

长江中下游与西南高原不同营养水平湖泊沉积物 中机磷的形态特征

张润宇^{a,b}, 吴丰昌^{a,*}, 刘丛强^a, 傅平青^a, 黎文^a, 王立英^a, 廖海清^a, 郭建阳^a

(^a中国科学院地球化学研究所环境地球化学国家重点实验室, 贵阳 550002; ^b中国科学院研究生院, 北京 100039)

摘要: 本研究改进了土壤有机磷的分级方法, 将其应用于长江中下游与西南高原地区 6 个不同营养水平湖泊沉积物中有机磷的赋存形态研究, 并讨论了它们与无机磷分布及沉积物污染程度的关系。研究表明: 沉积物中各种有机磷组分的含量顺序依次为: 残渣磷 > HCl-Po > 富里酸磷 > 胡敏酸磷 > NaHCO₃-Po, 平均相对比值为 8.7:4.6:3.2:2.1:1.0。活性 Po, 中活性 Po, 特别是非活性 Po 与总有机质、有机磷和 NaOH-Pi 呈显著正相关, 但与总磷、无机磷、NaHCO₃-Pi 和 HCl-Pi 含量的相关性并不显著。其中, 长江中下游湖泊沉积物有机磷以中活性 Po 为主, 占总有机磷的 47.3% - 47.8%; 而西南高原湖泊沉积物有机磷主要是非活性 Po, 占总有机磷的 54.0 - 64.9%。而无机磷的形态分布正好相反, 长江中下游地区湖泊沉积物中 " 活性 " 无机磷含量较低, 西南高原湖泊沉积物 " 活性 " 无机磷含量较高, 反映了不同湖泊沉积环境中无机磷与有机磷之间的相互转化关系。重污染沉积物中有机磷及其各形态的含量均高于轻污染和未污染沉积物中的含量, 表明了有机磷是富营养化水体的重要内源。本研究对深入揭示沉积物有机磷形态及其对富营养化的贡献有十分重要的意义。

关键词: 沉积物; 有机磷; 富营养化; 长江中下游; 西南高原

1 引言

磷是湖泊水生生态系统初级生产力的关键限制因子(Kaiserli et al., 2002; Ahlgren et al., 2005)。前人已对磷的生物地球化学循环开展了许多研究工作(金相灿等, 1995, 2006; Havens et al., 2001)。沉积物中磷的释放是影响湖泊上覆水体磷浓度的重要因素, 也是水体富营养化的主要内源(Ramm and Scheps, 1997; Xie et al., 2003)。因此, 研究沉积物中磷的赋存形态、含量分布及其生物地球化学循环, 对阐明湖泊中磷的迁移转化过程, 以及水体富营养化机理研究、控制和管理有重要的意义(Zhou et al., 2001; SØndergaard et al., 2003; Jin et al., 2006)。化学连续提取法已被广泛应用于沉积物中磷形态特征的研究(Hupfer et al., 1995; Ruban et al., 2001; Fytianos and Kotzakioti, 2005), 通常将磷分为无机磷和有机磷两类(Barbanti et al., 1994), 无机磷包括与铁、铝、钙等化合物或粘土矿物结合的磷(Hieltjes and Lijklema, 1980), 有机磷则为各种含磷有机化合物或与有机体螯合的磷(Carman et al., 2000), 目前主要对无机磷形态及其生物可利用性进行了大量的研究(Zhou et al., 2001; Kaiserli et al., 2002)。事实上, 有机磷也是沉积物中重要的化学组分(Pettersson, 2001), 但仅被作为无机磷萃取后的残渣或难溶部分(Ruttenburg, 1992; Graca and Bolalek, 1998)。

研究表明, 有机磷可以经磷酸酶水解, 细菌降解或光解等作用后很快地转化成生物活性磷, 维持浮游生物的生长(Jansson et al., 1988; Ahlgren et al., 2005)。为了全面揭示磷的生物地球化学过程及其与水体富营养化的关系, 有必要对有机磷的赋存形态加以研究。Bowman 和 Cole(1978)较早地提出了系统的土壤有机磷形态分析方法, 将土壤有机磷分为 4 种: 活性 Po、中活性 Po、中稳性 Po 和高稳性 Po。后来在土壤和沉积物研究中发现该方法存在有机磷回收不完全的严重缺陷(Oluyedun et al., 1991)。此后的研究工作对此做了进一步的修正(Sharpley and Smith, 1985; Ivanoff et al., 1998; Fan et al., 1999)。其中,

