

DOI: 10.7524/j.issn.0254-6108.2017.03.2016070103

吕双燕, 金秉福, 贺世杰, 等. 莱州湾-龙口湾表层沉积物有机质特征及来源分析[J]. 环境化学, 2017, 36(3): 650-658.

LV Shuangyan, JIN Bingfu, HE Shijie, et al. Characteristics and sources of organic matter in surface sediments of Laizhou Bay and Longkou Bay [J]. Environmental Chemistry, 2017, 36(3): 650-658.

莱州湾-龙口湾表层沉积物有机质特征及来源分析*

吕双燕¹ 金秉福¹ 贺世杰^{1,2,3} 李沅蔚² 王传远^{2**}

(1. 鲁东大学资源与环境工程学院, 烟台, 264025; 2. 中国科学院烟台海岸带研究所, 烟台, 264003;
3. 国家海洋局第一海洋研究所, 青岛, 266061)

摘要 通过对莱州湾-龙口湾表层沉积物样品中总有机碳(TOC)、总氮(TN)、有机碳与总氮的比值(C/N)、稳定碳氮同位素($\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^{15}\text{N}$)生物地球化学指标的测定,分析了该区域沉积物中有机质的特征和来源.结果显示,莱州湾表层沉积物中TOC含量为 $0.47\% \pm 0.40\%$,龙口湾TOC含量为 $0.82\% \pm 0.37\%$,TN含量相差不大,因此龙口湾沉积物有机质相对含量高于莱州湾.港口的建设使龙口湾内水体流速减慢,加上龙口湾入海河流较少,使得龙口湾沉积物平均粒径($19.40\ \mu\text{m}$)远低于莱州湾($43.89\ \mu\text{m}$),比较容易吸附有机质.莱州湾沉积物中 $\delta^{13}\text{C}$ 值为 -24.96‰ — -21.46‰ ,平均值为 -23.63‰ ;龙口湾表层沉积物中 $\delta^{13}\text{C}$ 值为 -23.02‰ — -22.39‰ ,平均值为 -22.73‰ .由此看来,莱州湾沉积物中有机质主要来源于陆生 C_3 植物和藻类,而龙口湾有机质大部分来源于藻类,少数来自陆生 C_3 植物.根据经典的二元模式计算,龙口湾陆源有机质的贡献比例范围为23.15%—33.67%,平均值为28.84%,莱州湾陆源贡献比例范围为7.65%—65.97%,平均值为43.75%.莱州湾沿岸有众多河流入海,尤其是含沙量最多的黄河,给湾内带来大量的陆上有机质,而龙口湾入海河流较少,沉积物中的陆上有机质较少.

关键词 莱州湾, 龙口湾, 总有机碳, 稳定碳氮同位素, 有机质来源.

Characteristics and sources of organic matter in surface sediments of Laizhou Bay and Longkou Bay

LYU Shuangyan¹ JIN Bingfu¹ HE Shijie^{1,2,3} LI Yuanwei² WANG Chuanyuan^{2**}

(1. School of Resources and Environmental Engineering, Ludong University, Yantai, 264025, China; 2. Yantai Institute of Coastal Zone Research, Yantai, 264003, China; 3. The First Institute of Oceanography, State Oceanic Administration, Qingdao, 266061, China)

Abstract: Total organic carbon (TOC), total nitrogen (TN), C/N ratios, stable carbon and nitrogen isotope ($\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{15}\text{N}$) in Laizhou Bay and Longkou Bay surface sediments samples were measured to analyze the characteristics and sources of organic matter. The results showed that the content of TOC in surface sediments of Laizhou Bay was $0.47\% \pm 0.40\%$, and that of Longkou Bay was $0.82\% \pm 0.37\%$. However, the TN content in the two regions was similar. Because the port construction slowed down the rate of the water flow in Longkou bay, and fewer rivers drained into the bay, the average particle size of sediments in Longkou Bay ($19.40\ \mu\text{m}$) was much smaller than that of Laizhou Bay ($43.89\ \mu\text{m}$). Accordingly, there was more organic matter in Longkou Bay. The $\delta^{13}\text{C}$ values in sediments of Laizhou Bay ranged from -24.96‰ to -21.46‰ (The average of them was

2016年7月1日收稿(Received: July 1, 2016).

* 中国科学院科技服务网络计划(STS计划)项目(KFJ-EW-STS-127)和中国科学院重点部署项目(KZZD-EW-14)资助.

Supported by the Program of Science and Technology Service Network Initiative, Chinese Academy of Sciences (KFJ-EW-STS-127) and Key Research Program of the Chinese Academy of Sciences (KZZD-EW-14).

** 通讯联系人, E-mail: cywang@yic.ac.cn

Corresponding author, E-mail: cywang@yic.ac.cn

-23.63‰). And that of Longkou Bay were within a range of -23.02‰ and -22.39‰ (The average of them was -22.73‰). Thus, the organic matter in Laizhou Bay surface sediments mainly originated from the terrestrial C_3 plants and algae. However, the organic matter in Longkou Bay was mainly from algae and less of it came from the terrestrial C_3 plants. Calculated by the classical binary mode, the proportion of terrestrial organic matter ranged from 23.15% to 33.67%, with an average of 28.84% for Longkou Bay. It varied from 7.65% to 65.97%, with an average of 43.75% for Laizhou Bay. As a result of many rivers along the coast of Laizhou Bay, including Yellow River with the most sandiness, plenty of terrestrial organic matter was brought into Laizhou Bay. Compared with Laizhou Bay, fewer rivers along the coast of Longkou Bay brought less terrestrial organic matter into it.

Keywords: Laizhou Bay, Longkou Bay, total organic carbon, stable carbon and nitrogen isotope, the sources of organic matter.

