

我国不同营养状态湖泊沉积物有机磷形态分级特征研究

霍守亮¹, 李青芹^{1,2}, 咎逢宇^{1,3}, 席北斗^{1*}, 刘清学¹

(1. 中国环境科学研究院, 北京 100012; 2. 中国矿业大学化学与环境工程学院, 北京 100083; 3. 安徽师范大学环境科学学院, 芜湖 241000)

摘要:研究了我国不同区域的 7 个不同流域特征、生态结构、污染程度的湖泊表层沉积物中有机磷(P_o)形态的分布特征,分析了 P_o 各组分与沉积物其他组分的关系和生物有效性. 不同湖泊沉积物中 P_o 相对含量的差异表明其来源和生物地球化学循环的不同,不同湖泊沉积物中有机质(OM)与 P_o 表现出显著相关关系($R^2 = 0.80, p < 0.01$),除杞麓湖外,其它湖泊的 OM 与活性 P_o 、中活性 P_o 和非活性 P_o 也表现出显著相关关系(R^2 分别为 0.85、0.52、0.80, $p < 0.01$). 沉积物中有机磷中以中活性有机磷和非活性有机磷为主,其含量分别占总 P_o 的 15.12% ~ 66.73% 和 27.99% ~ 77.72%,活性 P_o 的平均相对含量为 6.1%. 不同 P_o 组分的相对含量顺序为:residual $P_o > HCl-P_o > fulvic\ acid-P_o > humic\ acid-P_o > NaHCO_3-P_o$, 平均的相对比例为 8.3:3.1:2.2:1.8:1.0. 活性 P_o 和 TP 、 P_i 、 P_o 、 $NaHCO_3-P_i$ 、 $NaOH-P_i$ 呈显著正相关,非活性 P_o 与 TP 、 P_o 、 $NaOH-P_i$ 呈显著相关,说明活性 P_o 很容易转化为生物可利用磷,同时非活性 P_o 也可能成为生物可利用磷的潜在源,非活性 P_o 只是化学溶解上的相对“惰性”,它仍具有潜在的生物活性.

关键词:有机磷;沉积物;富营养化;分级提取

中图分类号:X131.2 文献标识码:A 文章编号:0250-3301(2011)04-1000-08

Characteristics of Organic Phosphorus Fractions in Different Trophic Sediments of Lakes, China

HUO Shou-liang¹, LI Qing-qing^{1,2}, ZAN Feng-yu^{1,3}, XI Bei-dou¹, LIU Qing-xue¹

(1. Chinese Research Academy of Environmental Science, Beijing 100012, China; 2. School of Chemical & Environmental Engineering, China University of Mining & Technology, Beijing 100083, China; 3. College of Environmental Science, Anhui Normal University, Wuhu 241000, China)

Abstract:In this study, the characteristics of organic phosphorus fractions in sediments of seven lakes with different drainage basin feature, ecological structure, and polluted levels from different regions were investigated, and the relationships between organic phosphorus (P_o), inorganic phosphorus (P_i) and bioavailable characters were also discussed. The difference of the related content of P_o in different sediments indicated the discrepancy of phosphorus sources and biogeochemical cycles in different lakes. Organic matter (OM) was significantly correlated with P_o ($R^2 = 0.80, p < 0.01$), and except for Lake Qilu, OM was significantly correlated with labile P_o , moderately labile P_o and nonlabile P_o in all studied sediments (R^2 were 0.85, 0.52, 0.80 respectively, $p < 0.01$). The moderately labile P_o and nonlabile P_o were the main fraction of P_o in all studied lakes, and the relative contributions to total P_o were 15.12% -66.73% and 27.99%-77.72%, respectively. The mean proportion of labile P_o was 6.1% in studied sediments. The rank order of P_o fractions was residual $P_o > HCl-P_o > fulvic\ acid-P_o > humic\ acid-P_o > NaHCO_3-P_o$, with mean relative proportion 8.3:3.1:2.2:1.8:1.0. Labile P_o was significantly correlated with total phosphorus (TP), P_i , P_o , $NaHCO_3-P_i$ and $NaOH-P_i$. Furthermore, Labile P_o was also significantly correlated with T), P_o and $NaOH-P_i$ in all studied sediments, which suggested that labile P_o was transformed into bioavailable phosphorus and the nonlabile P_o may become a potential source of available phosphorus, although it was considered as highly resistant fraction.

Key words:organic phosphorus; sediment; eutrophication; sequential extraction

湖泊沉积物中磷的释放是影响上覆水体营养水平的重要因素^[1~3]. 大量研究表明,不同污染状况、深度和生态系统类型的湖泊沉积物中,磷的形态、含量及其释放机制存在较大差异^[4~6],不同形态磷的生物地球化学循环作用不同^[7]. 目前对沉积物中无机磷的形态及其释放机制开展了大量的研究^[1, 8~10, 11]. 有机磷的形态及其迁移转化机制也开展了部分研究^[12~20]. 有机磷是沉积物中磷及有机

质的重要组分,有机磷经磷酸酶水解、细菌降解或光解等作用后很快地转化成生物活性磷,通过间隙水向上覆水体迁移释放,从而维持浮游生物的生长,在

收稿日期:2010-05-01;修订日期:2010-07-26
基金项目:国家水体污染控制与治理科技重大专项(2009ZX07106-001);国家自然科学基金项目(40901248)
作者简介:霍守亮(1981~),男,博士,副研究员,主要研究方向为污染物迁移转化及营养物基准, E-mail: huoshouliang@126.com
* 通讯联系人, E-mail: xibeidou@263.net

水体中重新参加循环^[21~23]。沉积物中磷的潜在释放很大程度上取决于沉积物中有机磷的组分和分布^[24]。因此,研究湖泊沉积物有机磷的形态及其含量分布尤为重要,但目前还缺乏系统的研究。