Ivanoff et al.(1998)在分析有机土壤中有有机磷形态时,增加了对微生物磷和残渣磷的分析,弥补了前人回收率低的不足。然而,目前尚未见针对湖泊沉积物中有有机磷形态的系统分级研究(Sommers et al.,1972;Oluyedun et al., 1991; Golterman, 1998)。

富营养化已成为中国湖泊水体面临的主要问题,它不但制约了湖泊资源的可利用性,而且直接影响着人类的健康生存与社会经济的持续发展(Yu, 2000)。我国现有 66%以上的湖泊和水库处于富营养化水平,其中重富营养化占总水体的 22%(Huang, 2001)。长江中下游和西南高原湖泊是中国富营养化最严重的水体(王雨春, 2001),对其沉积物中有有机磷化学形态及其生物地球化学循环研究十分必要。本研究的主要目的是:①综合改进了 Bowman – Cole(1978)与 Ivanoff et al.(1998)土壤有机磷形态分析方法,将之应用到长江中下游和西南高原湖泊沉积物中有有机磷的形态特征研究;②讨论有机磷的赋存形态与无机磷形态分布和沉积物污染程度之间的关系。

2 材料与方 法

2.1 研究区域

本研究选择了 6 个不同营养水平的湖泊 – 梅梁湾、鼋头渚、贡湖、红枫湖、百花湖和洱海。梅梁湾、鼋头渚和贡湖主要位于长江中下游地区的太湖流域内,太湖是中国第三大淡水湖,地理位置东经 119° 54′ -126° 36′ ,北纬 30° 56′ -31° 33′ ,水面总面积 2338.11 km²,平均水深 1.89 m,也是我国最大的浅水湖泊(Chen, 2001)。梅梁湾和鼋头渚均位于太湖的西北部,是无锡市和周边地区主要的水源地,鼋头渚还是当地的重要风景旅游区,由于工业和生活废水的排放,这两片水域已被严重污染(Shen et al., 2001; 耿金菊等, 2006)。贡湖位于太湖的东北部,湖体水面广阔,流动性好,有大型的沉水植物生长,水体自净能力强,处于中营养水平(Fan et al., 1997)。红枫湖、百花湖和洱海位于西南高原地区,该地区湖泊多为深水湖泊,最深可达 50 m。洱海位于云南省大理市北,是云南省最大的断陷湖。红枫湖、百花湖是贵州中部的两个人工湖泊,是贵阳市的主要水源地。近十年来,这些湖泊水质恶化,已经富营养化,蓝藻水华时有暴发(王雨春, 2001; Wu et al., 2001)。这 6 个湖泊基本代表了两大地区主要的湖泊类型,它们的水文地理特征见表 1。

表 1 各湖泊水文地理特征

项 目	长江中下游湖泊			西南高原湖泊		
	梅梁湾	鼋头渚	贡湖	红枫湖	百花湖	洱海
地理位置	N 31°25′	N 31°31′	N 31°24′	N 26°25′-34′	N 26°35′-42′	N 25°35′-58′
	E 120°10′	E 120°12′	E 120°15′	E 106°20′-28′	E 106°27′-34′	E 100°05′-17′
水面积 (km ²)	123.8	3.0	147	57.2	14.5	249.8
平均水深 (m)	2	1.1	2	9.3	13.0	10.5
营养水平	重度富营养	富营养	中营养	富营养	富营养	中营养
文 献	Shen et al.,	耿金菊等,	Fan et al.,	王雨春, 2001	王雨春, 2001	金相灿等, 1995
	2001	2006	1997			

2.2 样品采集和分析

使用自制重力型沉积物采样器(树脂玻璃管长 30cm,直径 5cm)分别采集 6 个湖泊沉积物。取表层沉积物(0-10 cm)装入封口塑料袋中,保存在冰盒中运回实验室,冷冻干燥后研磨过筛 100 目,4℃条件下密闭存放备用。称取两份约 0.5 g 样品,对其中一份进行灰化(500℃下灰化 2 h),然后用酸提(1M HCl 提取 16 h)分别对其中的总磷(TP)和无机磷(Pi)进行提取和分析,最后由总磷和无机磷的差值获得有机磷(Po)的含量(Aspila et al., 1976)。有机质的含量(OM)根据沉积物在 500℃下(煅烧 2 h)的烧失量计算(Jensen et al., 1992)。

