值: $\text{NH}_4\text{-N}=0.233$ 、 $\text{NO}_3\text{-N}=0.129$ 、 $\text{NO}_2\text{-N}=0.207$ 、 $\text{DIP}=0.226$ 、 $\text{DSi}=0.451$, 双尾),因此本文取表、底层浓度平均值来说明胶州湾营养盐浓度的空间分布,结果如图 2 所示。胶州湾 DIN、DIP 和 DSi 浓度空间分布一致,均呈现东北部、西部、湾中心及湾口依次递减的分布特征。DIN 浓度范围为 3.02~53.71 $\mu\text{mol/L}$,均值为 $(13.71 \pm 12.25) \mu\text{mol/L}$,其中 $\text{NO}_3\text{-N}$ 为主要组分,平均占比 63.95%,浓度范围为 2.03~35.61 $\mu\text{mol/L}$,均值为 $(8.57 \pm 7.43) \mu\text{mol/L}$; $\text{NH}_4\text{-N}$ 次之,平均占比为 30.46%,浓度范围为 0.48~20.91 $\mu\text{mol/L}$,均值为 $(4.56 \pm 4.84) \mu\text{mol/L}$; $\text{NO}_2\text{-N}$ 浓度最低,平均占比仅为 5.59%,浓度范围 0.10~2.06 $\mu\text{mol/L}$,均值为 $(0.65 \pm 0.50) \mu\text{mol/L}$ 。空间分布上, $\text{NO}_3\text{-N}$ 和 $\text{NH}_4\text{-N}$ 与 DIN 一致, $\text{NO}_2\text{-N}$ 与 DIN 分布不同, $\text{NO}_2\text{-N}$ 浓度的最高值出现在西部大沽河、洋河口,其次是东北部河口区(图 2)。DIP 浓度范围为 0.05~1.15 $\mu\text{mol/L}$,均值为 $(0.31 \pm 0.30) \mu\text{mol/L}$,空间分布特征与 DIN 相同; DSi 浓度范围为 1.92~22.14 $\mu\text{mol/L}$,均值为 $(6.56 \pm 5.05) \mu\text{mol/L}$,高值分布在湾东北部和湾西部(图 2)。

沿岸水体营养盐浓度的空间分布与湾内营养盐相似,东北部墨水河、李村河及其河口营养盐浓度较高(图 2)。DIN 和 DSi 浓度的最高值均出现在墨水河

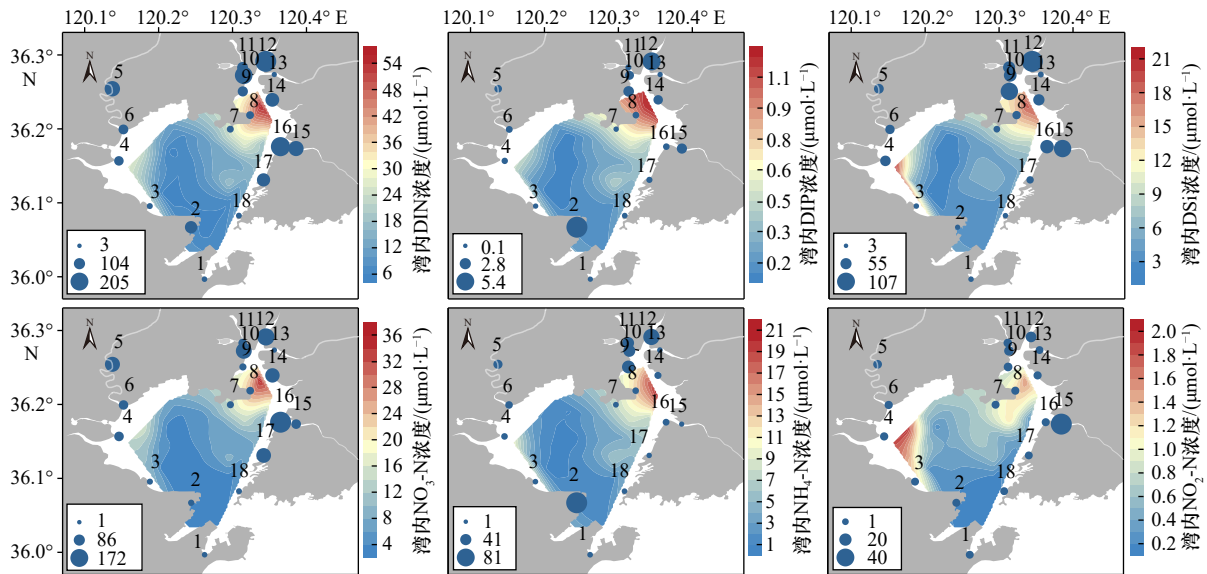


图2 胶州湾湾内及沿岸水体营养盐浓度(蓝色实心圆)的空间分布

Fig. 2 Spatial distribution of nutrient concentrations inside and along the coast (blue solid circles) of the Jiaozhou Bay

河口, 分别为 $205.67 \mu\text{mol/L}$ 和 $107.03 \mu\text{mol/L}$, $\text{NO}_3\text{-N}$ 浓度最高值出现在李村河口, 为 $172.06 \mu\text{mol/L}$ 。虽然 DIP 和 $\text{NH}_4\text{-N}$ 浓度的最高值均出现在西南部 2 号站点, 分别为 $5.36 \mu\text{mol/L}$ 和 $81.93 \mu\text{mol/L}$, 但其余较高值均出现在东北部河流与河口处。

近年来研究表明, 陆源输入是胶州湾 DIN、DIP 的主要输入方式, 占比分别约 59% 和 70%, 地下水和大气沉降分别约占 17%、26% 和 24%、4%, 其中陆源输入以东北部的墨水河和李村河及其入海口附近的污水处理厂排污口为主^[39], 本研究中沿岸水体营养盐高值也多出现在这两个河口处。自 2015 年以来, 墨水河 DIN 输入量约为 511 t/a, 占总河流输入的 57%, 其次为大沽河, 占比约为 30%, 墨水河、李村河等河口附近污水处理厂 DIN 输入量约为 1 231 t/a, 占总排污输入量的 70%; DIP 的河流输入和排污入海通量分别约为 48 t/a 和 36 t/a, 其中河流输入中大沽河占比最高, 约为 60%, 排污则主要集中在湾东北部^[40]。研究数据显示, 胶州湾沿岸河流营养物质排放在干季和湿季具有明显差异, 而污水处理厂排放通量受干湿季影响较小^[40-41], 本研究航次采样时间为 2019 年 8 月, 为胶州湾湿季, 但是资料显示 2019 年青岛市夏季降水量为 120 mm 上下, 仅为 2020 年和 2021 年同期降水量的 1/3^[42], 因此可能是受到 2019 年夏季干旱少雨的影响, 本研究未在大沽河口发现 DIN、DIP 浓度的高值。本研究中沿岸水体 DSi 浓度高值主要出现在东北部和西部河口, 表明胶州湾 DSi 空间分布主要受河流影响, 这与前人研究中胶州湾 DSi 80% 来自河流输入的结果相似^[43]。除了陆源输入影响, 胶州湾东北部

地形较封闭、海水流速较慢, 导致污染物不易扩散, 也是造成东北部营养盐浓度较高的原因之一^[14]。本研究中沿岸水体采样时间为 2021 年 5 月末, 降水量和航次采样期间相当, 因此两次采样期间河流 DIN、DIP 的输入通量可能差异并不大, 这解释了本研究中沿岸水体和湾内水体营养盐浓度空间分布的一致性。