莱州湾是渤海三大海湾之一,处于山东半岛西北部,西起黄河口,东至砣姆岛,沿岸有黄河、小清河、潍河等 10 多条河流入海,为莱州湾带来大量陆源有机质,尤其黄河携带的泥沙和有机质最多.含沙量最大的黄河给莱州湾带来了大量的粗砂,莱州湾其他河流如弥河、白浪河、虞河等也向其输送了很多粗颗粒沉积物.伴随着工农业的发展和人口的不断增长,特别是海上石油的开采,莱州湾的海洋环境污染日趋严重,并且导致赤潮频率的增加和范围的扩大.龙口湾为莱州湾东北部的一个附属海湾,是典型的连岛坝成因的次生型半封闭海湾^[1].湾内波浪较小,水动力较弱,且入海河流很少,沉积物颗粒较细,有机质输入受陆源影响较小.近年来,龙口湾沿岸经济发展迅速,港口、码头建设规模不断扩大,岸线人工改造较为严重^[2].随着城市化进程的推进和沿岸社会经济的发展,莱州湾-龙口湾地区的生态环境势必会受到一定的影响.沿岸河流输入,水动力条件及沉积物粒级等方面的差异性,造成莱州湾和龙口湾沉积物有机质输入源及其性质的差异.因此,加强莱州湾-龙口湾表层沉积物有机质特征和来源的分析研究,有助于发现不同环境背景和社会经济发展状况对两个邻近地区海洋环境影响的差异性,对于该区域的海洋生态环境保护具有重要意义^[3].

由于沉积物中的有机质具有不同的稳定碳、氮同位素组成和 C/N 比值,所以这几个指标常常被用来探析有机质的来源及其时空变化^[4-5].例如, Koziorowska 等^[6]以受西斯匹次卑尔根海流不同程度影响的斯匹次卑尔根峡湾内的 Hornsund 和 Adventfjord 两个峡湾为研究区域,研究了其最新沉积物的有机碳 (C_{org})、总氮 (TN) 含量、C/N 比、稳定碳氮同位素 ($\delta^{13}C$ 、 $\delta^{15}N$) 及自生源和外来源比例的空间分异特征;王润梅等^[7]以环渤海沿岸主要的河口区和渤海北黄海地区为研究区域,分析其表层沉积物的总有机碳 (TOC)、总氮、稳定碳同位素和稳定氮同位素值,探究了该区表层沉积物中的有机质特征和组成;周志华等^[8]在对巢湖柱状沉积物样品中稳定碳氮同位素、C/N 比值、总有机碳和总氮含量测定的基础上,探究了近百年以来湖泊沉积物中有机质的来源,揭示了在人类活动影响下巢湖生产力的变化和富营养化过程.

目前,许多学者已经对莱州湾地区进行了调查研究,主要涉及莱州湾的海洋环境污染^[9-10]、营养盐含量^[11-12]、地貌演变^[13-14]和海水入侵^[15-16]等方面;对龙口湾的海洋水质^[1,17]、潮流潮汐特征^[18-19]和冲淤积状况^[2,20]等方面也做了一些研究,但利用稳定碳、氮同位素示踪技术来研究莱州湾和龙口湾表层沉积物有机质来源和分布的较少,而用其对比分析两地的有机质特征和来源的更鲜有报道.

本研究在莱州湾-龙口湾海域选取了 16 个站位,测定其表层沉积物样品的 $\delta^{13}C$ 、 $\delta^{15}N$ 、TOC、TN 值,以探究该区域表层沉积物有机质的特征及组成,进而推测其有机质来源,有利于发现该区域沉积环境的差异性,并促进该区域的海洋生态环境保护.

1 样品采集与分析 (Sample collection and analysis)

2013 年 9—10 月,在莱州湾和龙口湾海域分别设置了 8 个采样点,分别是 LZ1、LZ3、LZ5、LZ6、LZ7、LZ8、LZ12、LZ13、LK15、LK16、LK17、LK21、LK22、LK23、LK24、LK26,用抓斗式采泥器采集各采样点的表

层沉积物(0—5 cm).此外,为减小误差,对其中的 LZ5、LZ3、LZ7、LK15、LK23、LK26 采样点分别采取了两个平行样,采样点分布如图 1 所示.

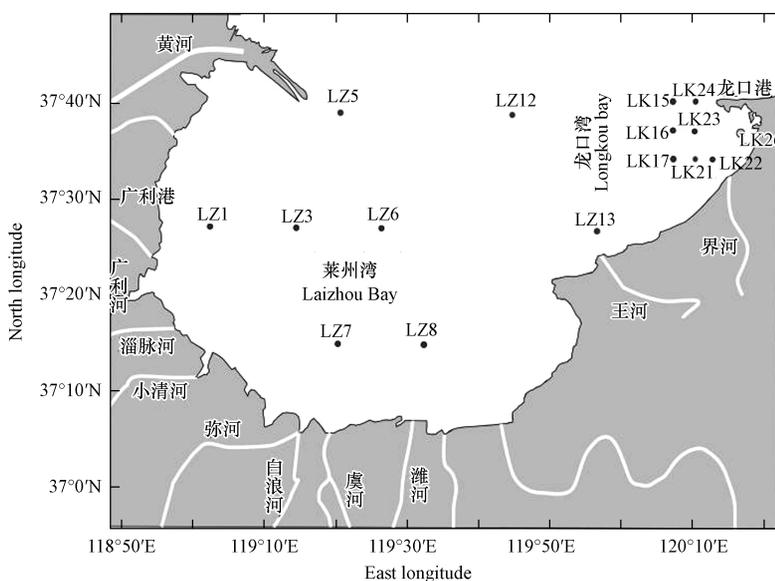


图 1 研究区域(莱州湾-龙口湾)及采样点图

Fig.1 Study area (Laizhou Bay-Longkou Bay) and sampling sites

样品采集后立即用聚乙烯自封袋封存,放于实验室低温冷藏,然后用真空冷冻干燥机对样品进行真空冷冻干燥,将干燥完的样品取出一小部分用于粒度检测,剩下的样品用于稳定碳氮同位素、总有机碳和总氮的检测.样品粒度检测使用的是 Mastersizer2000 激光粒度分析仪,粒度分析标准为《海洋监测规范》(GB17378.5—2007).剩下的样品用玛瑙研钵研磨,并过 100 目尼龙筛,按四分法缩分分取 5 g 左右磨好的样品用于检测前实验处理(所有待检测的样品都要剔除石块、动物残骸等无关杂质,以免影响最终的实验结果).