本实验选择了我国不同地区 7 个典型湖泊,采用 Ivannoff 等^[25]的连续提取方法对沉积物有机磷进行了分级提取,研究不同流域特征、生态结构、污染程度的湖泊沉积物中有机磷形态分布特征,分析有机磷分级组分与其它指标的关系,探讨有机磷组分与生物有效性和湖泊富营养化的关系。

1 材料与方法

1.1 湖泊概况及样品采集

在我国不同地区选择 7 个不同流域特征、生态结构、污染程度的湖泊。其中,东部平原湖区选择富营养化湖泊巢湖,延中线在东西湖区不同污染区域设置 4 个采样点;云贵高原湖区选择富营养化湖泊杞麓湖,中营养湖泊程海,贫营养湖泊泸沽湖,分别

设置 2~3 个采样点;青藏高原湖区选择青海湖,在典型区域设置 2 个采样点;蒙新高原湖区选择草型湖泊乌梁素海和呼伦湖,分别在典型区域设置 2 个采样点。研究湖泊的环境特征和采样点位置见表 1。2009 年 7~12 月用彼得森采泥器采集湖泊表层沉积物样品,装在密封袋中,用干冰覆盖低温密闭保存,运回实验室后经超低温冷冻干燥后研磨过 100 目筛,密封后冷藏保存待分析用。

1.2 样品分析

1.2.1 理化性质分析

称取 2 份 0.5 g 沉积物样品,对其中一份进行灰化(500 ℃下灰化 2 h),经酸提取后(1 mol/L HCl 提取 16 h),采用钼锑抗比色法测定 TP 含量;另一份直接经酸提取(1 mol/L HCl 提取 16 h)后采用钼锑抗比色法测定无机磷(P_i)含量,最后由 TP 和 P_i 相减获得总有机磷(P_o)的含量^[33]。有机质的含量根据沉积物在 500 ℃下(煅烧 2 h)的烧失量计算^[24]。TN 采用元素分析仪(Vario El 型,德国 Elementar 公司)进行测定。

表 1 所研究湖泊的环境特征
Table 1 Geographic and limnological features of the studied lakes

湖名	取样点	东经	北纬	样点水深 <i>H</i> /m	透明度 <i>SD</i> /m	营养状态
巢湖 ^[26]	C1	117°21.716′	31°40.035′	2.6	0.40	富营养
	C4	117°23.026′	31°34.886′	3.0	0.40	
	C14	117°35.942′	31°31.554′	3.8	0.45	中营养
	C16	117°43.491′	31°36.161′	3.2	0.35	
杞麓湖 ^[27]	QL1	102°46.864′	24°10.075′	5.5	0.45	富营养
	QL3	102°45.627′	24°09.483′	4.8	0.40	
	QL5	102°44.382′	24°08.945′	2.0	0.40	
程海 ^[28]	CH1	100°39.525′	26°28.353′	15.0	3.6	中营养
	CH3	100°40.093′	26°32.566′	28.0	4.1	
	CH5	100°40.352′	26°36.073′	30.5	3.8	
泸沽湖 ^[29]	L2	100°49.369′	27°40.644′	29.0	12	贫营养
	L8	100°47.153′	27°42.537′	51.0	12.5	
青海湖 ^[30]	Q4	100°17.904′	36°42.944′	25	3.5	贫营养、咸水湖
	Q7	100°01.428′	37°00.43′	24.5	3.6	
乌梁素海 ^[31]	W5	108°49.947′	40°59.587′	1.5	—	富营养、草型湖
	W9	108°47.568′	40°51.478′	2.0	—	
呼伦湖 ^[32]	H6	117°31.980′	49°1.02′	3.0	—	富营养、草型湖
	H8	117°37.980′	49°18′	4.5	—	

1.2.2 沉积物有机磷的分级连续提取

沉积物有机磷分级连续提取析参照 Ivannoff 等^[25]的土壤 P_o 分级的方法,将沉积物中 P_o 分为 3 种形态:①活性 P_o ,用 0.5mol/L $NaHCO_3$ (pH 8.5) 萃取 16 h. 然后分别取 2 份上清液,一份测定 TP,另一份测定 P_i , P_o 的含量计算为溶液 TP 减去 P_i ;②中活性 P_o ,先用 1 mol/L HCl,后用 0.5 mol/L NaOH 萃

取。0.5 mol/L NaOH 提取液中包括一部分中活性 P_o (fulvic acid- P_o) 和一部分非活性 P_o (humic acid- P_o)。用浓盐酸酸化 0.5 mol/L NaOH 提取液到 pH = 0.2,然后胡敏酸沉淀,富里酸仍然留在溶液里。离心测定上清液中的 P_o 为 fulvic acid- P_o , humic acid- P_o 通过 0.5 mol/L NaOH 提取液中 P_o 扣除 fulvic acid- P_o 而得;③非活性 P_o ,包括 humic acid- P_o 。

和残渣态有机磷(residual P_o). 0.5 mol/L NaOH 提取后的残渣经去离子水冲洗,移入坩锅中在 550 ℃ 下灰化 1 h,再用 1 mol/L H_2SO_4 振荡萃取 24 h 后测定溶液中磷的浓度即为 residual P_o . 实验中对所有样品均取 3 份平行测定并取其平均值,实验误差 < 5%. P_o 的回收率以分级提取各组分中 P_o 之和与总 P_o 的比值计算.