对胶州湾近 30 年来夏季营养盐浓度进行统计对比发现, DIN、DIP、DSi 浓度均呈现先上升后下降的变化趋势(图 3)。其中 DIN、DSi 均在 2007 年达到最大值, 分别为 $63.54 \mu\text{mol/L}$ 和 $30.37 \mu\text{mol/L}$, DIP 在 2008 年达到最大值, 为 $2.25 \mu\text{mol/L}$ 。河流输入和排污是胶州湾营养盐的主要来源, 2000s 末 DIN 和 DIP 浓度下降响应了周边污水排放量与河流径流量的减小。为落实国家“十一五”规划中提出的环境保护目标, 青岛市于 2006 年开始执行“入海污染物总量控制计划”, 加快了污水处理厂的配套管网建设并严格执行入海排污标准, 同时实施“两湖一河”和海河流域治理工程等, 截至 2020 年, 青岛市工业废水排放量由 2011 年的 $1.10 \times 10^8 \text{ t}$ 下降至 $0.57 \times 10^8 \text{ t}$; 氮肥折纯量在 1990–2007 年间变化不大, 2007–2020 年间从 $10.48 \times 10^4 \text{ t}$ 下降到 $3.60 \times 10^4 \text{ t}$; 而磷肥折纯量自 1993 年至今持续下降, 从每年 $4.16 \times 10^4 \text{ t}$ 降至每年 $1.09 \times 10^4 \text{ t}$ (图 3d)。“入海污染物总量控制计划”实施效果显著, “十二五”期间胶州湾周边各河流流域非点源氮、磷负荷年际下降趋势明显^[44], 主要河流与污水处理厂排污口 TDN 年通量下降了约 80%(图 3d)。同时受气候变化造成的降水减少与河流开发利用的影响, 胶州湾周边河流径流量近 20 年来锐减, 如大沽河径流量从 2007 年的

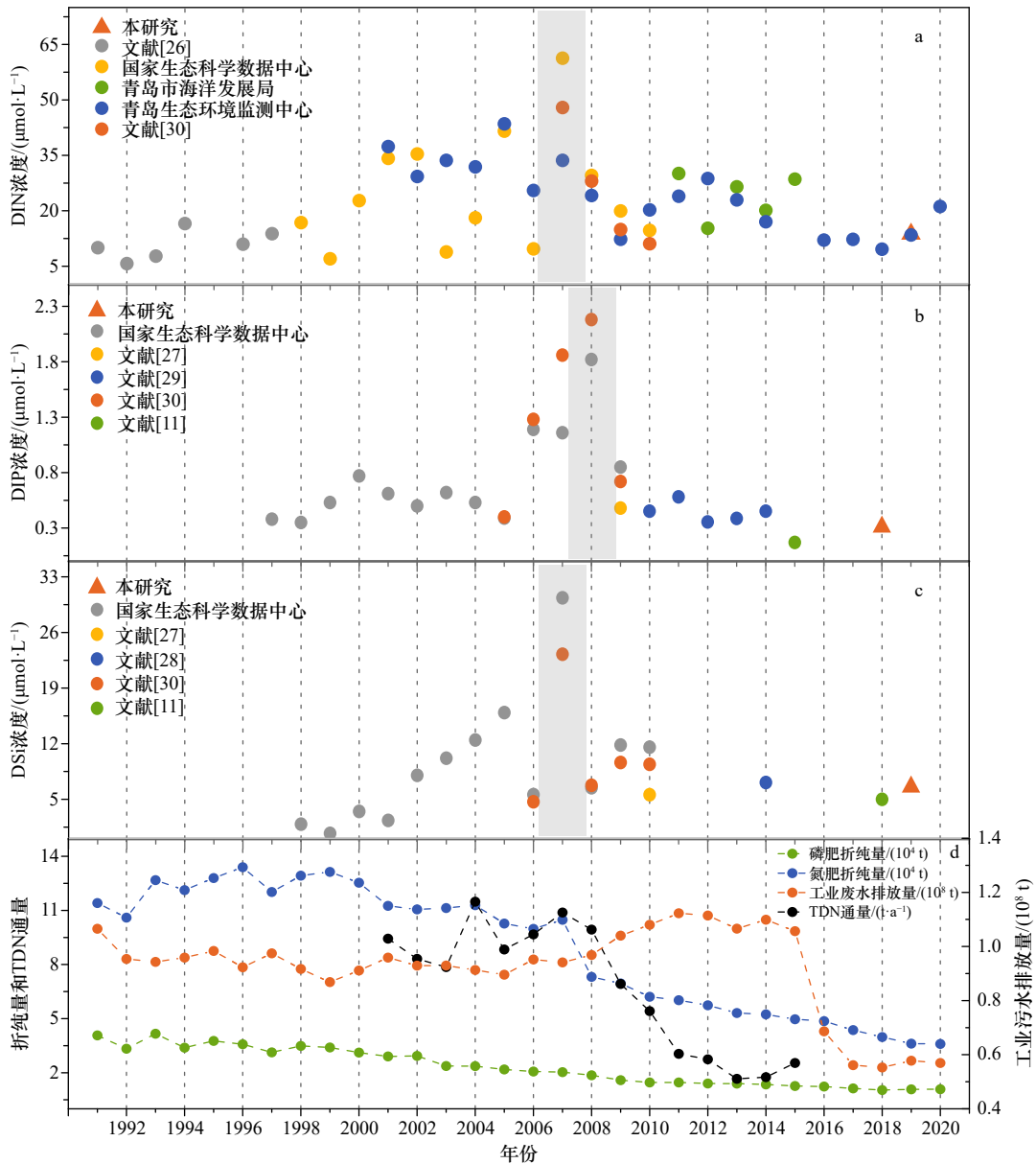


图3 近30年胶州湾夏季营养盐浓度和湾周边化肥施用、污水排放及TDN通量变化

Fig. 3 The change of concentrations of nutrients in the Jiaozhou Bay in summer and fertilizer utilization, wastewater discharge around Jiaozhou Bay and flux of TDN in the past 30 years

$7 \times 10^8 \text{ m}^3$ 降至 2016 年的 $0.8 \times 10^8 \text{ m}^3$, 其余河流如墨水河、李村河等也已基本成为季节性河流^[39], 这也造成河流营养盐输入量随之减小。胶州湾中 DSi 主要来源于河流输入, 因此河流径流量减小同时也是 DSi 浓度近年来出现下降的主要原因。

由于胶州湾周边人类活动的差异, 近 30 年来政策影响下胶州湾营养盐浓度的空间分布也发生了变化。本研究中营养盐浓度的空间分布特征与近年来研究结果相似^[11, 45], 但与 2010 年之前的研究有所不同^[27, 46-47], 差异主要体现在近年来湾西部大沽河口氮、磷营养盐浓度明显降低。虽然西部大沽河是胶州湾周边径流量最大的河流, 但是近 20 年来兴建水坝、污

染物排放控制以及降水的减少导致大沽河污染物输入量显著下降, 如 2006-2015 年间大沽河的氮负荷明显下降, TDN 减少了 70%, 其中 $\text{NH}_4\text{-N}$ 减少了 80%, $\text{NO}_3\text{-N}$ 减少了 60%^[9]。与西部相比, 胶州湾东北部及东部河流治理效果相对有限, 导致胶州湾东北部营养环境改善较西部不明显。对比研究表明, 后期胶州湾营养环境的治理需重点加强对东北部河流和沿岸排污的管控。

3.2 胶州湾夏季营养盐结构空间分布和长时间变化

2019 年夏季胶州湾营养盐 N/P 范围为 27.69~93.22, 均值为 47.76 ± 13.81 ; Si/N 范围为 0.32~0.93, 均值为 0.55 ± 0.18 ; Si/P 范围为 13.2~45.31, 均值为 $25.56 \pm$

8.15。N/P 高值主要出现在西部, 低值主要出现在湾口处和东部沿岸; Si/N 高值出现在湾口处以及西部洋河口, 低值主要出现在东部; Si/P 分布与 N/P 相似, 总体呈西高东低的分布特征(图 4)。基于 Dortch 和 Whitlege^[48] 及 Justić 等^[49] 提出的营养盐潜在限制标

准、Nelson 和 Brzezinski^[50] 提出的绝对限制标准, 对胶州湾的营养盐限制进行判断, 发现 2019 年夏季胶州湾不存在相对或绝对的氮、硅限制, 但 50% 的站点存在相对磷限制, 20% 的站点存在绝对磷限制, 并且磷限制主要出现在湾中西部和湾口(图 4)。