2.3 有机磷形态分析

沉积物有机磷的形态研究参照 Ivanoff et al.(1998)的土壤有机磷分级体系,具体流程见图 1。将沉积物中有机磷形态分为 3 种:(1)活性 Po,用 0.5M NaHCO₃(pH 8.5)萃取(16 h)。分别取两份上清液,一份先经 K₂S₂O₈/H₂SO₄ 消解(Rowland and Haygarth, 1997),然后采用比色法(Murphy and Riley, 1962)测定总磷,另一份直接比色测定无机磷,有机磷含量通过溶液总磷减去无机磷计算(下同);(2)中活性 Po,先用 1.0M HCl,后用 0.5M NaOH 萃取。0.5M NaOH 提取液中包括部分中活性 Po(富里酸磷)和部分非活性 Po(胡敏酸磷)。为将这两部分区分开来,采用浓盐酸酸化 0.5M 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有机磷为富里酸磷,胡敏酸磷通过 0.5M NaOH 提取液中总有机磷扣除富里酸磷而得;(3)非活性 Po,包括胡敏酸磷和残渣磷。0.5M 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,1M H₂SO₄ 振荡萃取 24 h 后测定溶液中磷的浓度即为残渣磷。对所有样品,均取三份平行测定并取其平均值,实验误差小于 5%。有机磷的回收率以分级提取中各组分有机磷总和与总有机磷的比值计算。

与 Bowman 和 Cole(1978)方法相比,本方法对有机磷的形态分析进行了四点改进:①延长了活性 Po 和腐殖质磷化学萃取的时间,分别采用 0.5M NaHCO₃(pH 8.5),1.0M HCl,0.5M NaOH 萃取活性 Po 16 h,中活性 Po 3 h 和腐殖质磷 16 h;②将碱提取的无机磷单独作为无机磷部分计算(Turner et al., 2003);③分离富里酸磷和胡敏酸磷的 pH 值降低为 0.2,使得富里酸磷和胡敏酸磷更加严格的分开,这样对有机磷的回收没有任何影响(Bedrock et al., 1995);④综合了 Ivanoff et al.(1998)方法中对残渣有机磷的分析,先将残渣于 550℃下灰化 1 h,然后用 1M H₂SO₄ 萃取 24 h 后比色测定溶液中磷的含量。因此,本研究的有机磷分析方法对活性 Po 和腐殖质磷萃取的时间更长,提取更完全,对富里酸磷和胡敏酸磷的区分更加明确,还特别增加了对残渣有机磷的测定,使得有机磷形态分析较为周密和准确。

3 结果与讨论

3.1 沉积物的基本特征

各湖泊沉积物基本特征见表 2。6 个湖泊沉积物的总磷含量差异较大,在 440.3-1691.2 mg/kg 范围内,沉积物总磷的含量某种程度上反映了湖泊水体富营养化的程度。各湖泊沉积物中无机磷含量为 295.6-1496.3 mg/kg,占总磷含量的 56.4-88.5%。有机磷含量在 144.7-423.4 mg/kg 范围之间,占总磷含量的 11.5-43.6%,其中百花湖(423.4 mg/kg,30.6%)>红枫湖(303.9 mg/kg,43.6%)>洱海(233.8 mg/kg,26.8%)>梅梁湾(194.9 mg/kg,11.5%)>鼋头渚(163.9 mg/kg,19.7%)>贡湖(144.7 mg/kg,32.9%),这可能反映了两地区湖泊不同的污染来源和流域特征。太湖总磷污染源中,以工业和生活污水来源为主,约占总磷排放量的 70%以上,农业与农村面源污染仅占 15%左右(秦伯强等,2002)。而西南高原湖泊相对远离城区紧靠乡村,农田土壤流失严重,农业径流输入磷含量对水体富营养化的贡献相对较大(Wu et al., 1997)。

除梅梁湾和红枫湖外,其它湖泊沉积物中有机质与总磷的变化一致,总磷含量高,有机质的含量也相对较高,云贵高原湖泊沉积物中有机质含量为 10.03 - 16.86%,而太湖地区湖泊沉积物中有机质含量为 5.29 - 7.62%。值得注意的是,6 个湖泊沉积物中有机磷与有机质含量呈显著的正相关关系 ($R^2 = 0.93, P < 0.01$),反映了有机质与有机磷关系密切。含磷化合物是沉积物中有机质的重要组成部分。在沉积物早期成岩作用下,伴随沉积物有机质的矿化降解,在微生物参与下有机磷会发生一系列的“矿化-固定”的变化,同时有机磷的分解是沉积物磷转化的重要环节,因而沉积物中的有机质与磷(特别是有机磷)的地球化学循环关系密切(Ingall and Van, 1990; Ruiz-Fernández et al., 2002)。