用分析天平称取 1 g 左右的样品,每个样品做一个平行样以减少实验误差,放入 15 mL 玻璃离心管中,加入 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的盐酸去除样品里的碳酸盐(即无机碳),用振荡器充分振荡使其充分反应,然后将样品静置 8 h 或过夜,离心,倒掉上清液,重复以上过程,最后加入 5 mL 去离子水冲洗样品两遍,然后将样品冷冻干燥待测.

总有机碳含量、总氮含量、有机稳定碳同位素($\delta^{13}\text{C}$)和稳定氮同位素($\delta^{15}\text{N}$)由元素分析仪(Flash EA)和气相质谱仪(GC IsoLink)联机测定.平行样分析误差为 0.2%.测定使用的标准样品来自于国际原子能机构的 IAEA-600(国际化学品安全卡: ICSC_0405_Caffeine).稳定碳、氮同位素分析的 $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ 和 $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ 分别以国际标准 PDB 与大气中的 N_2 作为参考标准,结果以国际通用的 δ 值的形式表示,分析误差为 $\pm 3\%$,计算公式为:

$$\delta^{13}\text{C}, \delta^{15}\text{N} (\text{‰}) = (R_{\text{sample}}/R_{\text{standard}} - 1) \times 1000\text{‰}$$

式中, $R = ^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ 或 $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$.

2 结果与讨论 (Results and discussion)

2.1 TOC 和 TN 的分布特征及其对有机质来源的指示意义

莱州湾-龙口湾各站位表层沉积物中 TOC、TN 的空间分布特征如图 2 所示.其中,莱州湾各站位表层沉积物 TOC 含量为 $0.47\% \pm 0.40\%$, TN 含量为 $0.03\% \pm 0.02\%$;龙口湾各站位表层沉积物 TOC 含量为 $0.82\% \pm 0.37\%$, TN 含量为 $0.04\% \pm 0.01\%$.由此看来,龙口湾表层沉积物中 TOC 总体含量较高,但变化幅度与莱州湾相比较小;两区域 TN 含量相差不大.由此说明,龙口湾沿岸经济的迅速发展,港口、码头建设规模的不断扩大,给该区域带来了大量的有机质.此外,港口众多船舶的频繁往来也给周围环境带来一

定的有机废弃物和污染物.而且作为一个连岛坝成因的半封闭的海湾,龙口湾海水流动性以及与外界海水交换能力较差,自净能力较低,有利于海洋有机质的滞留累积,对其海洋生态环境会造成一定的影响.

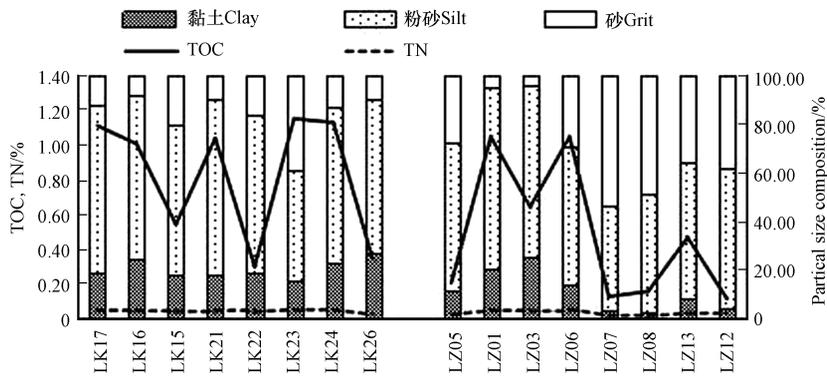


图2 莱州湾和龙口湾沉积物 TOC、TN 分布特征和粒度组成

Fig.2 The distribution characteristics of TOC, TN and particle size composition in Laizhou and Longkou Bay sediments

莱州湾-龙口湾表层沉积物的粒度组成见图2.用SPSS软件分析两区域沉积物的TOC、TN与平均粒径的相关性,结果如表1所示.从表1可以看出,龙口湾表层沉积物中的TOC、TN与平均粒径之间相关性较小,说明影响龙口湾有机质含量的因素具有多样性.而莱州湾表层沉积物中TOC、TN与平均粒径的相关性较大,且为负相关.由此说明,沉积物粒径的大小对莱州湾表层沉积物中有机质的含量有较大的影响,沉积物粒径越小,有机质含量越大,反之亦然.从图2中可以看出,莱州湾沉积物中黏土含量比龙口湾少一些,砂含量比龙口湾的多;而且,经计算得出,莱州湾沉积物粒径的平均值为 $43.89\ \mu\text{m}$,而龙口湾的平均值为 $19.40\ \mu\text{m}$.原因可能是含砂量最大的黄河水的不断输入给莱州湾带来了大量的粗砂(黄河口表层沉积物的平均粒径为 $65\ \mu\text{m}$),莱州湾其他河流入海口,如弥河、白浪河、虞河、潍河河口,它们表层沉积物的平均粒径也较大,分别为 $94\ \mu\text{m}$ 、 $68\ \mu\text{m}$ 、 $80\ \mu\text{m}$ 、 $127\ \mu\text{m}$,都给莱州湾带来粗颗粒的沉积物^[7].因而,莱州湾沉积物的颗粒较龙口湾的大,而颗粒大的沉积物对有机质的吸附能力较差,所以莱州湾表层沉积物中的有机质含量要比龙口湾的小.