2 结果与讨论

2.1 沉积物特性

7 个湖泊表层沉积物的化学组分含量见表 2. 泸沽湖沉积物中 TP 的含量最高,超过 1 300 mg/L,其它 6 个湖泊沉积物 TP 含量处于 500 ~ 1 300 mg/kg,平均含量顺序依次为杞麓湖 > 巢湖 > 呼伦湖 > 程海 > 乌梁素海 > 青海湖. 沉积物中磷的形态以 P_i 为主, P_i 含量范围为 324.87 ~ 1 218.56 mg/kg,占 TP 的 58.1% ~ 87.8%; P_o 含量范围为 70.71 ~ 463.92 mg/kg,其中泸沽湖 P_o 最高,平均 420.11 mg/kg,乌梁素海和呼伦湖最低,平均分别为 95.96 mg/kg 和 98.49 mg/kg.

沉积物中有机质(OM)含量范围为 4.12% ~ 19.54%,OM 与 P_o 表现出显著相关关系($R^2 = 0.80, p < 0.01$),说明有机质是有机磷的重要载体. 在沉积物中 OM 和 P 尤其是 P_o 的生物地球化学循环有密切联系^[34~37]. P_o 主要来源于陆源输入和食物链等生物过程,其含量大小会直接影响初级生产力的溶解性磷的可利用水平, P_o 可以用来粗略估计有机质的生成和降解,是一种优于 TP 的可指示富营养化程度的指标^[38]. 沉积物中各种形态磷的分布特征不但受地质-地球化学背景的控制,而且与湖泊流域的工业活动、人为因素密切相关^[39]. P_o 含量不仅与有机质含量关系密切,其含量的差异也反映湖泊不同流域特征、污染来源^[34] 和磷的生物地球化学循环的差异. 泸沽湖和青海湖 TP 主要来源于流域自然径流,杞麓湖、巢湖和程海 TP 主要来源于流域的工业、生活和面源污染,不同湖泊沉积物中 P_o 相对含量表明其来源和生物地球化学循环的差异^[40]. Zhang 等^[20] 研究也表明湖泊中 TP 以工业和生活污染来源为主的沉积物中 P_o 相对含量低于以农业面源污染为主的沉积物. 而对于草型富营养化湖泊乌梁素海和呼伦湖 P_o 相对含量明显偏低,仅为 12.3% ~ 17.6%,可能是草-藻性湖泊初级生产力生长过程中大量利用了 P_o 的结果.

2.2 沉积物中 P_o 的形态分布特征

表 2 所研究沉积物的理化性质					
Table 2 General chemical characteristics of the studied sediments					
取样点	OM/%	TP	P_i	P_o	TN
		/mg·kg ⁻¹	/mg·kg ⁻¹	/mg·kg ⁻¹	/g·kg ⁻¹
C1	7.46	1071.84	866.54	205.3	2.33
C4	6.94	662.89	466.37	196.52	1.72
C14	6.86	493.34	330.97	162.37	1.45
C16	6.92	525.77	355.67	170.1	1.31
Q4	6.86	517.26	342.64	174.62	2.44
Q7	6.92	519.8	324.87	194.92	2.77
QL1	16.74	829.68	501.25	328.43	7.07
QL3	19.54	849.69	525.77	323.92	6.09
QL5	16.06	702.4	408.29	294.11	11.31
CH1	8.42	655.74	492.37	163.37	1.69
CH3	5.7	614.26	475.65	138.61	1.87
CH5	7.38	631.28	487.62	143.66	2.19
L2	11.82	1 458.25	940.21	463.92	2.75
L8	16.4	1 576.8	1 218.56	376.29	6.53
W5	4.4	712.12	590.91	121.21	1.19
W9	4.12	540.4	469.7	70.71	0.76
H6	7.88	742.42	656.57	90.91	—
H8	6.18	601.91	497.37	106.06	—

沉积物中 P_o 各形态的含量、相对分布和回收率如表 3 所示. 7 个湖泊的沉积物 P_o 提取回收率在 84.71% ~ 109.31% 之间,平均为 100.5% ± 2.1%. 重度污染沉积物中有机磷各组分含量明显高于中度(无)污染沉积物. 不同沉积物中的不同有机磷组分变化很大,但各组分的相对含量顺序为:residual P_o > HCl- P_o > fulvic acid- P_o > humic acid- P_o > $NaHCO_3$ - P_o , 平均的相对比例为 8.3:3.1:2.2:1.8:1.0,这与 Zhang 等^[20] 和 Jin 等^[41] 的研究结果相一致. 不同湖泊沉积物的 P_o 形态以中活性 P_o 和非活性 P_o 为主,二者占有机磷总量的 90% 以上,其含量分别在 36.16 ~ 99.73 mg/kg 和 22.02 ~ 98.77 mg/kg 之间,占总 P_o 的 15.12% ~ 66.73% 和 27.99% ~ 77.72%. 活性 P_o 含量是沉积物中 P_o 中含量最小的组分,其含量为 2.02 ~ 43.16 mg/kg,占 P_o 的 1.44% ~ 9.50%,7 个湖泊的活性 P_o 的平均相对含量为 6.1%,略低于前人报道的土壤中的相对含量(7%)^[42],活性 P_o 是土壤 P_o 中最可迅速矿化部分^[43]. 活性 P_o 含量较低主要是因为湖泊环境中沉积物-水界面的相互作用较为强烈,活性 P_o 很容易被分解为小分子化合物或磷酸盐,进而释放到上覆水体中^[12,20].