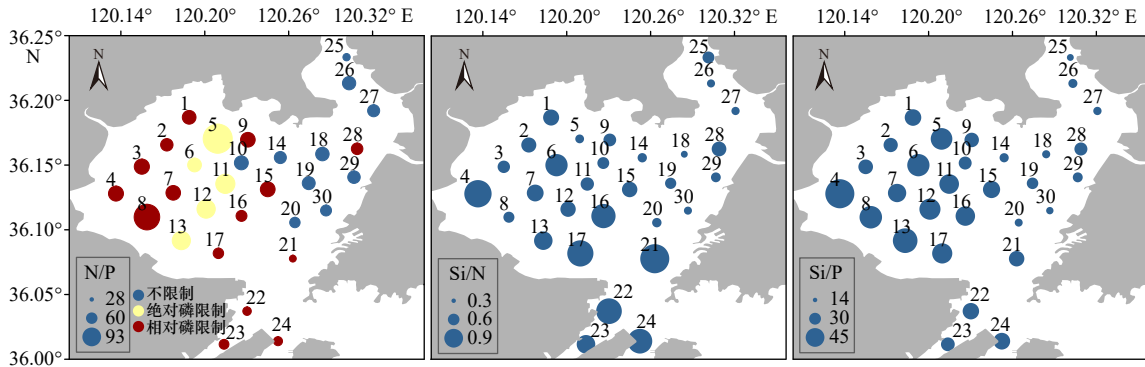


图 4 胶州湾营养盐结构分布及限制

Fig. 4 The structure and limitation of nutrients in the Jiaozhou Bay

对近 20 年胶州湾夏季营养盐比值的分析表明, Si/N 在 1998–2010 年前后呈现上升的变化, 之后基本保持在 0.5 上下; Si/P 和 N/P 变化接近, 都呈现先上升(1998–2005 年), 再下降(2005–2010 年), 之后再次上升(2010–2018 年)的变化趋势(图 5)。夏季营养盐结构的变化表明了胶州湾自 2000 年后磷相对于氮和硅的限制性的增加, 这与以往对胶州湾营养盐年际变化研究中发现的 20 世纪 60 年代“氮限制”为主和 2010 年后主要以“磷限制”为主的变化相吻合^[10–11, 51]。2000 年后“磷限制”加剧的原因可能为 2000 年以来含磷洗涤剂的禁用和磷肥使用量的持续下降, 导致陆源氮、磷营养盐输入失衡, 造成了胶州湾 DIP 相对于 DIN 的下降幅度更大(图 3d)。

3.3 胶州湾表层沉积物生源要素分布及其影响因素

胶州湾周边河流输入和排污在影响水体营养环境的同时还调控着胶州湾沉积物的营养环境。陆源营养物质输入对沉积物生源要素的影响不仅体现在颗粒态有机质的直接沉降, 还体现在水体营养盐增加造成海源有机质生产量的提高^[52]。除了来源, 沉积物粒度也会对有机质的含量产生影响, 通常细颗粒沉积物对有机质具有更好地保存能力^[53]。基于 Folk 沉积物三角分级和命名规则^[15] 和胶州湾表层沉积物的粒度结果可将其分为泥、砂质泥、粉砂、砂质粉砂、粉砂质砂 5 种类型。其中砂质粉砂和砂质泥占比最大, 占比均为 33.3%, 广泛分布在湾中部和东部; 其次为泥, 占比 16.7%, 分布在湾北部和东部; 粉砂质砂占比

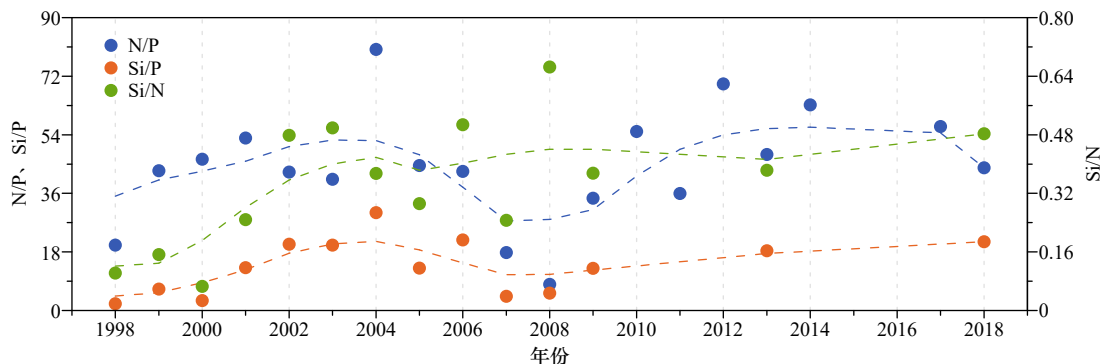


图 5 胶州湾夏季营养盐比值变化

Fig. 5 The changes of nutrients ratio in the Jiaozhou Bay in summer

趋势线为 5 年移动平均趋势线

The trend lines are the 5-year moving average trend lines

10%, 主要分布在大沽河口和湾口; 粉砂占比最小, 为 6.7%, 主要分布在湾北部(图 6)。

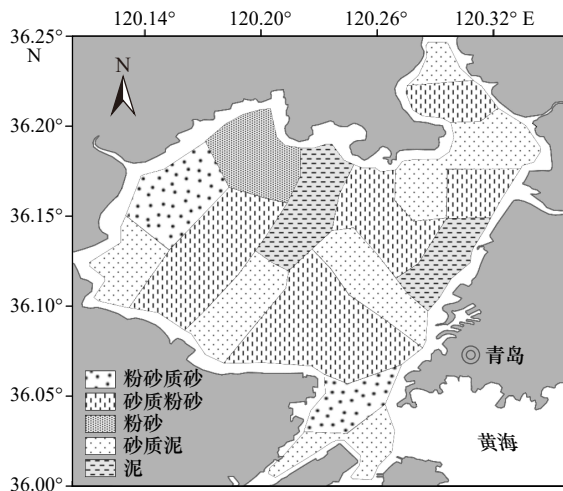


图 6 胶州湾沉积物粒度分类

Fig. 6 Classification of sediment grain size in the Jiaozhou Bay

本研究胶州湾表层沉积物中 TOC 含量范围为 0.06%~0.82%, 均值为 $(0.42\pm 0.17)\%$; TN 含量范围为 0.010%~0.097%, 均值为 $(0.063\pm 0.019)\%$; BSi 含量范围为 0.40%~0.79%, 均值为 $(0.66\pm 0.09)\%$, TOC 和 TN 含量高值多出现在东北部与东部沿岸, 低值多出现在西部大沽河口、湾口和湾中心, 同时 TN 含量在湾北部也较高, BSi 总体呈现自东向西递减的分布趋势(图 7)。TOC、TN 含量高值区的空间分布指示了

东部河流与排污的陆源输入影响, TN 在湾北部含量也较高, 可能是由于沿岸海水养殖废排水中富含高蛋白的残饵和代谢物颗粒所致^[54]。由于硅藻在胶州湾浮游植物群落中占有绝对优势^[8, 45, 55], 故表层沉积物中 BSi 的含量可以在一定程度上反映胶州湾初级生产力的分布情况。考虑到夏季是胶州湾陆源营养物质输入和浮游植物生长的旺季^[39, 45], 因此夏季海洋自生有机质应该是胶州湾表层沉积物中有机质的重要组成部分。对沉积物中生源要素和水质营养盐进行相关性分析, 结果显示 TOC 与 DIN、DIP、DSi 均呈显著正相关, BSi、TOC、TN 两两呈显著正相关(表 1), 表明沉积物中碳和氮具有高度同源性的同时, 东部沿岸河流与排污口带来的高营养盐造成东部初级生产力整体较高, 海源有机质对沉积物有机质具有重要贡献, 体现了上层水体对沉积物营养环境的影响。湾西部、中部和湾口 TOC、TN 的相对低值一方面与有机质的陆源输入较东部低有关, 另一方面受沉积环境的影响。对生源要素和沉积物粒度进行相关性分析显示, TOC、TN、BSi 均与黏土和粉砂占比呈显著正相关, 与砂占比或中值粒径呈显著负相关(表 1), 这表明湾西部大沽河口、湾中部与湾口较粗的沉积物颗粒影响了 TOC、TN、BSi 的保存。此外, 湾口处海水与外界交换较强亦是湾中部和湾口 TOC、TN 含量较低的一个重要原因^[14]。