表1 莱州湾和龙口湾沉积物中TOC、TN与平均粒径的相关性

Table 1 Pearson correlation of TOC, TN and average particle size in sediments of Laizhou Bay and Longkou Bay

		莱州湾 Laizhou Bay		龙口湾 Longkou Bay	
		TOC/%	TN/%	TOC/%	TN/%
平均粒径	Pearson 相关性	-0.743 *	-0.790 *	-0.387	0.117
	显著性(双侧)	0.035	0.020	0.343	0.783
Average particle size/ μm	95% 置信区间				
	下限	-0.968	-0.984	-0.985	-0.951
	上限	-0.381	-0.494	0.588	0.699

注: * 在 0.05 水平(双侧)上显著相关. * Significant correlation (bilateral) at 0.05 level.

2.2 $\delta^{13}\text{C}$ 的分布特征及其对有机质来源的指示意义

有机碳和氮的稳定同位素比值常常被用于判别沉积物中有机质的形成过程、来源和组成^[21-26].已有研究表明,陆源 C_3 植物和 C_4 植物的 $\delta^{13}\text{C}$ 值分别为 -30‰ — -23‰ 、 -17‰ — -9‰ ^[27],河流浮游生物的 $\delta^{13}\text{C}$ 值为 -42‰ — -24‰ ,藻类植物的 $\delta^{13}\text{C}$ 值为 -23‰ — -12‰ ,典型的水生生物的 $\delta^{13}\text{C}$ 值为 -22‰ — -19‰ ^[28-29].如图3所示,本研究中,莱州湾表层沉积物中 $\delta^{13}\text{C}$ 值的范围为 -24.96‰ — -21.46‰ ,平均值为 -23.63‰ ;龙口湾表层沉积物中 $\delta^{13}\text{C}$ 值为 -23.02‰ — -22.39‰ ,平均值为 -22.73‰ .由此看来,龙口湾表层沉积物中的有机质大部分来源于藻类植物,少数来自陆生 C_3 植物,有机质来源为水生生物为主的混合源;莱州湾表层沉积物中有机质主要来源于陆生 C_3 植物和藻类.莱州湾的 $\delta^{13}\text{C}$ 值比龙口湾的低一点,也说明了莱州湾沉积物中的陆源有机质比龙口湾的多,因为陆源有机质 $\delta^{13}\text{C}$ 值要比海源的轻.例如在莱州湾几条河流入海口处表层沉积物中的 $\delta^{13}\text{C}$ 值就比莱州湾里的低一些,如黄河、淄脉河、小清河、白浪河、虞河河口

表层沉积物中的 $\delta^{13}\text{C}$ 值分别为 -25.4‰ 、 -25.9‰ 、 -25.6‰ 、 -25.2‰ 、 -25.6‰ ^[6], 这些值相对于莱州湾里的 $\delta^{13}\text{C}$ 值低一些. 且莱州湾沿岸有 10 余条河流入海, 尤其是含砂量最多的黄河, 给莱州湾输送了大量的陆上有机质. 河流作为一种运输介质, 不断向海里输送各类陆上有机质, 人类生活生产造成的有机废物也随之入海, 给海洋生态环境造成一定的影响, 所以莱州湾内可能含有较多的陆上有机污染物. 而莱州湾的 $\delta^{13}\text{C}$ 值比龙口湾的低, 也说明众多河流较强的搬运能力使得湾内的陆上有机质含量较高.

对比分析研究区稳定碳同位素组成可知, 莱州湾各站位的 $\delta^{13}\text{C}$ 值差异较大, 而龙口湾沉积物中的 $\delta^{13}\text{C}$ 值空间差异很小(图 3). 这可能是因为莱州湾面积较大, 沿岸工农渔业发展所造成的有机质种类差异较大, 经济社会发展程度有一定的差异, 给各地带来了不同种类、不同数量的有机质; 而且莱州湾沿岸有胶莱河、小清河、潍河等 10 余条河流入海, 特别是黄河泥沙的大量携入, 给该区域带来不同环境的有机质, 使莱州湾沉积物中的有机质变得复杂.

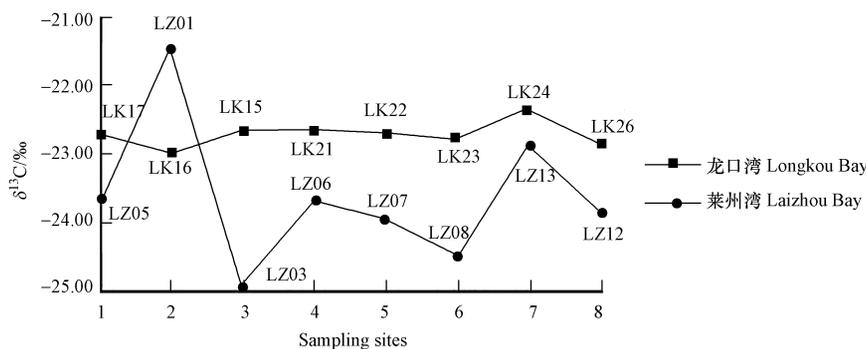


图 3 莱州湾-龙口湾沉积物 $\delta^{13}\text{C}$ 分布特征

Fig.3 The distribution characteristics of $\delta^{13}\text{C}$ values in Laizhou-Longkou Bay sediments

2.3 C/N 值的分布特征及其对有机质来源的指示意义

总有机碳与总氮之比(C/N)可以指示蛋白质含量, 蛋白质也是生命体的重要组成部分, 不同种类的有机质中含有不同的蛋白质, 所以 C/N 比可以用来区分不同种类的有机质, 尤其在区别沉积物有机质来源于海洋还是陆地方面有着广泛的应用. 通常认为典型的海洋物质的 C/N 比值小于 8; 陆源有机质的 C/N 比值大于 12^[30]. 然而由于人为因素的影响, C/N 比值有时不能真实地反映物源信息. 高等陆地植物的 C/N 值一般大于 15^[31], 水生植物的 C/N 值通常为 6—8 和 10—30 左右^[32], 浮游植物的 C/N 比值为 7.7—10.1, 大多数细菌等微生物的 C/N 值为 2.6—4.3, 而通常所指的陆源和海源有机质中的 C/N 比值分别为大于 12 和 6—9^[32]. 研究区域中, 莱州湾沉积物中的 C/N 比值为 6.2—23.3, 平均值为 13.9; 龙口湾的 C/N 比值为 7.9—24.4, 平均值为 19.3. 由此看来, 两个地区表层沉积物中的有机质可能大部分来源于陆地高等植物和水生植物, 小部分来源于浮游植物和海洋.