除程海以外其它 6 个湖泊 HCl- P_o 是中活性有机磷的主要组分,含量为 17.22 ~ 51.12 mg/kg,占总 P_o 的 12.11 ~ 55.11%,fulvic acid- P_o 含量为 5.59 ~ 47.01 mg/kg,占总 P_o 的 3.01% ~ 24.85%. 浅水

湖泊巢湖、乌梁素海和呼伦湖的活性和中活性 P_o 。高于深水湖程海、青海湖和泸沽湖。在深水湖泊中颗粒态有机质除了非活性部分,其余在沉淀到底部之前已经循环入水生态系统^[20],而浅水湖泊中尽快沉积物-水界面生物地球化学作用强烈,降解了一部分有机质,但悬浮物和有机质沉降通量明显高于深水湖泊^[44, 45]。已有对土壤的研究表明活性 P_o 。和中活

性 P_o 。的生物可利用性比非活性有机磷高,是土壤中植物可利用性磷的主要来源^[46],可以有力指示土壤是否富含磷和有机质,评价土壤 P_o 。的生物可利用性^[47]。生物可利用性 P_o 。(活性 P_o 。和中活性 P_o 。)在重度污染沉积物中的含量比较高,Rydin^[48]在研究瑞典 Erken 湖沉积物磷的形态时,发现大约有 50% 的 P_o 。可以降解为生物可利用磷形态。

表 3 沉积物中不同 P_o 。组分的含量、相对分布率和回收率¹⁾

Table 3 Concentrations, relative distribution and the recovery of different P_o fractions in the sediments							
取样点	活性 P_o 。	中活性 P_o 。		非活性 P_o 。		总提取 P_o 。 /mg·kg ⁻¹	提取率/%
	(NaHCO ₃ - P_o)	HCl- P_o 。	fulvic acid- P_o 。	humic acid- P_o 。	residual P_o 。		
	/mg·kg ⁻¹	/mg·kg ⁻¹	/mg·kg ⁻¹	/mg·kg ⁻¹	/mg·kg ⁻¹		
C1	16.18 (7.96)	41.75 (20.54)	47.01 (23.12)	13.22 (6.50)	85.10 (41.87)	203.26	99.01
C4	18.06 (8.94)	36.27 (17.96)	30.87 (15.29)	21.05 (10.42)	95.67 (47.38)	201.92	102.75
C14	13.83 (8.70)	65.21 (41.03)	17.40 (10.95)	16.39 (10.31)	46.12 (29.02)	158.95	97.89
C16	8.98 (5.12)	41.4 (23.58)	27.5 (15.67)	11.49 (6.55)	86.17 (49.09)	175.54	103.2
Q4	4.87 (2.80)	24.72 (14.22)	24.15 (13.89)	48.33 (27.80)	71.78 (41.29)	173.85	99.56
Q7	11.2 (6.08)	17.22 (9.35)	18.94 (10.28)	52.65 (28.59)	84.16 (45.70)	184.17	94.48
QL1	16.64 (4.80)	43.54 (12.56)	21.34 (6.16)	12.63 (3.64)	252.53 (72.84)	346.68	105.56
QL3	9.01 (2.54)	48.66 (13.74)	21.24 (6.00)	7.5 (2.12)	267.68 (75.60)	354.09	109.31
QL5	8.28 (2.81)	51.59 (17.48)	13.58 (4.60)	9.52 (3.23)	212.12 (71.88)	295.09	100.33
CH1	7.58 (4.75)	20.71 (12.96)	73.78 (46.19)	19.06 (11.93)	38.61 (24.17)	159.74	97.78
CH3	2.02 (1.44)	15.66 (11.2)	48.87 (34.94)	16.39 (11.72)	56.93 (40.7)	139.87	100.91
CH5	3.03 (2.01)	12.63 (8.37)	44.68 (29.61)	32.63 (21.63)	57.92 (38.39)	150.89	105.03
L2	34.76 (8.85)	47.6 (12.11)	11.84 (3.01)	58.67 (14.93)	240.10 (16.10)	392.97	84.71
L8	43.16 (9.50)	57.12 (15.12)	42.61 (11.28)	35.51 (9.40)	199.26 (52.76)	377.66	100.36
W5	11.98 (9.27)	46.88 (40.17)	5.86 (5.02)	16.63 (14.25)	35.35 (30.29)	116.7	96.28
W9	5.32 (7.25)	40.43 (55.11)	5.59 (7.62)	9.39 (12.80)	12.63 (17.22)	73.36	103.75
H6	6.21 (6.30)	37.72 (38.26)	10.64 (10.79)	13.71 (13.91)	30.3 (30.74)	98.58	108.44
H8	5.72 (5.27)	45.48 (41.88)	26.99 (24.85)	17.77 (16.36)	12.63 (11.63)	108.59	102.39

1) 括号中为该组分占总 P_o 。的质量分数

非活性有机磷的来源主要是陆源排放,并可在矿化成岩过程中逐渐地转化为生物可利用磷^[49]。所研究湖泊沉积物中非活性 P_o 。含量为 22.02 ~ 298.77 mg/kg, 占总 P_o 。的 27.99% ~ 77.72%。巢湖、青海湖、杞麓湖、程海和泸沽湖沉积物 P_o 。以非活性 P_o 。为主要组分,含量为 57.67 ~ 298.77 mg/kg, 占总 P_o 。的 31.03 ~ 77.72%, 而草型富营养化湖泊乌梁素海和呼伦湖中,非活性 P_o 。为 22.02 ~ 51.98 mg/kg, 占总 P_o 。的 27.99% ~ 44.65%。可能原因是草型湖泊磷的生物转化作用更为明显,非活性 P_o 。在强烈的生物作用下迅速转化为中活性和活性 P_o 。另外,不同营养程度和不同生态类型湖泊沉积物中 P_o 。分级组分不同含量影响磷在沉积物-水界面的交换^[40]。

residual P_o 。含量为 12.63 ~ 267.68 mg/kg, 占总 P_o 。的 11.63% ~ 75.60%。residual P_o 。也是湖泊沉积物中的 P_o 。主要组成部分。例如,残渣中的植酸-P 是