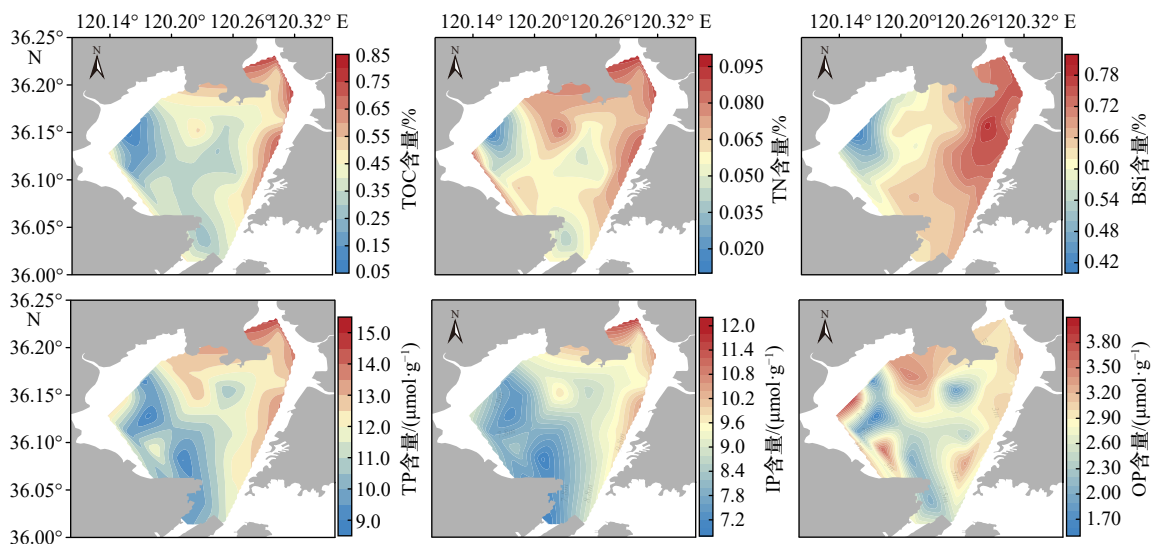


图 7 胶州湾表层沉积物生源要素的分布

Fig. 7 Distribution of biogenic elements of surface sediments in the Jiaozhou Bay

表层沉积物中 TP 含量一定程度上可以反映上层水体的营养状况^[56], 本研究中 TP 含量范围为 8.74~15.0 $\mu\text{mol/g}$, 均值为 $(11.60\pm 1.56)\mu\text{mol/g}$, IP 含量范围

为 6.90~12.0 $\mu\text{mol/g}$, 均值为 $(8.74\pm 1.26)\mu\text{mol/g}$, OP 含量范围为 1.54~4.19 $\mu\text{mol/g}$, 均值为 $(2.81\pm 0.65)\mu\text{mol/g}$, IP 是沉积物中 TP 的主要存在形式, 平均占比为

表 1 相关性分析结果
Table 1 Correlation analysis results

	TOC	TN	TP	IP	OP	BSi	C/N	$\delta^{13}\text{C}$	$\delta^{15}\text{N}$	OC_M	DIN	DIP	DSi
TOC	1	0.934 1**	0.741 6**	0.785 8**	0.409 1*	0.693 7**	0.826 0**	-0.632 0**	0.116 4	0.923 1**	0.446 2*	0.559 1**	0.405 5*
TN		1	0.672 2**	0.701 0**	0.390 7*	0.634 2**	0.596 3**	-0.474 5**	0.306 6	0.964 3**	0.318 2	0.396 6*	0.335 9
TP			1	0.934 2**	0.774 2**	0.442 8*	0.658 5**	-0.262 0	0.291 2	0.722 0**	0.505 4**	0.564 3**	0.450 2*
IP				1	0.497 4**	0.556 8**	0.669 9**	-0.413 0*	0.276 0	0.708 2**	0.562 1**	0.655 8**	0.463 4**
OP					1	0.089 9	0.412 7	0.094 8	0.217 6	0.498 8	0.230 3	0.207 4	0.271 1
BSi						1	0.660 7**	-0.756 3**	-0.192 7	0.575 4**	0.305 5	0.398 0*	0.137 7
C/N							1	-0.734 7**	-0.263 9	0.694 4**	0.431 1*	0.560 5**	0.323 4
$\delta^{13}\text{C}$								1	0.495 6**	-0.345 2	-0.147 7	-0.311 4	-0.012 2
$\delta^{15}\text{N}$									1	0.327 8	0.332 4	0.255 6	0.381 2*
OC_M										1	0.379 5*	0.435 8*	0.412 5*
DIN											1	0.958 9**	0.884 3**
DIP												1	0.847 8**
DSi													1
黏土占比	0.579 3**	0.731 7**	0.384 5*	0.368 5	0.281 4	0.601 9**							
粉砂占比	0.422 3*	0.592 9**	0.250 0	0.248 9	0.166 4	0.461 4*							
砂占比	-0.489 4**	-0.656 7**	-0.305 2	-0.298 6	-0.212 6	-0.523 2**							
中值粒径	-0.409 5*	-0.512 6**	-0.310 2	-0.280 7	-0.256 0	-0.355 9							

注: *代表0.05显著水平(双尾); **代表0.01显著水平(双尾)。

(75.42±0.06)%, 因此 IP 的分布决定了 TP 的空间分布特征。TP、IP 含量高值主要出现在湾东北部与东部沿岸, 低值出现在西部大沽河口和湾口, OP 的分布与 TP、IP 略有不同, 高值呈斑块状分布在沿岸(图 7)。TP、IP 空间分布特征与 TOC、TN 以及水体营养盐相似, 相关性分析显示, TP、IP、OP 与 TOC、TN 含量均呈显著正相关(表 1), 同时前人研究也显示胶州湾表层沉积物中 IP 是主要的磷形态, 来自陆源输入的碎屑态磷(Det-P)和海洋自生的钙结合态磷(Ca-P)是 IP 的主要成分^[57-59], 这表明磷元素的含量和空间分布影响因素与 TOC、TN 相同, 为湾东部河流输入与污水排放及二者共同造成的高初级生产力。此外, 湾西部 OP 含量较高则可能与大沽河、洋河输入的农业废水有关^[44]。沉积物中磷的重释放是胶州湾水体中 DIP 的重要来源, 并且在湾东部表现得更明显^[59], 本研究相关性分析结果显示, TP、IP 和上层水体 DIP 呈显著正相关(表 1), 体现了水体和沉积物营养环境的相互耦合。与沉积物粒度的相关性分析显示, 仅 TP 与黏土占比呈显著正相关, 其余相关性不显著, 表明沉积物中磷元素含量受粒度影响相对较小, 主要受到上层

水体的影响。

3.4 胶州湾表层沉积物有机质来源分析

海湾沉积物有机质的来源通常表现出强烈的陆源和海源混合的特征^[60], $\delta^{13}\text{C}$ 作为一种可靠的地球化学指标已被广泛应用于指示有机质来源, $\delta^{15}\text{N}$ 、C/N 受沉积物早期成岩作用等影响而不稳定, 可作为有机质溯源的辅助指标^[32]。本研究 $\delta^{13}\text{C}$ 值范围为 -22.68‰ ~ -20.85‰, 均值为 -21.60‰; $\delta^{15}\text{N}$ 值范围为 4.21‰ ~ 7.18‰, 均值为 5.91‰; C/N 范围为 4.58 ~ 10.34, 均值为 7.54。根据胶州湾周边河流输入和污水排放等有机质来源, 选取 C_3 植物、 C_4 植物、污水和海洋浮游植物作为胶州湾有机质的 4 个潜在来源^[13, 21, 61]。注意到胶州湾受 C_4 植物的影响主要体现在西部洋河口互花米草入侵, Liu 等^[61] 的研究显示, 互花米草碎屑对沉积物有机质的影响仅限于西部河口沿岸区域, 同时结合本研究中 C/N、 $\delta^{13}\text{C}$ 值和 $\delta^{15}\text{N}$ 值的分布(图 8), 排除 C_4 植物作为胶州湾沉积物有机质的来源。