假设 C/N 比值与稳定碳同位素之间具有良好的负相关关系, 则 C/N 比值能严格反映有机质的来源^[33]. 然而由表 2 可知, 莱州湾表层沉积物中 $\delta^{13}\text{C}$ 与 C/N 比值呈正相关, 相关性较小; 龙口湾二者呈负相关, 但相关性非常小. 所以两区域二者的相关性都较差, 说明本研究区 C/N 比值可能受到了河流有机质的输入和各种生物地球化学过程的影响, 它不能单独判别沉积物中有机质的来源.

表 2 莱州湾和龙口湾沉积物 $\delta^{13}\text{C}$ 与 C/N 比值的相关性

Table 2 The Pearson Correlation of $\delta^{13}\text{C}$ and C/N ratio in Laizhou Bay and Longkou Bay sediments

(C/N)/%	Pearson 相关性	莱州湾 Laizhou Bay	龙口湾 Longkou Bay
		$\delta^{13}\text{C}/\text{‰}$	
	显著性(双侧)	0.561	-0.010
	95% 置信区间	0.148	0.982
	下限	-0.684	-0.670
	上限	0.934	0.584

根据前人研究经验,结合 $\delta^{13}\text{C}$ 值与 C/N 值可以用来区分 C_3 植物、 C_4 植物、藻类、挺水植物、沉水植物等沉积物有机质类型。莱州湾和龙口湾表层沉积物的 $\delta^{13}\text{C}$ 值与 C/N 比值关系图 4 显示,两区域沉积物有机质来源均有部分 C_3 植物和藻类,莱州湾沉积物中还含有部分挺水植物源;有机质来源均为海陆混合源。

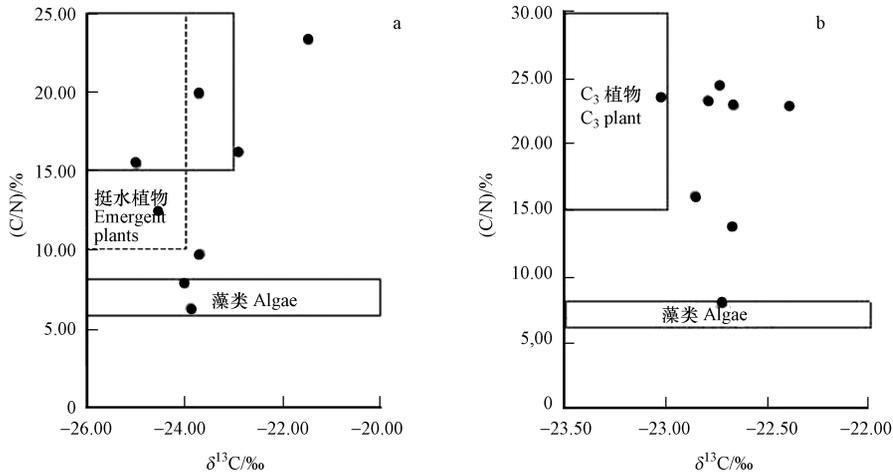


图 4 利用 $\delta^{13}\text{C}$ 与 C/N 值识别莱州湾(a)及龙口湾(b)沉积物有机质类型

Fig.4 Identification of organic matter types in Laizhou Bay (a) and Longkou Bay (b) sediments based on $\delta^{13}\text{C}$ and C/N values

2.4 $\delta^{15}\text{N}$ 的分布特征及其对有机质来源的指示意义

稳定氮同位素也是识别有机质来源的重要指示器,但与稳定碳同位素相比,氮同位素更易受到水体中有机质的转化和微生物活动的干扰,因此不能严格地反映物源信息^[34]。研究区域中,龙口湾表层沉积物中 $\delta^{15}\text{N}$ 的变化范围为 1.30‰ — 4.40‰ ,平均值为 2.66‰ ;莱州湾表层沉积物中 $\delta^{15}\text{N}$ 的变化范围为 1.30‰ — 4.20‰ ,平均值为 2.77‰ 。两区域表层沉积物的 $\delta^{15}\text{N}$ 值相似,说明氮来源可能趋于一致。而通常认为,陆源植物有机质的 $\delta^{15}\text{N}$ 值为 -10‰ — 10‰ ,平均值为 2‰ ^[28];土壤有机氮的 $\delta^{15}\text{N}$ 值为 3‰ — 8‰ ;人类和动物排泄物中的 $\delta^{15}\text{N}$ 值为 10‰ — 20‰ ^[33];农业化肥的 $\delta^{15}\text{N}$ 值为 -3‰ — 3‰ ^[35];大气沉降中 NO_3^- 的 $\delta^{15}\text{N}$ 值为 2‰ — 8‰ ^[36];典型的海洋浮游生物的 $\delta^{15}\text{N}$ 值为 4‰ — 10‰ ,平均值为 6‰ ^[7]。结合两地区的稳定氮同位素值可以看出,莱州湾和龙口湾表层沉积物中的氮来源趋同,可能大部分来自陆地植物、大气沉降、农业化肥,部分来自土壤有机氮,少部分来自海洋浮游生物。由此看来,两区域沉积物有机质来源都较复杂,可能都受到一定的人为有机污染。有学者认为,若 $\delta^{13}\text{C}$ 与 $\delta^{15}\text{N}$ 之间具有线性关系,那么相关性越弱,沉积物有机质来源越偏向陆地,来源越复杂^[37]。如表 3 所示,莱州湾和龙口湾二者的相关性都较差,同样表明两区域沉积物中的有机质来源比较复杂,并且受陆源影响较大。这可能与 20 世纪 70 年代以来莱州湾-龙口湾周围地区工农业、海洋运输业、油气开采业等的繁荣发展有关,造成该区域有机质来源的复杂性,人为有机污染加重。