环境中肌糖磷酸酯类物质的主要成分,是一类重要的含磷有机化合物,广泛分布在土壤和水体沉积物中^[13,50],直接参与生态系统的物质和能量循环。因此,加强对沉积物中 residual P_o 。的研究也尤为重要。

2.3 沉积物有机磷各形态与其他因素之间的关系

表 4 为在 P_o 。形态分析的同时测定的 P_i 含量及其相对分布。各湖泊沉积物中 P_i 以 HCl- P_i 为主,含量为 181.31 ~ 890.25 mg/kg, 占总 P_i 的质量分数为 36.81% ~ 91.16%; 其次是 NaOH- P_i 和 NaHCO₃- P_i , 含量分别在 23.99 ~ 547.98 mg/kg 和 2.53 ~ 233.75 mg/kg 之间, 占总 P_i 的 6.48% ~ 56.38% 和 0.56% ~ 17.01%。

在 Ivanoff 等^[25]方法中,根据 P_i 的相对溶解性将它们分为活性 P_i (NaHCO₃- P_i) 和非活性 P_i (HCl- P_i 和 NaOH- P_i) 两部分。NaHCO₃ 提取无机磷 (Olsen-P) 是代表土壤营养水平的重要指标,当其含量 > 46 mg·kg⁻¹ 表明土壤已经达到了一个较高的营

养水平^[51];在沉积物中,Olsen-P 与总磷存在明显的相关性,且在一定范围内 Olsen-P 也成为了藻类可利用磷的量化指标^[52],被认为是生物有效磷,与水体溶解态活性磷关系密切. 本研究中除泸沽湖以外其它 6 个湖泊沉积物中 $\text{NaHCO}_3\text{-P}_i$ 的相对分布与所研究湖泊的富营养化情况一致. HCl-P_i 也就是通常所说的 Ca-P , 是沉积物中较为稳定的 P 形态, 且常常被永久地淹埋入深层沉积物中而难于被藻类等浮

游生物所利用^[10,53, 54]. 已有的研究表明, HCl-P_i 可能和具有明显缓冲作用的 NaOH-P_i 一样作为可利用磷的缓冲,转化为可利用磷^[55]. NaOH-P_i 一般指和 Al、Fe 等氧化物或氢氧化物结合的磷,当沉积物-水界面处在厌氧环境下, NaOH-P_i 可以被释放出来以满足浮游生物生长的需要^[9,10,56]. 本研究湖泊中沉积物污染程度越高,Fe-P 的含量越高,所以 Fe-P 也可以作为环境污染情况的一个标志^[57].

表 4 各沉积物化学提取液中 P_i 的含量和质量分数

Table 4 Concentrations and relative distributions of P_i fractions in the lake sediments

取样点	$\text{NaHCO}_3\text{-P}_i$		HCl-P_i		NaOH-P_i		总提取 P_i / $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$
	含量/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	质量分数/%	含量/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	质量分数/%	含量/ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	质量分数/%	
C1	93.14	10.75	656.41	75.52	118.99	13.73	866.54
C4	62.5	13.4	313.73	67.27	90.14	19.32	466.37
C14	23.53	7.11	198.53	59.98	108.91	32.91	330.97
C16	26.47	7.44	214.1	60.2	115.1	32.36	355.67
Q4	13.75	3.7	331.5	89.17	26.52	7.13	371.77
Q7	8.75	2.36	337.75	91.16	23.99	6.48	370.49
QL1	26.21	5.23	359.06	71.63	115.98	23.14	501.25
QL3	27.35	5.2	363.11	69.06	135.31	25.74	525.77
QL5	15.05	3.69	292.72	71.69	100.52	24.62	408.29
CH1	27.27	5.54	370.71	75.29	94.39	19.17	492.37
CH3	28.28	5.96	358.08	75.28	89.29	18.77	475.65
CH5	31.82	6.53	381.82	78.3	73.98	15.17	487.62
L2	66.25	6.82	357.75	36.81	547.98	56.38	971.98
L8	233.75	17.01	890.25	64.79	250	18.2	1 374
W5	25.25	4.3	497.47	84.79	63.99	10.91	586.71
W9	2.53	0.56	386.78	86.27	59.04	13.17	448.35
H6	41.67	6.42	534.93	82.37	72.83	11.21	649.43
H8	5.05	2.21	181.31	79.51	41.67	18.27	228.03

巢湖、泸沽湖、乌梁素海、呼伦湖表层沉积物中“活性”磷($\text{NaHCO}_3\text{-P}_i$, 活性与中活性 P_o) 的相对分布比青海湖、程海、杞麓湖要高,这些差异可能反映了湖泊的营养水平与不同湖泊环境下沉积物中 P_i 与 P_o 形态之间的转化关系. 事实上,磷在表层沉积物和上覆水体之间处于动态的平衡^[58],它们在一定的环境状况下可以相互转化^[47,59]. 在这个过程中,微生物的活动起着非常重要的作用,在有氧条件下,沉积物中的细菌可以吸收过量的磷形成细胞内的聚合磷酸盐,其在厌氧条件下能迅速被矿化成正磷酸盐并释放到水体中^[60].