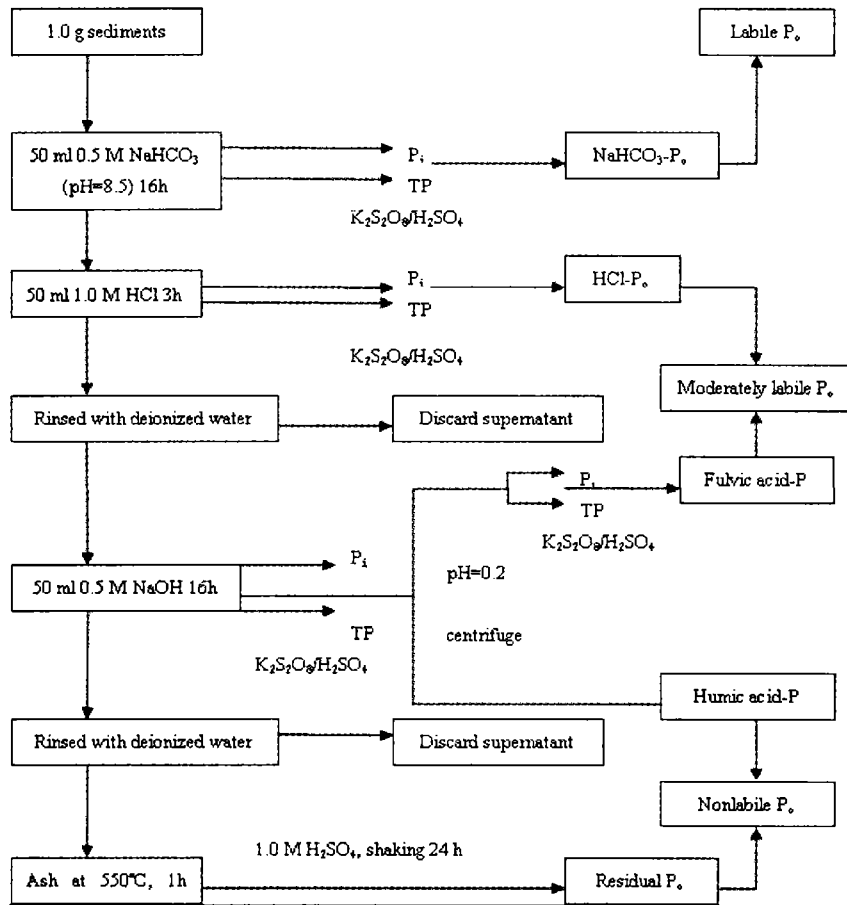


图 1 沉积物中有机磷分级提取流程

表 2 沉积物基本特征

项 目	长江中下游湖泊				西南高原湖泊	
	梅梁湾	鼋头渚	贡湖	红枫湖	百花湖	洱海
总磷 (mg/kg)	1691.2	830.0	440.3	697.4	1383.3	873.8
无机磷 (mg/kg)	1496.3 (88.5) *	666.1 (80.3)	295.6 (67.1)	393.5 (56.4)	959.9 (69.4)	640.0 (73.2)
有机磷 (mg/kg)	194.9 (11.5)	163.9 (19.7)	144.7 (32.9)	303.9 (43.6)	423.4 (30.6)	233.8 (26.8)
有机质 (%)	7.62	7.17	5.29	15.25	16.86	10.03