表 3 莱州湾和龙口湾沉积物 $\delta^{13}\text{C}$ 与 $\delta^{15}\text{N}$ 的相关性

Table 3 The Pearson Correlation of $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{15}\text{N}$ values of Laizhou Bay and Longkou Bay sediments

		莱州湾 Laizhou Bay	龙口湾 Longkou Bay	
		$\delta^{13}\text{C}/\text{‰}$		
(C/N)/%	Pearson 相关性	-0.152	-0.168	
	显著性(双侧)	0.720	0.690	
	95% 置信区间	下限	-0.821	-0.703
		上限	0.623	0.589

2.5 陆源有机质和海源有机质贡献比例解析

根据 Minoura 的经典二元计算公式^[37],可以计算出沉积物中的陆源、海源有机质贡献比例。计算公式如下:

$$f = \frac{\delta^{13}\text{C}_{\text{Marine}} - \delta^{13}\text{C}_{\text{Sediment}}}{\delta^{13}\text{C}_{\text{Marine}} - \delta^{13}\text{C}_{\text{Terrestrial}}}$$

$$f' = 1 - f^{[38]}$$

式中, f 为陆源有机质贡献系数; $\delta^{13}\text{C}_{\text{Marine}}$ 为水生端点有机碳 $\delta^{13}\text{C}$, 取值 -21‰ ^[39]; $\delta^{13}\text{C}_{\text{Terrestrial}}$ 为陆源端点有机碳 $\delta^{13}\text{C}$, 取值 -27‰ ; $\delta^{13}\text{C}_{\text{Sediment}}$ 为样品有机碳 $\delta^{13}\text{C}$; f' 为海源有机质贡献系数。

通过计算得出, 莱州湾表层沉积物中陆源有机质比例为 7.65%—65.97%, 平均值为 43.75%; 海源有机质比例为 34.03%—92.35%, 平均值为 56.25%。龙口湾表层沉积物中陆源有机质比例为 23.15%—33.67%, 平均值为 28.84%; 海源有机质比例为 66.33%—76.85%, 平均值为 71.16%。由此看来, 龙口湾表层沉积物有机质中海源有机质比例较大, 有机质来源为以海源为主的混合源; 莱州湾表层沉积物有机质中两种来源的比例相当。张明亮等^[40]通过分析 C/N、 $\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^{15}\text{N}$ 值得出结论: 莱州湾沉积物有机质主要来源于海洋、河口浮游植物和陆地有机质, 而整个海湾的海洋浮游植物有机质含量 (41.6%—58.5%) 都较高。我们的研究结果与其整体性质接近。这是因为莱州湾地理位置特殊, 有多条河流在此入海, 特别是黄河携带大量的陆源有机质入海, 使莱州湾内的有机质海陆源比例相当。莱州湾东北侧的龙口湾尽管属于莱州湾的一部分, 但是由于缺少大量河流的陆源输入, 表层沉积物有机质是以海源为主的混合源, 但其陆源贡献比例远低于莱州湾。

3 结论 (Conclusion)

(1) 港口的建设使龙口湾内水体流速减慢, 导致龙口湾表层沉积物的颗粒较细, 使沉积物吸附有机质的能力增强, 这是龙口湾沉积物有机质相对含量较大的原因之一。此外, 港口、码头的不断建设, 船舶运输产生的有机垃圾, 给龙口湾带来了大量的有机物质。

(2) 龙口湾表层沉积物中的有机质大部分来源于藻类植物, 少数来自陆生 C_3 植物, 有机质来源为水生生物为主的混合源; 莱州湾表层沉积物中有机质主要来源于陆生 C_3 植物和藻类, 其 $\delta^{13}\text{C}$ 值总体比龙口湾的低。其原因可能在于莱州湾沿岸众多河流入海, 尤其是含砂量最多的黄河, 给莱州湾输送了大量的陆上有有机质; 而龙口湾沿岸入海河流较少, 所以其陆上有有机质较少。通过经典二元公式计算两区域的陆源有机质贡献比例得出, 莱州湾沉积物中陆源有机质比例平均值为 43.75%, 海源有机质比例平均值为 56.25%; 龙口湾沉积物中陆源有机质比例平均值为 28.84%, 海源有机质比例平均值为 71.16%。经过比较得知, 莱州湾的有机质来源为陆海源比例相当的混合源, 龙口湾有机质来源为以海源为主的混合源。

(3) 莱州湾众多的河流入海给其输送了大量的陆源有机质及有机污染, 可能对该区域的海洋环境造成一定的影响。

参考文献 (References)