沉积物中 P_o 各形态和 OM、TN、TP、 P_i 、 P_o 、 $\text{NaHCO}_3\text{-P}_i$ 、 HCl-P_i 和 NaOH-P_i 的相关性见表 5. 从表中可以看出,7 个湖泊的 18 个采样点非活性 P_o 与 OM 显著正相关,而活性 P_o 和中活性 P_o 与 OM 未表现出明显的相关关系. 排除杞麓湖的 3 个点位后,OM 与活性 P_o 、中活性 P_o 和非活性 P_o 都表现出显著相关关系. 可能是在有机质污染较重的杞麓

湖,沉积物-水界面有机质的分解导致了有机磷的矿化,释放到上覆水体^[61];有机质的累积速率超过其矿化水平,使有机磷迅速埋藏,也是导致外源磷输入损失的途径之一^[19, 62]. 活性 P_o 、中等活性 P_o 都与 $\text{NaHCO}_3\text{-P}_i$ 表现出显著相关,说明二者具有潜在的生物有效性^[19],可有效补充沉积物或上覆水体 $\text{NaHCO}_3\text{-P}_i$ 因释放和生物利用的损失. 对于 7 个湖泊的所有样品,活性 P_o 和 TP、 P_i 、 P_o 、 $\text{NaHCO}_3\text{-P}_i$ 、 NaOH-P_i 呈显著正相关,说明活性 P_o 很容易转化为生物可利用磷. 冯跃华等^[63] 研究水稻土 P_o 形态时发现除高稳性 P_o 之外,活性 P_o 、中活性 P_o 和中稳性 P_o 均与土壤有机质、总 P_o 和有效磷($\text{NaHCO}_3\text{-P}_i$) 呈显著正相关关系. 非活性 P_o 与 OM、TP、 P_o 、 NaOH-P_i 呈显著相关,与 P_i 、 $\text{NaHCO}_3\text{-P}_i$ 、 HCl-P_i 相关性并不显著,表明非活性 P_o 也可能成为生物可利用磷的潜在源. NaOH-P_i 可用来评价沉积物短期和长期可利用性磷,是测定藻类可利用磷的重要手段之一,其生

物活性相对较高^[10]. 本研究中沉积物非活性 P_o 与 NaOH-P_i 显著正相关关系可能反映了在湖泊环境中非活性 P_o 只是化学溶解上的相对“惰性”,它仍具有潜在的生物活性.

表 5 各湖泊沉积物中不同形态有机磷及其它地理化学参数之间的相关系数¹⁾
Table 5 Correlation coefficients between P_o fractions and other geochemical parameters

类型	OM	TN	TP	P _i	P _o	NaHCO ₃ -P _i	HCl-P _i	NaOH-P _i
活性 P _o	0.44 (0.854 **)	0.228 (0.755 **)	0.882 ** (0.894 **)	0.802 ** (0.811 **)	0.759 ** (0.894 **)	0.823 ** (0.833 **)	0.561 * (0.561 *)	0.757 ** (0.767 **)
中活性 P _o	0.322 (0.516 *)	0.166 (0.406)	0.432 (0.431)	0.453 (0.460)	0.286 (0.314)	0.587 * (0.598 *)	0.328 (0.333)	0.228 (0.226)
非活性 P _o	0.877 ** (0.795 **)	0.723 ** (0.707 **)	0.636 ** (0.789 **)	0.381 (0.622 *)	0.959 ** (0.975 **)	0.354 (0.612 *)	0.173 (0.341)	0.634 ** (0.834 **)

1) 括号内为除杞麓湖 6 个湖泊采样点的沉积物数据; * 和 ** 分别表示显著水平 $p < 0.05$ 和 $p < 0.01$

3 结论

(1)沉积物中 OM 和 P_o 的生物地球化学循环密切联系,不同湖泊沉积物中 OM 与 P_o 表现出显著相关关系. 不同湖泊沉积物中 P_o 相对含量的差异表明其来源和生物地球化学循环的不同,重污染沉积物中有机磷各组分含量明显高于中度污染沉积物.

(2)沉积物中的不同 P_o 组分的相对含量顺序为: residual P_o > HCl-P_o > fulvic acid-P_o > humic acid-P_o > NaHCO₃-P_o, 平均的相对比例为 8.3:3.1:2.2:1.8:1.0. 除杞麓湖外,其它湖泊的 OM 与活性 P_o、中活性 P_o 和非活性 P_o 都表现出显著相关关系.

(3)活性 P_o 和 TP、P_i、P_o、NaHCO₃-P_i、NaOH-P_i 呈显著正相关,非活性 P_o 与 OM、TP、P_o、NaOH-P_i 呈显著相关,与 P_i、NaHCO₃-P_i、HCl-P_i 相关性并不显著. 沉积物非活性 P_o 与 NaOH-P_i 显著正相关关系反映了在湖泊环境中非活性 P_o 只是化学溶解上的相对“惰性”,它仍具有潜在的生物活性.

致谢:感谢玉溪师范学院吴献花老师、安徽建筑工业学院刘绍根老师和兰州交通大学陈学明老师对现场样品采集给予的帮助.

参考文献:

[1] 张路, 范成新, 王建军, 等. 太湖水土界面氮磷交换通量的时空差异[J]. 环境科学, 2006, **27**(8): 1537-1543.
[2] Xie L Q, Xie P, Tang H J. Enhancement of dissolved phosphorus release from sediment to lake water by Microcystis blooms—an enclosure experiment in a hyper-eutrophic, subtropical Chinese lake [J]. Environmental Pollution, 2003, **122**: 391-399.
[3] Norton S A, Coolidge K, Amirbahman A, *et al.* Speciation of Al, Fe, and P in recent sediment from three lakes in Maine, USA [J]. Science of the Total Environment, 2008, **404**: 276-283.
[4] Wang S R, Jin X C, Pang Y, *et al.* Phosphorus fractions and