* 括弧里的数字代表无机磷和有机磷的相对含量(%)。

3.2 有机磷的形态分布特征

表3为6个湖泊沉积物各形态有机磷含量、相对贡献和回收率。各湖泊沉积物中有机磷回收率在94.3-101.1%之间,平均为 $98.5 \pm 2.2\%$,说明改进的方法基本上包括了提取沉积物中全部有机磷。总体来说,各湖泊沉积物有机磷形态以中活性 P_o 和非活性 P_o 为主,中性P和非活性P含量分别在68.1-170.7mg/kg和67.3-221.2mg/kg之间,分别占总有机磷含量的31.3-47.8%和46.5-64.9%;活性 P_o 含量在8.6-18.3 mg/kg,占总有机磷比例低于6%,在3.8-6.0%之间。中活性 P_o 中,盐酸 $-P_o$ 占6.6-32.7%,富里酸磷占11.6-24.7%;非活性 P_o 主要为残渣磷,占29.9-57.2%,胡敏酸磷次之,占7.7-16.8%。各化学提取组分中有机磷的含量变化虽然较大,但相对顺序大致相同,大小顺序依次为:残渣磷>HCl- P_o >富里酸磷>胡敏酸磷>NaHCO₃- P_o ,且平均相对比值为8.7:4.6:3.2:2.1:1.0。总之,沉积物活性和中活性 P_o 约占总有机磷的37.3-53.5%,这与Rydin(2000)的研究结果相似,他在研究瑞典Eeken湖的沉积物磷形态时,发现大约50%的有机磷可以降解为生物可利用磷形态。本研究中沉积物活性 P_o 的相对含量略低于其他人报道的其在土壤中的相对含量(7%)(Bowman and Cole, 1978)。这可能是在湖泊环境中,沉积物和水相互作用较为强烈,水体溶解性较高,活性有机磷很容易分解为小分子有机磷或磷酸盐,从而释放到上覆水体中(Oluyedun et al., 1991),从而造成沉积物中活性 P_o 相对含量偏低。

表3 沉积物各形态有机磷的含量(mg/kg)

项目	活性 P_o		中活性 P_o				非活性 P_o				提取 P_o	回收 P_o	回收率
	碳酸氢钠- P_o		盐酸- P_o		富里酸磷		胡敏酸磷		残渣磷				
	mg/kg	%	mg/kg	%	mg/kg	%	mg/kg	%	mg/kg	%	mg/kg	mg/kg	%
梅梁湾	11.0	5.6	63.9	32.7	29.6	15.1	21.3	10.9	69.7	35.7	195.5	194.9	100.3
鼋头渚	9.3	6.0	42.6	27.6	30.5	19.7	26	16.8	46.2	29.9	154.6	163.9	94.3
贡湖	8.6	6.0	41.1	28.5	27	18.8	23.9	16.6	43.4	30.1	144.0	144.7	99.5
红枫湖	18.3	6.0	52.3	17.0	44	14.3	28.5	9.3	164.2	53.4	307.3	303.9	101.1
百花湖	17.5	4.3	123.4	30.1	47.3	11.5	35.5	8.7	185.7	45.4	409.4	423.4	96.7
洱海	8.7	3.8	15.3	6.6	57.2	24.7	17.8	7.7	132.3	57.2	231.3	233.8	98.9
平均	12.2	5.1	56.4	23.5	39.3	16.3	25.5	10.6	106.9	44.5	240.4	244.1	98.5±2.2

长江中下游地区湖泊梅梁湾、鼋头渚和贡湖等3个沉积物的有机磷以中活性 P_o 为主,含量为68.1-93.5 mg/kg,占总有机磷的47.3-47.8%,其次是非活性 P_o 和活性 P_o ,含量是67.3-91.0 mg/kg和

8.6 – 11.0 mg/kg, 比例分别为 46.5 – 46.7% 和 5.6 – 6.0%。云贵高原地区湖泊红枫湖, 百花湖和洱海沉积物有机磷中主要为非活性 P_o , 含量为 150.1 – 221.2 mg/kg, 占总有机磷的 54.0 – 64.9%, 其次为中活性 P_o 和活性 P_o , 含量分别为 72.5 – 170.7 mg/kg 和 8.7 – 18.3mg/kg, 它们分别占总有机磷含量的 31.3 – 41.7% 和 3.8 – 6.0%。两地区湖泊类型及其有机质降解过程的差异可能是造成他们沉积物有机磷形态差异的主要原因(Oluyedun et al., 1991)。长江中下游地区湖泊为中国典型的浅水湖泊, 水深小于 5 m, 水动力条件非常强烈; 而云贵高原湖泊水深高达 15–50 m, 湖泊沉积相对稳定。在海洋和深水湖泊中, 绝大部分有机质在相对富含溶解氧的上覆水体中即被微生物氧化分解, 并重新参加水生态系统的物质循环, 少部分耐分解的有机质或者有机磷在沉积物中保存下来。对于浅水湖泊而言, 直接进入沉积物的有机质和有机磷通量要比深水湖泊大的多, 但其水动力条件特别强烈, 沉积物和水界面微生物活跃, 有较多比例的磷转化成生物活性磷(胡春华和濮培民, 2000, 王雨春, 2001)。有机质和有机磷之间的显著相关性也证明它们的来源和行为的相似性。