- [1] 韩彬, 宋转玲, 曹磊, 等. 龙口湾近岸海域水质状况调查与评价[J]. 海洋科学进展, 2010, 28(2): 186-192.
HAN B, SONG Z L, CAO L, et al. Survey and assessment of coastal seawater quality in Longkou Bay[J]. Advances in Marine Science, 2010, 28(2): 186-192(in Chinese).
- [2] 安永宁, 吴建政, 朱龙海, 等. 龙口湾冲淤特性对人工岛群建设的响应[J]. 海洋地质动态, 2010, 26(10): 24-30.
AN Y N, WU J Z, ZHU L H, et al. Response of erosion-deposition pattern to artificial islands construction in Longkou Bay[J]. Marine Geology Letters, 2010, 26(10): 24-30(in Chinese).
- [3] 陈力群. 莱州湾海洋环境评价与污染总量控制方法研究[D]. 青岛: 中国海洋大学学位论文, 2004.
CHEN L Q. Environment assessment and study on the total quantity control of pollution in the Laizhou Bay[D]. Qingdao: Ocean University of China, 2004(in Chinese).
- [4] CLOERN J E, CANUEL E A, HARRIS D. Stable carbon and nitrogen isotope composition of aquatic and terrestrial plants of the San Francisco Bay estuarine system [J]. Limnology and Oceanography, 2002, 47(3): 713-729.
- [5] WEIHMANN J, MANSFELDT T, SCHULTE U. Stable carbon ($^{12/13}\text{C}$) and nitrogen ($^{14/15}\text{N}$) isotopes as a tool for identifying the sources of cyanide in wastes and contaminated soils-A method development[J]. Analytica Chimica Acta, 2007, 582(2): 375-381.
- [6] KOZIOROWSKA K, KULIŃSKI K, PEMPKOWIAK J. Sedimentary organic matter in two Spitsbergen fjords: Terrestrial and marine

- contributions based on carbon and nitrogen contents and stable isotopes composition [J]. *Continental Shelf Research*, 2016, 113:38-46.
- [7] 王润梅,唐建辉,黄国培,等.环渤海地区河流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 R M, TANG J H, HUANG G P, 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(in Chinese).
- [8] 周志华,刘丛强,李军,等.巢湖沉积物 $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ 和 $\delta^{15}\text{N}$ 记录的生态环境演化过程[J].*环境科学*, 2007, 28(6): 1338-1343.
ZHOU Z H, LIU C Q, LI J, et al. Record of ecosystem evolution processes provided by $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ and $\delta^{15}\text{N}$ values in Chaohu Lake sediments [J]. *Environmental Science*, 2007, 28(6): 1338-1343(in Chinese).
- [9] 张雪,张龙军,侯中里,等.1980—2008 年莱州湾主要污染物的时空变化[J].*中国海洋大学学报*, 2012, 42(11): 91-98.
ZHANG X, ZHANG L J, HOU Z L, et al. Spatio-temporal variability of principal pollutants in Laizhou Bay from 1980 to 2008 [J]. *Periodical of Ocean University of China*, 2012, 42(11): 91-98(in Chinese).
- [10] 麻德明,石洪华,丰爱平.基于流域单元的海湾农业非点源污染负荷估算——以莱州湾为例[J].*生态学报*,2014, 34(1): 173-181.
MA D M, SHI H H, FENG A P. Estimation of agricultural non-point source pollution based on watershed unit: A case study of Laizhou Bay [J]. *Acta Ecologica Sinica*, 2014, 34(1): 173-181(in Chinese).
- [11] 刘义豪,杨秀兰,靳洋,等.莱州湾海域营养盐现状及年际变化规律[J].*渔业科学进展*,2011, 32(4): 1-5.
LIU Y H, YANG X L, JIN Y, et al. Distribution and inter-annual variation of nutrients in Laizhou Bay [J]. *Progress in Fishery Sciences* *Progress in Fishery Sciences*, 2011, 32(4): 1-5(in Chinese).
- [12] 张锦峰,高学鲁,李培苗,等.莱州湾西南部海域及其毗邻河流水体营养盐的分布特征及长期变化趋势[J].*海洋通报*,2015, 34(2): 222-232.
ZHANG J F, GAO X L, LI P M, et al. Nutrient distribution characteristics and long-term trends in the southwest of the Laizhou Bay and its adjacent rivers [J]. *Marine Science Bulletin*, 2015, 34(2): 222-232(in Chinese).
- [13] 黄雷,王应斌,武强,等.渤海湾盆地莱州湾凹陷新生代盆地演化[J].*地质学报*,2012,86(6):867-876.
HUANG L, WANG Y B, WU Q, et al. Cenozoic tectonic evolution of the Laizhouwan Sag in Bohai Bay Basin [J]. *Acta Geologica Sinica*, 2012,86(6):867-876(in Chinese).
- [14] 李蒙蒙,王庆,张安定,等.最近 50 年来莱州湾西—南部淤泥质海岸地貌演变研究[J].*海洋通报*,2013, 32(2):141-151.
LI M M, WANG Q, ZHANG A D, et al. Study on the geomorphic evolution of the muddy coast along the southern-western Laizhou Bay over the past 50 years [J]. *Marine Science Bulletin*, 2013, 32(2):141-151(in Chinese).
- [15] 张祖陆,聂晓红,刘恩峰,等.莱州湾南岸咸水入侵区晚更新世以来的古环境演变[J].*地理研究*,2005,(24):105-112.
ZHANG Z L, NIE X H, LIU E F, et al. The accumulation records of environmental evolution on the salt-water intruded area south of Laizhou Bay since late Pleistocene [J]. *Geographical Research*, 2005(24):105-112(in Chinese).
- [16] 陈广泉,徐兴永,彭昌盛,等.莱州湾地区海水入侵灾害风险评价[J].*自然灾害学报*,2010,19(2):103-112.
CHEN G Q, XU X Y, PENG C S, et al. Assessment of seawater intrusion disaster risk in Laizhou Bay [J]. *Journal of Natural Disasters*, 2010,19(2):103-112(in Chinese).
- [17] 王以斌,臧家业,刘芳明,等.龙口附近海域海水现状分析及变化趋势研究[J].*环境科学与技术*,2014,37(6N):403-407.
WANG Y B, ZANG J Y, LIU F M, et al. Evaluation and changing trend analysis on coastal seawater quality status of Longkou [J]. *Environmental Science & Technology*, 2014,37(6N):403-407(in Chinese).
- [18] 李秀亭,丰鉴章.龙口湾的潮汐特征分析[J].*海岸工程*,1994,13(4):13-24.
LI X T, FENG J Z, et al. Characteristics analysis of tide levels in Longkou Bay [J]. *Coastal Engineering*, 1994,13(4):13-24(in Chinese).
- [19] 冯兴如,杨德周,尹宝树.FVCOM 在龙口海域潮汐潮流模拟中的应用研究[J].*海洋科学*, 2010, 34(6): 94-99.
FENG X R, YANG D Z, YIN B S, et al. Application of FVCOM in tidal modeling of the seas adjacent to Longkou City [J]. *Marine Sciences*, 2010, 34(6): 94-99(in Chinese).
- [20] 边淑华,杨玉娣,田粹文,等.龙口湾拦江沙坝冲淤稳定性研究[J].*海岸工程*, 2006, 25(4): 18-24.
BIAN S H, YANG Y D, TIAN Z W, et al. Study on erosional and depositional stability of Lanjiang sand bar in the Longkou Bay [J]. *Coastal Engineering*, 2006, 25(4): 18-24(in Chinese).
- [21] MEYERS P A. Organic geochemical proxies of paleoceanographic, paleolimnologic, and paleoclimatic processes [J]. *Organic Geochemistry*, 1997, 27 (5-6): 213-250.
- [22] THORNTON S F, MC MANUS J. Application of organic carbon and nitrogen stable isotope and C/N ratios as source indicators of organic matter provenance in estuarine systems: Evidence from the Tay Estuary, Scotland. *Estuarine*, [J]. *Coastal and Shelf Science*, 1994, 38: 219-233.
- [23] MÜLLER A, VOSS M. The palaeoenvironments of coastal lagoons in the southern Baltic Sea, II. $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{15}\text{N}$ ratios of organic matter-sources and sediments [J]. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 1999, 145: 17-32.
- [24] MEYERS P A. Preservation of elemental and isotopic source identification of sedimentary organic matter [J]. *Chemical Geology*, 1994, 114: 289-302.
- [25] LOUCHOUARN P, LUCOTTE M, FARELLA N. Historical and geographical variations of sources and transport of terrigenous organic