本研究中胶州湾表层沉积物 $\delta^{13}\text{C}$ 均值为 -21.60‰, 总体呈自西向东递减的趋势(图 9), 表明沉积物有机质来源主要以海源浮游植物为主, 并且东部受到陆源

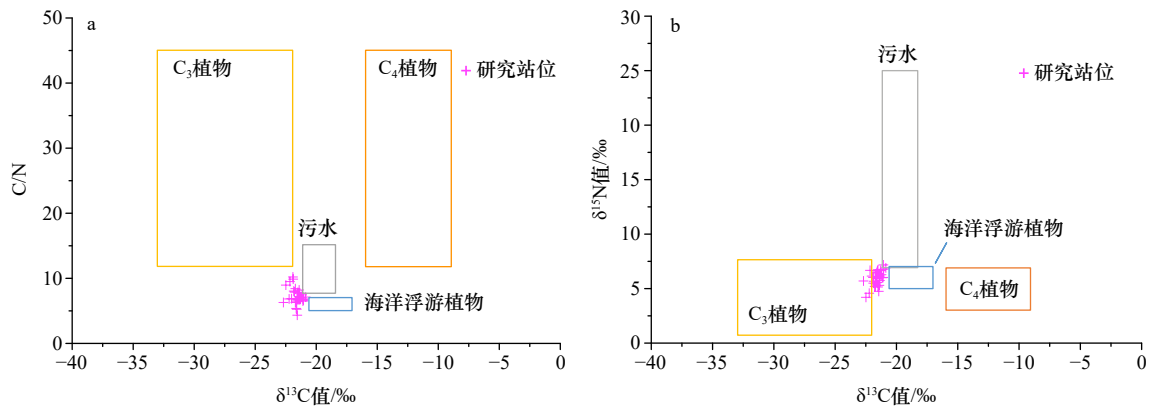
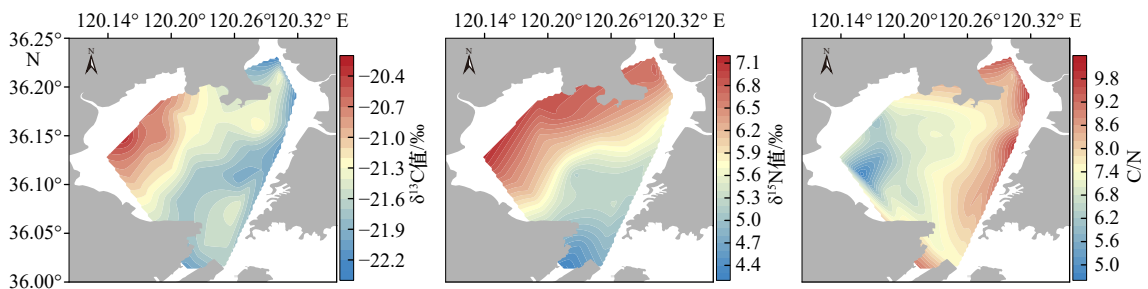
图8 样品和有机质来源 $\delta^{13}\text{C}$ 值、C/N、 $\delta^{15}\text{N}$ 值分布Fig. 8 Distributions of $\delta^{13}\text{C}$, C/N and $\delta^{15}\text{N}$ values of samples and organic matter sources

图9 胶州湾表层沉积物中碳氮稳定同位素及C/N的分布

Fig. 9 Distribution of stable carbon and nitrogen isotopes and C/N in the surface sediments of the Jiaozhou Bay

有机质输入影响更明显而西部受到海源有机质输入影响更明显。需要指出,湾西部 $\delta^{13}\text{C}$ 值偏正还有可能是受海水养殖活动的影响。研究显示,西部海水养殖塘水体溶解有机质 $\delta^{13}\text{C}$ 值约为 -19.98‰ ^[22],同时 Liu 等^[61]在大沽河口沉积物中测得 $\delta^{13}\text{C}$ 值约为 -19.7‰ ,这说明海水养殖活动可能造成了该区域 $\delta^{13}\text{C}$ 值偏正。本研究有机质 C/N 呈自东向西递减的分布趋势, C/N 大于 10 的站位主要分布在东北部及东部沿岸(图9),这表明胶州湾东部沿岸沉积物有机质受到陆源输入影响较西部大,这与根据 $\delta^{13}\text{C}$ 值得出的结论一致。

二端元混合模型结果显示,胶州湾表层沉积物中有机质来源主要以海源为主,贡献比例范围为 48%~84%,均值为 64%, OC_M 范围为 0.05%~0.43%,均值为 0.26%;陆源贡献比例范围为 16%~52%,均值为 36%, OC_T 范围为 0.01%~0.42%,均值为 0.16%。空间分布如图 10 所示, OC_T 高值主要出现在东部沿岸, OC_M 在湾东部整体较高,相关性分析显示 BSi 和 OC_M 显著正相关(表 1),进一步验证了由 BSi 分析得到的胶州湾东部初级生产力较高的结果。

$\delta^{15}\text{N}$ 均值为 5.91‰,与海洋浮游植物特征值接近。 $\delta^{15}\text{N}$ 高值主要出现在湾西部、北部沿岸,并呈向湾口递减的趋势(图9),这可能是海水养殖活动与污

水排放共同造成的。自大沽河口向东至红岛,是胶州湾主要的海参、贝类养殖区,研究显示海水养殖活动产生的废水 $\delta^{15}\text{N}$ 值较高,约为 11‰^[62],同时 Ke 等^[54]的研究显示,胶州湾养殖区海水悬浮颗粒物 $\delta^{15}\text{N}$ 值为 7‰~8‰,因此海水养殖活动可能是造成西部与北部沿岸 $\delta^{15}\text{N}$ 值较高的主要原因。此外,通常城市污水中有机质的 $\delta^{15}\text{N}$ 值为 10‰^[54]~25‰^[37-38],因此污水排放可能是胶州湾东北部沉积物有机质 $\delta^{15}\text{N}$ 较高的主要原因。

4 结论

(1) 胶州湾东北部与东部的河流输入和污水排放构成了海湾营养盐来源的主体。环保政策作用下西部大沽河口的营养环境相对于湾东北部在 2010 年后改善更明显。氮磷营养盐的增减不同步造成 2000 年以来胶州湾营养盐“磷限制”加剧,并且“磷限制”主要集中于湾中部和西部区域。

(2) 胶州湾表层沉积物生源要素高值均集中于东北部和东部沿岸,主要受河流与排污口的陆源输入及其带来的高初级生产力的影响。西部沉积物较粗的颗粒和湾口较强的水交换是导致湾西部、中部以及湾口的生源要素含量较低的主要原因。 $\delta^{13}\text{C}$ 值以及