phosphate sorption characteristics in relation to the sediment compositions of shallow lakes in the middle and lower reaches of Yangtze River region, China [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2005, **289**: 339-346.
[5] 金相灿, 孟凡德, 姜霞, 等. 太湖东北部沉积物理化特征及磷赋存形态研究[J]. 长江流域资源与环境, 2006, **15**(3): 388-394.
[6] Havens K E, Fukushima T, Xie P, *et al.* Nutrient dynamics and eutrophication of shallow lakes Kasumigaura (Japan), Donghu (PR China) and Okeechobee (USA) [J]. Environmental Pollution, 2001, **111**: 263-272.
[7] 翁焕新, 刘云峰. 滨海沉积物和间隙水中的磷研究 [J]. 环境科学学报, 1997, **17**(2): 148-153.
[8] Petticrew E L, Arocena J M. Evaluation of iron-phosphate as a source on internal lake phosphorus loadings [J]. Science of the Total Environment, 2001, **266**: 87-93.
[9] Zhou Q, Gibson C E, Zhu Y. Evaluation of phosphorus bioavailability in sediments of three contrasting lakes in China and the UK [J]. Chemosphere, 2001, **42**: 221-225.
[10] Kaiserli A, Voutsas D, Samaran C. Phosphorus fractionation in lake sediments-Lakes Volvi and Koronia, N. Greece [J]. Chemosphere, 2002, **46**: 1147-1155.
[11] 步青云, 金相灿, 王圣瑞. 长江中下游浅水湖泊表层沉积物潜在可交换性磷研究 [J]. 地理研究, 2007, **26**(1): 117-124.
[12] Oluyedun O A, Ajayi S O, Van Loon G W. Methods for fractionation of organic phosphorus in sediment [J]. Science of the Total Environment, 1991, **106**: 243-252.
[13] Golterman H, Paing J, Serrano L, *et al.* Presence of and phosphate release from polyphosphates or phytate phosphate in lake sediments [J]. Hydrobiologia, 1998, **364**: 99-104.
[14] Hupfer M, Gächter R, Rügger H. Polyphosphate in lake sediments: ³¹P NMR spectroscopy as a tool for its identification [J]. Limnology and Oceanography, 1995, **40**(3): 610-617.
[15] Hupfer M, Lewandowski J. Retention and early diagenetic transformation of phosphorus in Lake Arendsee (Germany)-consequences for management strategies [J]. Archiv Fur

- Hydrobiologie, 2005, **164**(2): 143-167.
- [16] Carman R, Edlund G, Damberg C. Distribution of organic and inorganic phosphorus compounds in marine and lacustrine sediments: a ^{31}P NMR study [J]. Chemical Geology, 2000, **163**: 101-114.
- [17] Reitzel K, Ahlgren J, Gogoll A, *et al.* Effects of aluminum treatment on phosphorus, carbon, and nitrogen distribution in lake sediment: A ^{31}P NMR study [J]. Water Research, 2006, **40**: 647-654.
- [18] Reitzel K, Ahlgren J, DeBrabandere H, *et al.* Degradation rates of organic phosphorus in lake sediment [J]. Biogeochemistry, 2007, **82**: 15-28.
- [19] 高海鹰, 刘韬, 丁士明, 等. 滇池沉积物有机磷形态分级特征[J]. 生态环境, 2008, **17**(6): 2137-2140.
- [20] Zhang R Y, Wu F C, Liu C Q, *et al.* Characteristics of organic phosphorus fractions in different trophic sediments of lakes from the middle and lower reaches of Yangtze River region and Southwestern Plateau, China [J]. Environmental Pollution, 2008, **152**: 366-372.
- [21] Jensen H S, Kristensen P, Jeppesen E, *et al.* Iron: phosphorus ratio in surface sediment as an indicator of phosphate release from aerobic sediments in shallow lakes [J]. Hydrobiologia, 1992, **235/236**: 731-743.
- [22] Baldwin D S. The phosphorus composition of a diverse series of Australian sediments [J]. Hydrobiologia, 1996, **335**: 63-73.
- [23] Zhang T X, Wang X R, Jin X C. Variations of alkaline phosphatase activity and P fractions in sediments of a shallow Chinese eutrophic lake (Lake Taihu) [J]. Environmental Pollution, 2007, **150**: 288-294.
- [24] Murphy T, Lawson A, Kumagai M, *et al.* Release of phosphorus from sediments in Lake Biwa [J]. Limnology, 2001, **2**: 119-128.
- [25] Ivanoff D B, Reddy K R, Robinson S. Chemical fractionation of organic phosphorus in selected histosols [J]. Soil Science, 1998, **163**: 36-45.
- [26] Xu F L. Exergy and structural exergy as ecological indicators for the development state of the Lake Chaohu ecosystem [J]. Ecological Modelling, 1997, **99**: 41-49.
- [27] 和丽萍, 陈异晖, 赵祥华. 杞麓湖“十五”期间污染底泥环境疏浚工程效益评估研究[J]. 环境科学导刊, 2007, **26**(5): 31-36.
- [28] 吴敬禄, 王苏民. 云南程海富营养化过程的碳氧稳定同位素示踪[J]. 第四纪研究, 2003, **23**(5): 557-564.
- [29] 万晔. 泸沽湖自然生态系统结构研究[J]. 地理学与国土研究, 1998, **51**(54): 51-54.
- [30] 冯宗炜, 冯兆忠. 青海湖流域主要生态环境问题及防治对策[J]. 生态环境, 2004, **13**(4): 467-469.
- [31] 李卫平, 李畅游, 史小红, 等. 内蒙古乌梁素海氮、磷营养元素分布特征及地球化学环境分析[J]. 资源调查与环境, 2008, **29**(2): 131-138.
- [32] 李卫平, 李畅游, 张晓晶, 等. 内蒙古呼伦湖沉积物营养元素分布及环境污染评价[J]. 干旱区资源与环境, 2010, **24**(6): 159-163.
- [33] 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**: 187-197.
- [34] Ingall E D, Van Cappellen P. Relation between sedimentation rate and burial of organic phosphorus and organic carbon in marine sediments [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1990, **54**: 373-386.
- [35] Whitton B A, Grainger S L J, Hawley G R W, *et al.* Cellbound and extracellular phosphatase activities of cyanobacterial isolates [J]. Microbial Ecology, 1991, **21**: 85-98.
- [36] Ruiz-Fernande 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 mater and nutrients [J]. Environmental Pollution, 2002, **118**: 365-377.
- [37] 姜敬龙, 吴云海. 底泥磷释放的影响因素[J]. 环境科学与管理, 2008, **33**(6): 43-46.
- [38] Vaalgamaa S. The effect of urbanisation on Laajalahti Bay, Helsinki City, as reflected by sediment geochemistry [J]. Marine Pollution Bulletin, 2004, **48**: 650-662.
- [39] 刘浏, 刘晓端, 徐清, 等. 密云水库沉积物中磷的形态和分布特征[J]. 岩矿测试, 2003, **22**(2): 81-85.
- [40] Ruban V, López-Sánchez J F, Pardo P, *et al.* Harmonized protocol and certified reference material for the determination of extractable contents of phosphorus in freshwater sediments e a synthesis of recent works [J]. Fresenius Journal of Analytical Chemistry, 2001, **370**: 224-228.
- [41] Jin X C, Wang S R, Chu J Z, *et al.* Organic phosphorus in shallow lake sediments in middle and lower reaches of the Yangtze River area in China [J]. Pedosphere, 2008, **18**(3): 394-400.
- [42] Bowman R A, Cole C V. An exploratory method for fractionation of organic phosphorus from grassland soils [J]. Soil Science, 1978, **125**: 95-101.
- [43] Tiessen H, Stewart J W B, Cole C V. Pathways of phosphorus transformation in soils of differing pedogenesis [J]. Soil Science Society of America Journal, 1984, **48**: 853-858.
- [44] Hu C H, Pu P M. Downward flux of suspended substance and organic decomposition rate in Wulihu Bay, Taihu Lake [J]. Oceanologia et Limnologia Sinica, 2000, **31**: 327-333.
- [45] Wang J, Chen X, Zhu X H. Taihu lake, lower Yangtze drainage basin: evolution, sedimentation rate and the sea level [J]. Geomorphology, 2001, **41**: 183-193.
- [46] Turner B L, Condron L M, Cade-Menun B J, *et al.* Extraction of soil organic phosphorus [J]. Talanta, 2005, **66**: 294-306.
- [47] Lindo P V, Taylor R W, Adriano D C, *et al.* Fractionation of residual phosphorus in a highly weathered sludge treated soil: Organic phosphorus [J]. Communications in Soil Science and Plant Analysis, 1995, **26**: 2639-2653.
- [48] Rydin E. Potentially mobile phosphorus in Lake Erken sediment [J]. Water Research, 2000, **34**: 2037-2042.