- matter within a large-scale coastal environment[J]. *Organic Geochemistry*, 1999, 30: 675-699.
- [26] OGRINC N, FONTOLAN G, FAGANELI J, et al. Carbon and nitrogen isotope compositions of organic matter in coastal marine sediments (the Gulf of Trieste, N Adriatic Sea): Indicators of sources and preservation[J]. *Marine Chemistry*, 2005, 95: 163-181.
- [27] BOUTTON T W. Stable isotope ratios of natural materials: II. Atmospheric, terrestrial, marine, and freshwater environments//COLEMAN D C, FRY B, eds. *Carbon Isotope Techniques* [M]. New York: Academic Press, 1991:173-185.
- [28] 张远,张彦,于涛.太湖典型湖区沉积物外源有机质贡献率研究[J].*环境科学研究*, 2011, 24(3): 251-258.
ZHANG Y, ZHANG Y, YU T. Contribution rate of exogenous organic matter in sediments from typical areas of Taihu Lake[J]. *Research of Environmental Sciences*, 2011, 24(3): 251-258(in Chinese).
- [29] THORP J H, DELONG M D, GREENWOOD K S, et al. Isotopic analysis of three food web theories in constricted and floodplain regions of a large river[J]. *Oecologia*, 1998, 117: 551-563.
- [30] 丁喜桂,叶思源,王吉松.黄河三角洲湿地土壤、植物碳氮稳定同位素的组成特征[J].*海洋地质前沿*, 2011, 27(2): 66-71.
DING X G, YE S Y, WANG J S, et al. Stable carbon and nitrogen isotopes in the Yellow River delta wetland[J]. *Marine Geology Frontiers*, 2011, 27(2): 66-71(in Chinese).
- [31] KENDALL C, SILVA S R, KELLY V J. Carbon and nitrogen isotopic compositions of particulate organic matter in four large river systems across the United States [J]. *Hydrological Processes*, 2001, 15: 1301-1346.
- [32] CIFUENTES L A, COFFINS R B, SLOLRZANO L, et al. Isotopic and elemental variations of carbon and nitrogen in a mangrove estuary [J]. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 1996, 43(6): 781-800.
- [33] OWENS N J P. Variations in the natural abundance of ^{15}N in estuarine suspended particulate matter: A specific indicator of biological processing [J]. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 1985, 20: 820-825.
- [34] 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.
- [35] 李斌.三峡库区小江鱼类食物网结构、营养级关系的、稳定性同位素研究[D].重庆:西南大学学位论文,2012.
LI B. Ecological studies on the fish food web structures and trophic relationships with stable isotope technology in a tributary in the Three Gorges Reservoir areas (TGR)[D]. Chongqing: Southwest University, 2012(in Chinese).
- [36] COSTANZO S D, DONOHUE M J, DENNISON W C, et al. A new approach for detecting and mapping sewage impacts [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2001, 42: 149-156.
- [37] MINOURA K, HOSHINO K, NAKAMURA T, et al. Late Pleistocene-Holocene paleoproductivity circulation in the Japan sea: Sea-level control on $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{15}\text{N}$ records of sediment organic material[J]. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 1997, 135(1/4): 41-50.
- [38] LIU D Y, LI X, 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.
- [39] MARION H, LEARY O. Carbon isotopes in photosynthesis[J]. *Bio Science*, 1988, 38(5): 328-336.
- [40] 张明亮,姜美洁,付翔,等.莱州湾沉积物有机质来源[J].*海洋与湖沼*, 2014, 45(4): 741-746.
ZHANG M L, JIANG M J, FU X, et al. The source of organic matter in the sediment of Laizhou Bay[J]. *Oceanologia et Limnologia Sinica*, 2014, 45(4): 741-746(in Chinese).