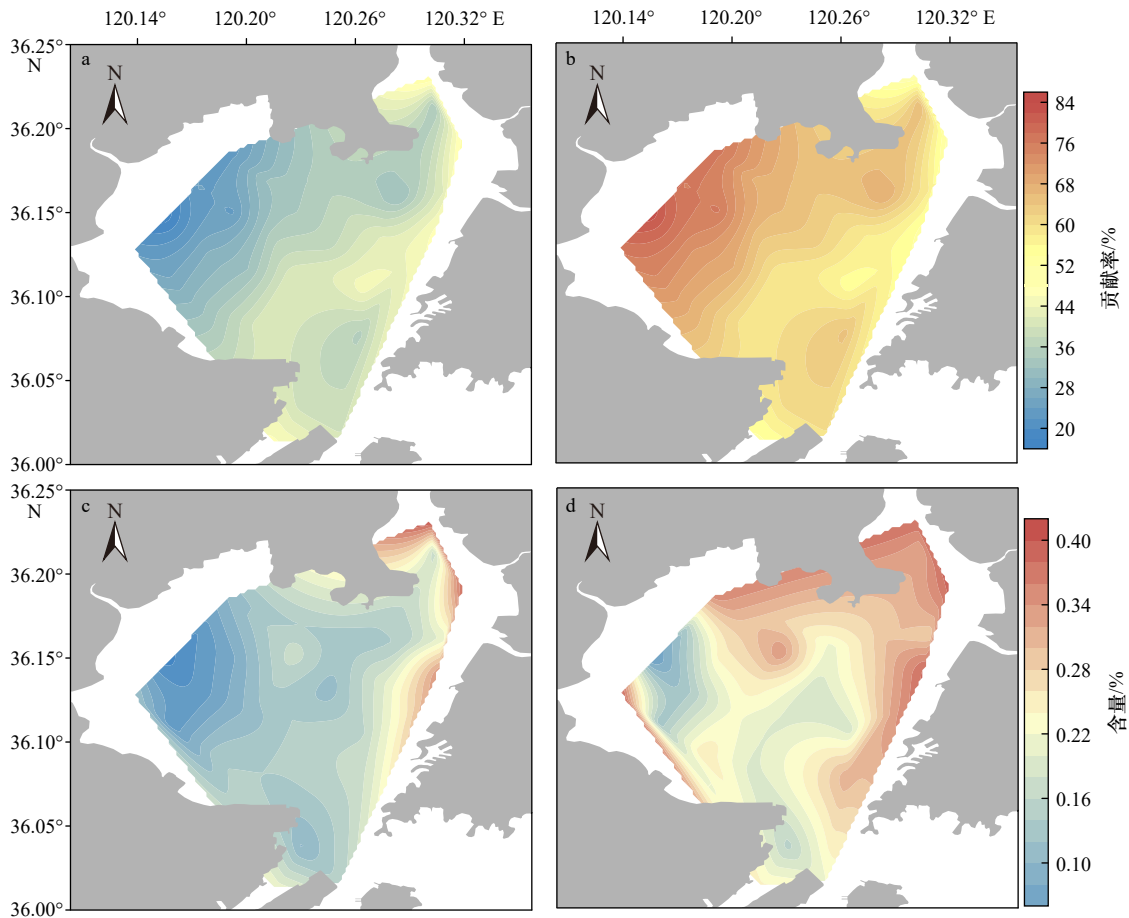


图 10 陆源有机质贡献率(a)、海源有机质贡献率(b)、陆源有机质含量(c)、海源有机质含量(d)空间分布
Fig. 10 Spatial distribution of contribution of terrestrial (a) and marine (b) organic matter and content of terrestrial (c) and marine (d) organic matter

二端元混合模型显示表层沉积物有机质来源总体以海源为主,东部沿岸受陆源输入影响较明显。 $\delta^{15}\text{N}$ 值的空间分布显示了表层沉积物中氮元素受到了海水养殖与污水排放的共同影响。

(3) 水体营养盐和表层沉积物生源要素的空间分布存在较好的耦合关系,综合胶州湾水体和沉积物营养环境分析表明,对东北部河流和沿岸污水排放的控制是后期胶州湾污染治理的关键。

参考文献:

- [1] Howarth R W, Anderson D B, Cloern J E, et al. Nutrient pollution of coastal rivers, bays, and seas[R]. Washington: Ecology Society of America, 2020: 1–16.
- [2] Kemp W M, Boynton W R, Adolf J E, et al. Eutrophication of Chesapeake Bay: historical trends and ecological interactions[J]. *Marine Ecology Progress Series*, 2005, 303: 1–29.
- [3] Matsuoka K. Eutrophication process recorded in dinoflagellate cyst assemblages—a case of Yokohama Port, Tokyo Bay, Japan[J]. *Science of the Total Environment*, 1999, 231(1): 17–35.
- [4] Rabalais N N, Turner R E, Gupta B K S, et al. Sediments tell the history of eutrophication and hypoxia in the northern Gulf of Mexico[J]. *Ecological Applications*, 2007, 17(S5): S129–S143.
- [5] Glibert P M. Eutrophication, harmful algae and biodiversity—challenging paradigms in a world of complex nutrient changes[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2017, 124(2): 591–606.
- [6] Boesch D F. Barriers and bridges in abating coastal eutrophication[J]. *Frontiers in Marine Science*, 2019, 6: 123.
- [7] Liu Dongyan, Sun Jun, Zhang Jing, et al. Response of the diatom flora in Jiaozhou Bay, China to environmental changes during the last century[J]. *Marine Micropaleontology*, 2008, 66(3/4): 279–290.
- [8] 孙晓霞, 孙松, 吴玉霖, 等. 胶州湾网采浮游植物群落结构的长期变化[J]. *海洋与湖沼*, 2011, 42(5): 639–646.
Sun Xiaoxia, Sun Song, Wu Yulin, et al. Long-term changes of phytoplankton community structure in the Jiaozhou Bay[J]. *Oceanologia et Limnologia Sinica*, 2011, 42(5): 639–646.

- [9] Li Keqiang, He Jian, Li Junlong, et al. Linking water quality with the total pollutant load control management for nitrogen in Jiaozhou Bay, China[J]. *Ecological Indicators*, 2018, 85: 57–66.
- [10] 孙晓霞, 孙松, 赵增霞, 等. 胶州湾营养盐浓度与结构的长期变化[J]. *海洋与湖沼*, 2011, 42(5): 662–669.
Sun Xiaoxia, Sun Song, Zhao Zengxia, et al. Long-term changes in nutrient concentration and structure in the Jiaozhou Bay[J]. *Oceanologia et Limnologia Sinica*, 2011, 42(5): 662–669.
- [11] 徐菡悦, 王保栋, 辛明, 等. 胶州湾营养盐的长期变化及其生态效应[J]. *海洋科学进展*, 2020, 38(2): 276–286.
Xu Hanyue, Wang Baodong, Xin Ming, et al. Long-term changes of nutrients and their ecological effects in the Jiaozhou Bay[J]. *Advances in Marine Science*, 2020, 38(2): 276–286.
- [12] Kang Xuming, Song Jinming, Yuan Huamao, et al. The sources and composition of organic matter in sediments of the Jiaozhou Bay: implications for environmental changes on a centennial time scale[J]. *Acta Oceanologica Sinica*, 2017, 36(11): 68–78.
- [13] Wang Yueqi, Song Jinming, Duan Liqin, et al. Historical reconstructions of sedimentary organic matter sources and phytoplankton evolution in the Jiaozhou Bay based on sterols and carbon isotope[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2021, 165: 112109.
- [14] Yuan Yuan, Song Dehai, Wu Wen, et al. The impact of anthropogenic activities on marine environment in Jiaozhou Bay, Qingdao, China: a review and a case study[J]. *Regional Studies in Marine Science*, 2016, 8: 287–296.
- [15] Folk R L, Andrews P B, Lewis D W. Detrital sedimentary rock classification and nomenclature for use in New Zealand[J]. *New Zealand Journal of Geology and Geophysics*, 1970, 13(4): 937–968.
- [16] 彭亚君, 王玉珏, 刘东艳, 等. 酸化过程对海洋沉积物中有机碳同位素分析的影响[J]. *海洋学报*, 2015, 37(12): 85–92.
Peng Yajun, Wang Yujue, Liu Dongyan, et al. Acid treatment effects on the carbon stable isotope values of marine sediments[J]. *Haiyang Xuebao*, 2015, 37(12): 85–92.
- [17] 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]. *The Analyst*, 1976, 101(1200): 187–197.
- [18] DeMaster D J. The supply and accumulation of silica in the marine environment[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1981, 45(10): 1715–1732.
- [19] Shultz D J, Calder J A. Organic carbon $^{13}C/^{12}C$ variations in estuarine sediments[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1976, 40(4): 381–385.
- [20] Wan Yi, Hu Jianying, An Lihui, et al. Determination of trophic relationships within a Bohai Bay food web using stable $\delta^{15}N$ and $\delta^{13}C$ analysis[J]. *Chinese Science Bulletin*, 2005, 50(10): 1021–1025.
- [21] Yang Liyang, Wu Ying, Zhang Jing, et al. Burial of terrestrial and marine organic carbon in Jiaozhou Bay: different responses to urbanization[J]. *Regional Environmental Change*, 2011, 11(3): 707–714.
- [22] Yu Xue, Zhang Junlong, Kong Fanlong, et al. Identification of source apportionment and its spatial variability of dissolved organic matter in Dagu River-Jiaozhou Bay Estuary based on the isotope and fluorescence spectroscopy analysis[J]. *Ecological Indicators*, 2019, 102: 528–537.
- [23] 青岛市海洋发展局. 2011–2015青岛市海洋环境质量公报[EB/OL]. [2021–12–01]. <http://ocean.qingdao.gov.cn/sitesearch/index.html?siteid=39&keyword=%E5%85%AC%E6%8A%A5>
Qingdao Municipal Marine Development Bureau. 2011–2015 Marine Environmental Quality Bulletin of Qingdao [EB/OL]. [2021–12–01]. <http://ocean.qingdao.gov.cn/sitesearch/index.html?siteid=39&keyword=%E5%85%AC%E6%8A%A5>
- [24] 青岛市生态环境局, 青岛生态环境监测中心. 2001–2020青岛市环境状况公报[EB/OL]. [2021–12–01]. <http://mbee.qingdao.gov.cn:8082/m2/ZWGKNew/TreeModulList.aspx?m=35>
Qingdao Municipal Bureau of Ecology and Environment, Qingdao Environmental Monitoring Center. 2001–2020 Environmental Status Bulletin of Qingdao[EB/OL]. [2021–12–01]. <http://mbee.qingdao.gov.cn:8082/m2/ZWGKNew/TreeModulList.aspx?m=35>
- [25] 赵永芳, 赵增霞, 孙晓霞. 1997–2010年胶州湾水体营养盐结构及浮游植物生长限制因子数据集[J]. *中国科学数据*, 2020, 5(1): 27–36.
Zhao Yongfang, Zhao Zengxia, Sun Xiaoxia. A dataset of nutrient structure and limiting factors of phytoplankton growth in Jiaozhou Bay from 1997 to 2010[J]. *China Scientific Data*, 2020, 5(1): 27–36.
- [26] Shen Zhiliang. Historical changes in nutrient structure and its influences on phytoplankton composition in Jiaozhou Bay[J]. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 2001, 52(2): 211–224.
- [27] 王玉珏, 刘哲, 张永, 等. 2010–2011年胶州湾叶绿素 a 与环境因子的时空变化特征[J]. *海洋学报*, 2015, 37(4): 103–116.
Wang Yujue, Liu Zhe, Zhang Yong, et al. Temporal and spatial variations of chlorophyll a and environmental factors in Jiaozhou Bay in 2010–2011[J]. *Haiyang Xuebao*, 2015, 37(4): 103–116.
- [28] 高磊, 曹婧, 张蒙蒙, 等. 2014年胶州湾营养盐结构特征变化及富营养化评价[J]. *海洋技术学报*, 2016, 35(4): 66–73.
Gao Lei, Cao Jing, Zhang Mengmeng, et al. Assessment on the change of nutrient structure and eutrophication in the Jiaozhou Bay in 2014[J]. *Journal of Ocean Technology*, 2016, 35(4): 66–73.
- [29] 汪进生, 张晓红, 王晓彤. 十二五胶州湾海水水质状况分析评价[J]. *科学技术创新*, 2019(23): 9–10.
Wang Jinsheng, Zhang Xiaohong, Wang Xiaotong. Analysis and evaluation of seawater quality in Jiaozhou Bay during the 12th Five-Year Plan period[J]. *Scientific and Technological Innovation*, 2019(23): 9–10.