[49] 扈传昱, 潘建明, 刘小涯. 珠江口沉积物中磷的赋存形态 [J]. 海洋环境科学, 2001, **20**(4): 21-25.

[50] Suzamura M, Kamatani A. Mineralization of inositol hexaphosphate in aerobic marine sediment; implications for the phosphorus cycle[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1995, **59**: 1021-1026.

[51] Heckrath G, Brookes P C, Poulton P R, *et al.* Phosphorus leaching from soils containing different phosphorus concentrations in the Broadbalk Experiment [J]. Journal of Environmental Quality, 1995, **24**: 904-910.

[52] 金相灿, 卢少勇, 王开明, 等. 巢湖城区洗耳池沉积物磷及其生物有效磷的分布研究[J]. 农业环境科学学报, 2007, **26**(3): 847-851.

[53] Perkins R G, Underwood G J C. The potential for phosphorus release across the sediment-water interface in an eutrophic reservoir dosed with ferric sulphate[J]. Water Research, 2001, **35**(6): 1399-1406.

[54] Ribeiro D C, Martins G, Nogueira R, *et al.* Phosphorus fractionation in volcanic lake sediments (Azores-Portugal) [J]. Chemosphere, 2008, **70**: 1256-1263.

[55] Guo F, Yost R S, Hue N V, *et al.* Changes in phosphorus fractions in soils under intensive plant growth [J]. Soil Science Society of America Journal, 2000, **64**: 1681-1689.

[56] Wang S R, Jin X C, Zhao H C, *et al.* Phosphorus fractions and its release in the sediments from the shallow lakes in the middle and lower reaches of Yangtze River area in China [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2006, **273**: 109-116.

[57] Hisashi J. Fractionation of phosphorus and releasable traction in sediment mud of Osaka Bay [J]. Bulletin of the Japanese Society of Scientific Fisheries, 1983, **49**(3): 447-454.

[58] Penn M R, Auer M T, Van Orman E L, *et al.* Phosphorus diagenesis in lake sediments; investigations using fractionation techniques [J]. Marine Freshwater Research, 1995, **46**: 89-99.

[59] Istvanovics V. Transformations between organic and inorganic sediment phosphorus in Lake Balaton [J]. Hydrobiologia, 1993, **253**: 193-201.

[60] Khoshmanesh A, Hart B T, Duncan A. Luxury uptake of phosphorus by sediment bacteria [J]. Water Research, 2002, **36**: 774-778.

[61] Pierce A, Gwenaelle C, Pascall L. Phosphorus diagenesis in sediment of the Thau Lagoon [J]. Estuarine, Coastal and Shelf Science, 2007, **27**: 447-456.

[62] Ahlgren J, Reitzel K, Tranvil L, *et al.* Degradation of organic phosphorus compounds in anoxic Baltic Sea sediments: A ³¹P nuclear magnetic resonance study [J]. Limnology & Oceanography, 2006, **51**(5): 2341-2348.

[63] 冯跃华, 张杨珠. 湖南省主要类型水稻土有机磷形态分级研究[J]. 湖南农业大学学报(自然科学版), 2001, **27**(1): 24-28.