长江中下游湖泊沉积物中残渣磷含量为 43.4 – 69.7 mg/kg, 占总有机磷含量的 29.9 – 35.7%。而云贵高原湖泊沉积物残渣磷含量较高, 含量在 132.3 – 185.7 mg/kg 之间, 占总有机磷含量的比例在 45.4 – 57.2% 之间。Oluyedun et al.(1991) 报道了加拿大安大略湖沉积物中的残渣磷约为总有机磷的 51%, 本研究的结果与他们报道的相似。在前人有关沉积物或土壤有机磷形态分析的研究中, 通常容易忽视 NaOH 提取后的残渣(Bowman and Cole, 1978)。我们的结果表明: 湖泊沉积物中残渣磷含量占总有机磷含量的比例可以高达 57.2%。残渣态磷是生态系统的重要营养组分。例如, 残渣态磷中的植酸 -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, 广泛分布在水体沉积物中(Suzamura and Kamatani, 1995), 直接参与水生生态系统的物质和能量循环。因此, 有必要加强对沉积物残渣磷形态分布特征的研究, 这对进一步研究磷的生物地球化学过程及其与富营养化的关系有十分重要的价值。

3.3 有机磷和无机磷各形态之间的相互关系

表 4 为各湖泊沉积物有机磷形态各步分析时无机磷的含量及其相对比例。从表所示, 长江中下游湖泊和洱海沉积物的无机磷以 HCl- P_i 为主, 含量为 175.8 – 909.5 mg/kg, 占总无机磷含量的 53.7 – 60.8%, 其次是 $NaHCO_3$ - P_i 和 NaOH- P_i , 含量分别在 52.3 – 474.2 mg/kg 和 67.5 – 149.4 mg/kg 之间, 分别占总无机磷含量的 17.7 – 34.3% 和 7.5 – 23.3%。而红枫湖和百花湖沉积物无机磷中以 NaOH- P_i 含量最高, 分别为 287.3 和 410.6 mg/kg, 约占总无机磷的 73.0% 和 42.8%。其次是 $NaHCO_3$ - P_i 和 HCl- P_i 。

表 4 各湖泊沉积物化学提取组分中无机磷的含量和相对比例

项目	$NaHCO_3$ - P_i		HC- P_i		NaOH- P_i		P_i mg/kg
	mg/kg	% P_i	mg/kg g	% P_i	mg/kg	% P_i	
梅梁湾	474.2	31.7	909.5	60.8	112.6	7.5	1496.3
鼋头渚	228.4	34.3	357.9	53.7	79.8	12.0	666.1
贡湖	52.3	17.7	175.8	59.5	67.5	22.8	295.6
红枫湖	72.5	18.4	33.7	8.6	287.3	73.0	393.5
百花湖	174.7	18.2	374.6	39.0	410.6	42.8	959.9
洱海	115.0	18.0	375.6	58.7	149.4	23.3	640.0

Ivanoff et al. (1998) 把沉积物中无机磷分为活性部分 ($NaHCO_3$ - P_i) 和非活性部分 (HCl- P_i 和 NaOH- P_i)。由此可见, 长江中下游湖泊沉积物中“活性”无机磷含量较低, 活性和中活性 P_o 相对含量却

较高;云贵高原湖泊沉积物中“活性”无机磷含量较高,而活性和中活性 P_o 相对含量却较低。湖泊沉积物无机磷和有机磷含量高低的对称性特征可能反映了不同湖泊环境中无机与有机磷之间的转化关系。