- [30] 赵增霞, 孙晓霞, 赵永芳, 等. 2006–2010年胶州湾水文和化学环境因子监测数据集[J]. 中国科学数据, 2020, 5(2): 79–86.
Zhao Zengxia, Sun Xiaoxia, Zhao Yongfang, et al. A dataset of monitoring hydrological and chemical environmental factors in the Jiaozhou Bay during 2006–2010[J]. China Scientific Data, 2020, 5(2): 79–86.
- [31] 青岛市统计局. 1990–2021青岛统计年鉴[EB/OL]. [2021–12–01]. http://qdtj.qingdao.gov.cn/tongjisj/tjsj_tjnj/
Qingdao Municipal Statistics Bureau. 1990–2021 Qingdao Statistical Yearbook[EB/OL]. [2021–12–01]. http://qdtj.qingdao.gov.cn/tongjisj/tjsj_tjnj/
- [32] Meyers P A. Organic geochemical proxies of paleoceanographic, paleolimnologic, and paleoclimatic processes[J]. Organic Geochemistry, 1997, 27(5/6): 213–250.
- [33] Goñi M A, Teixeira M J, Perkey D W. Sources and distribution of organic matter in a river-dominated estuary (Winyah Bay, SC, USA)[J]. Estuarine, Coastal and Shelf Science, 2003, 57(5/6): 1023–1048.
- [34] Rao Zhiguo, Guo Wenkang, Cao Jiantao, et al. Relationship between the stable carbon isotopic composition of modern plants and surface soils and climate: a global review[J]. Earth-Science Reviews, 2017, 165: 110–119.
- [35] Pancost R D, Boot C S. The palaeoclimatic utility of terrestrial biomarkers in marine sediments[J]. Marine Chemistry, 2004, 92(1/4): 239–261.
- [36] 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.
- [37] McClelland J W, Valiela I, Michener R H. Nitrogen-stable isotope signatures in estuarine food webs: a record of increasing urbanization in coastal watersheds[J]. Limnology and Oceanography, 1997, 42(5): 930–937.
- [38] 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.
- [39] 宋金明, 袁华茂, 李学刚, 等. 胶州湾的生态环境演变与营养盐变化的关系[J]. 海洋科学, 2020, 44(8): 106–117.
Song Jinming, Yuan Huamao, Li Xuegang, et al. Ecological environment evolution and nutrient variations in Jiaozhou Bay[J]. Marine Sciences, 2020, 44(8): 106–117.
- [40] 宋金明, 袁华茂, 吴云超, 等. 营养物质输入通量及海湾环境演变过程[M]//黄小平, 黄良民, 宋金明, 等. 营养物质对海湾生态环境影响的过程与机理. 北京: 科学出版社, 2019: 1–159.
Song Jinming, Yuan Huamao, Wu Yunchao, et al. Nutrients influx and environmental evolution process of the bays[M]//Huang Xiaoping, Huang Liangmin, Song Jinming, et al. Process and Mechanism of Nutrient Effects on Gulf Ecological Environment. Beijing: Science Press, 2019: 1–159.
- [41] Lu Dongliang, Yang Nannan, Liang Shengkang, et al. Comparison of land-based sources with ambient estuarine concentrations of total dissolved nitrogen in Jiaozhou Bay (China)[J]. Estuarine, Coastal and Shelf Science, 2016, 180: 82–90.
- [42] 青岛市气象局. 2019年夏季青岛市生态质量气象评价[EB/OL]. [2021–12–01]. <http://www.qingdao.gov.cn/n172/n24624151/n24632715/n24638046/n24638060/190920143831304534.html>.
Qingdao Municipal Meteorological Bureau. 2019 Meteorological evaluation of ecological quality in Qingdao[EB/OL]. [2021–12–01]. <http://www.qingdao.gov.cn/n172/n24624151/n24632715/n24638046/n24638060/190920143831304534.html>.
- [43] Liu Sumei, Ye Xiwen, Zhang Jing, et al. The silicon balance in Jiaozhou Bay, North China[J]. Journal of Marine Systems, 2008, 74(1/2): 639–648.
- [44] 王有霄, 钟萍丽, 于格, 等. 胶州湾氮、磷非点源污染负荷估算及时空分析[J]. 中国海洋大学学报(自然科学版), 2019, 49(2): 85–97.
Wang Youxiao, Zhong Pingli, Yu Ge, et al. Estimation of N, P non-point source pollution loads and analysis of spatial and temporal characteristics in the Jiaozhou Bay[J]. Periodical of Ocean University of China, 2019, 49(2): 85–97.
- [45] Guo Shujin, Zhu Mingliang, Zhao Zengxia, et al. Spatial-temporal variation of phytoplankton community structure in Jiaozhou Bay, China[J]. Journal of Oceanology and Limnology, 2019, 37(5): 1611–1624.
- [46] 沈志良, 陆家平, 刘兴俊, 等. 胶州湾水域的营养盐[J]. 海洋科学集刊, 1994(35): 115–129.
Shen Zhiliang, Lu Jiaping, Liu Xingjun, et al. Nutrients in Jiaozhou Bay waters[J]. Studia Marina Sinica, 1994(35): 115–129.
- [47] 康美华. 胶州湾生源要素的时空分布特征研究[D]. 青岛: 中国海洋大学, 2014.
Kang Meihua. Studies on the seasonal and spatial distributions of biogenic elements in the Jiaozhou Bay[D]. Qingdao: Ocean University of China, 2014.
- [48] Dortch Q, Whittle D T E. Does nitrogen or silicon limit phytoplankton production in the Mississippi River plume and nearby regions?[J]. Continental Shelf Research, 1992, 12(11): 1293–1309.
- [49] Justić D, Rabalais N N, Turner R E, et al. Changes in nutrient structure of river-dominated coastal waters: stoichiometric nutrient balance and its consequences[J]. Estuarine, Coastal and Shelf Science, 1995, 40(3): 339–356.
- [50] Nelson D M, Brzezinski M A. Kinetics of silicic acid uptake by natural diatom assemblages in two Gulf Stream warm-core rings[J]. Marine Ecology Progress Series, 1990, 62(3): 283–292.
- [51] 高磊, 张蒙蒙, 姚海燕, 等. 近年来胶州湾营养盐结构与限制变化的探讨[J]. 海洋湖沼通报, 2018, 40(6): 61–68.
Gao Lei, Zhang Mengmeng, Yao Haiyan, et al. An analysis of nutrient structure and limitation changes in Jiaozhou Bay in recent years[J]. Transactions of Oceanology and Limnology, 2018, 40(6): 61–68.

- [52] 宋金明, 李学刚. 海洋沉积物/颗粒物在生源要素循环中的作用及生态学功能[J]. 海洋学报, 2018, 40(10): 1–13.
Song Jinming, Li Xuegang. Ecological functions and biogenic element cycling roles of marine sediment/particles[J]. Haiyang Xuebao, 2018, 40(10): 1–13.
- [53] Canfield D E. Factors influencing organic carbon preservation in marine sediments[J]. Chemical Geology, 1994, 114(3/4): 315–329.
- [54] Ke Zhixin, Chen Danting, Liu Jiaying, et al. The effects of anthropogenic nutrient inputs on stable carbon and nitrogen isotopes in suspended particulate organic matter in Jiaozhou Bay, China[J]. *Continental Shelf Research*, 2020, 208: 104244.
- [55] 杨世民, 刘任茜, 陈文卿. 2018年胶州湾浮游植物群落结构[J]. 中国海洋大学学报(自然科学版), 2020, 50(9): 72–80.
Yang Shimin, Liu Renxi, Chen Wenqing. The phytoplankton community in Jiaozhou Bay in 2018[J]. Periodical of Ocean University of China, 2020, 50(9): 72–80.
- [56] 于宇, 宋金明, 李学刚, 等. 沉积物生源要素对水体生态环境变化的指示意义[J]. 生态学报, 2012, 32(5): 1623–1632.
Yu Yu, Song Jinming, Li Xuegang, et al. Indicative significance of biogenic elements to eco-environmental changes in waters[J]. *Acta Ecologica Sinica*, 2012, 32(5): 1623–1632.
- [57] Kang Xuming, Song Jinming, Yuan Huamao, et al. Phosphorus speciation and its bioavailability in sediments of the Jiaozhou Bay[J]. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 2017, 188: 127–136.
- [58] 余晨阳, 贾文东, 李铁, 等. 胶州湾表层沉积物中磷的形态及特征研究[J]. 海洋湖沼通报, 2021, 43(6): 179–186.
She Chenyang, Jia Wendong, Li Tie, et al. Chemical forms of phosphorus and their characteristics in surface sediments in the Jiaozhou Bay[J]. *Transactions of Oceanology and Limnology*, 2021, 43(6): 179–186.
- [59] Zhang He, Xin Ming, Wang Baodong, et al. Spatiotemporal variations in phosphorus concentrations in the water and sediment of Jiaozhou Bay and sediment phosphorus release potential[J]. *Science of the Total Environment*, 2022, 806: 150540.
- [60] Boesch D F, Brinsfield R B, Magnien R E. Chesapeake Bay eutrophication: scientific understanding, ecosystem restoration, and challenges for agriculture[J]. *Journal of Environmental Quality*, 2001, 30(2): 303–320.
- [61] Liu Ke, Xiao Xiaotong, Zhang Daolai, et al. Quantitative estimates of organic carbon contributions to the river-estuary-marine system in the Jiaozhou Bay, China[J]. *Ecological Indicators*, 2021, 129: 107929.
- [62] Weldrick C K, Jelinski D E. Resource subsidies from multi-trophic aquaculture affect isotopic niche width in wild blue mussels (*Mytilus edulis*)[J]. *Journal of Marine Systems*, 2016, 157: 118–123.

Nutritional environment and influencing factors of seawater and surface sediments in the Jiaozhou Bay

Wang Meng¹, Wang Yujue¹, Liu Dong², Liu Dongyan¹, Liu Ke³, Zhang Hailong³, Xiao Xiaotong³

(1. State Key Laboratory of Estuarine and Coastal Research, East China Normal University, Shanghai 200241, China; 2. Institute for Advanced Study of Coastal Ecology, Ludong University, Yantai 264025, China; 3. Key Laboratory of Marine Chemistry Theory and Technology, Ministry of Education, Ocean University of China, Qingdao 266100, China)

Abstract: Seawater and surface sediment samples at 30 stations in the Jiaozhou Bay (JZB) and river water and coastal water samples at 18 stations along the JZB were collected in August 2019 and May 2021, respectively. Dissolved inorganic nutrient concentrations and structure in the water and the contents of total organic carbon (TOC), total nitrogen (TN), total phosphorus (TP), biogenic silica (BSi), and stable isotopes of carbon and nitrogen ($\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{15}\text{N}$) in surface sediments were analyzed to clarify the present nutritional environment of seawater and surface sediment and its main influencing factors in the JZB. The results show that the spatial distribution of dissolved inorganic nitrogen (DIN), dissolved inorganic phosphorus (DIP), and dissolved silicate (DSi) in seawater is consistent with that in the coastal water of JZB. The high values that occur northeast of the bay are mainly caused by river input and sewage discharge, and the low values mainly occur at the center and bay mouth. Combined with the analysis of historical data, we found that the nutrient concentrations of JZB in summer continued to rise from 1990 to 2008 and then declined since 2006 because of the declining nutrient loadings related to the implementation of total pollutant load control management and freshwater loadings from surrounding rivers. The decreased nutrient loadings were mainly found in rivers such as the Dagu River, causing the disappearance of high concentrations in the western re-

gion after 2010. The phosphorus limitation accelerated after 2000 as a result of the imbalanced input of nitrogen and phosphorus. The high values of TOC, TN, and TP in the surface sediments of JZB are concentrated along the northeast and east coasts, combined with BSi and water nutrient analysis, which is mainly caused by the river input and sewage discharge and the high primary productivity they bring. Sediment biogenic elements are well coupled with water column nutrients in spatial distribution. The adverse effect of coarse sediment grain size on the preservation of organic matter and the strong hydrodynamic effect of the bay mouth jointly lead to the low content of biogenic elements in the west, middle, and mouth of the bay. The $\delta^{13}\text{C}$ and two-endmember mixing model show that the source of organic matter in the surface sediments of JZB is mainly marine-derived, accounting for an average of 64%. The eastern coast is obviously affected by terrestrial input. The spatial distribution of $\delta^{15}\text{N}$ shows that the nitrogen in the surface sediment of JZB is jointly affected by mariculture and sewage discharge. The current situation of the water body and sediment nutrient environments shows that the control of sewage discharge from the northeast river and the coastal area is the key to the later pollution control of JZB.

Key words: nutrients; sediment biogenic elements; influencing factors; stable isotopes of carbon and nitrogen; Jiaozhou Bay