表 5 为沉积物有机磷各形态和有机质, TP, P_i , P_o , $NaHCO_3-P_i$, $HCl-P_i$ 和 $NaOH-P_i$ 相关性。非活性 P_o 与有机质, P_o , $NaOH-P_i$ 呈极显著正相关 (有机质: $R = 0.981$, $p < 0.01$; P_o : $R = 0.956$, $p < 0.01$; $NaOH-P_i$: $R = 0.954$, $p < 0.01$), 活性 P_o , 中活性 P_o 也和有机质, P_o , $NaOH-P_i$ 呈显著正相关(活性 P_o , 有机质: $R = 0.917$, $p < 0.01$; P_o : $R = 0.855$, $p < 0.05$; $NaOH-P_i$: $R = 0.904$, $p < 0.05$). 中活性 P_o , 有机质: $R = 0.797$, $p < 0.10$; P_o : $R = 0.915$, $p < 0.05$; $NaOH-P_i$: $R = 0.899$, $p < 0.05$)。但它们与 TP, P_i , $NaHCO_3-P_i$, $HCl-P_i$ 相关性并不显著。冯跃华和张杨珠(2001)利用 Bowman - Cole(1978)方法研究水稻土有机磷形态时,发现土壤各种形态有机磷除高稳性 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、总有机磷和有效磷($NaHCO_3-P_i$)达到显著的正相关关系。我们的研究表明,沉积物非活性 P_o 也与有机质, P_o , $NaOH-P_i$ 呈极显著正相关,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,是沉积物生物有效磷的重要来源。

表 5 各湖泊沉积物不同形态磷及有机质的相关系数

项目	LOI	TP	P_i	P_o	$NaHCO_3-P_i$	$HCl-P_i$	$NaOH-P_i$
活性- P_o	0.917**	0.222	0.032	0.855*	0.141	0.294	0.904*
中活性- P_o	0.797	0.558	0.373	0.915*	0.101	0.082	0.899*
非活性- P_o	0.981**	0.216	0.001	0.956**	0.284	0.288	0.954**

* $P < 0.05$, ** $P < 0.01$.

3.4 有机磷化学形态与沉积物污染程度的关系

根据我国湖泊底泥疏浚的常用标准,如果湖泊沉积物中总磷含量高于 500 mg/kg,那么认为沉积物受到污染,应该加以疏浚;如果低于 500 mg/kg,认为沉积物未受污染,不需要疏浚(刘鸿亮等, 1999)。本研究根据沉积物中总磷含量可以将沉积物分为严重污染 ($TP > 1300$ mg/kg), 中度污染 (500 mg/kg $< TP < 1300$ mg/kg)和未受污染($TP < 500$ mg/kg)三类。

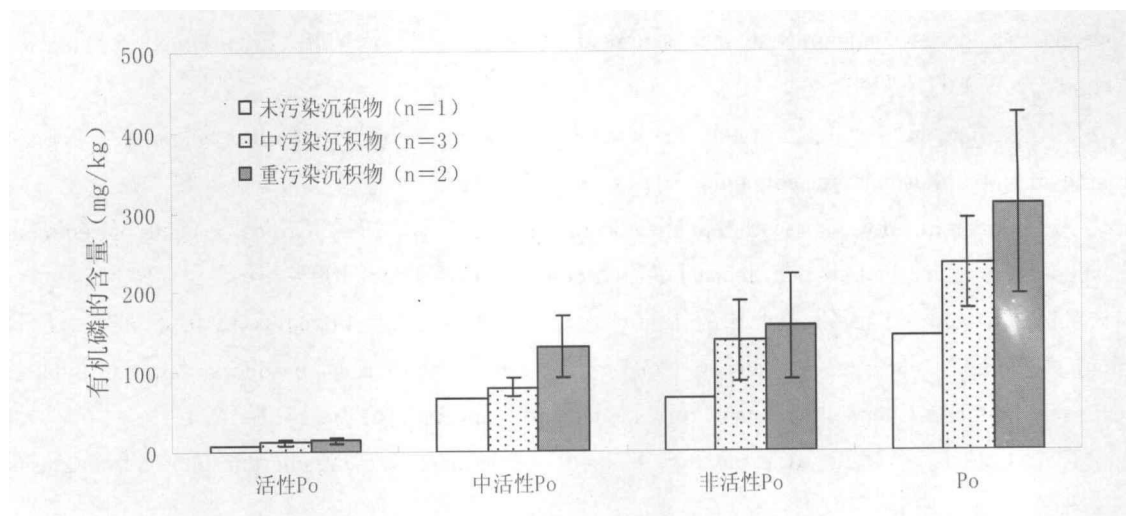


图 2 不同污染沉积物中有机磷及其各种形态的含量

不同污染程度的沉积物,有机磷及其各形态的含量见图 2。有机磷(P_o)和各化学形态有机磷在沉积物中的含量顺序为:重污染沉积物 > 中污染沉积物 > 未污染沉积物。对于活性 P_o ,未污染沉积物 > 中污染沉积物 > 重污染沉积物;中活性 P_o ,未污染沉积物 > 重污染沉积物 > 中污染沉积物;非活性 P_o ,中污染沉积物 > 重污染沉积物 > 未污染沉积物。虽然导致不同污染程度湖泊沉积物中有机磷形态分布特征差异的具体原因有待进一步探讨。但相对而言,重污染沉积物中各有机磷形态含量要比轻污染和未污染沉积物的高得多,说明沉积物是水体富营养化的主要内源。重要的是,未污染沉积物中生物可利用性有机磷(活性 P_o + 中活性 P_o)的相对含量比重污染和中污染沉积物高 3.6 - 11.4%,可能反映了不同污染程度湖泊沉积物各有机磷化学形态之间转化的变化规律。

4 结论

综合改进了目前土壤有机磷化学形态分析方法,对我国长江中下游和云贵高原地区的湖泊沉积物有机磷进行了分析,研究了它们的形态分布特征。沉积物各有机磷形态,如活性和中活性有机磷,及残渣态磷都是水体养分循环的主要组分,在今后应加强这方面的研究工作。当然,采用化学溶剂来提取和分析土壤或沉积物中的有机磷,从而对其进行形态划分,仅仅是人为操作定义,并不完全代表有机磷的真正赋存形态。同时,根据化学方法评价有机磷潜在的生物可利用性还需要生物利用方面的证据(Turner et al., 2005)。下一步的研究重点应该将形态分析与这些现代分析技术如酶水解(He et al., 2006a, b), ^{31}P NMR(Ahlgren et al., 2005)结合起来,促进沉积物有机磷化学形态分析及其生物地球化学循环更深入的认识。

致 谢

本研究由中国科学院知识创新工程重要方向项目(kzcx2-yw-102)、国家杰出青年基金项目(40525011)和重点基金项目(40632011)联合资助。感谢中国环境科学研究院和太湖湖泊生态系统研究站在采样工作中提供的帮助。

参考文献:

- Ahlgren, J., Tranvik, L., Gogool, A., Waldebäck, M., Markides, K., Rydin, E., 2005. Depth attenuation of biogenic phosphorus compounds in lake sediment measured by ^{31}P NMR. *Environmental Science and Technology* 39, 867-872.
- Aspila, K.I., Agemian, H., Chau, A.S.Y., 1976. A semi-automated method for the determination of inorganic, organic and total phosphate in sediments. *Analyst* 101, 187-197.
- Barbanti, A., Bergamini, M.C., Frascari, F., Miserocchi, S., Rosso, G., 1994. Critical aspects of sedimentary phosphorus chemical fractionation. *Journal of Environmental Quality* 23, 1093-1102.
- Bedrock, C.N., Cheshire, M.V., Chudek, J.A., Fraser, A.R., Goodman, B.A., Shand, C.A., 1995. Effect of pH on precipitation of humic acid from peat and mineral soils on the distribution of phosphorus forms in humic and fulvic acid fractions. *Communications in Soil Science and Plant Analysis* 26, 1411-1425.
- Bowman, R.A., Cole, C.V., 1978. An exploratory method for fractionation of organic phosphorus from grassland soils. *Soil Science* 125, 95-101.
- Carman, R., Edlund, G., Damberg, C., 2000. Distribution of organic and inorganic phosphorus compounds in

- marine and lacustrine sediments: a ³¹P NMR study. *Chemical Geology* 163, 101–114.
- Chen, Q., 2001. Self organization feature maps for analysis of aquatic data—a case study of eutrophication analysis in Lake Taihu. *Journal of Hydraulic Engineering* 6, 94–99.
- Ergin, M., Gaines, A., Galletti, G.C., Ghiavari, G., Fabbri, D., Y ü cesoy–Eryilmaz, F., 1996. Early diagenesis of organic matter in recent Black Sea sediments: characterization and source assessment. *Applied Geochemistry* 11, 711–720.
- Fan, C.X., Ji, J., Zhang, W.H., 1997. Comprehensive evaluation and preliminary prediction for water quality and eutrophication of Gonghu Bay. *Transactions of Oceanology and Limnology* 3, 18–24.
- Fan, Y.K., Xiong, H.D., Li, S.J., 1999. Some improvements of the fractionation methods of organic phosphorus in calcareous soils. *Geoderma* 93, 195–206.
- 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. *湖南农业大学学报: 自然科学版*, 2001, 27(1): 24–28.
- Fytianos, K., Kotzakioti, A., 2005. Sequential fractionation of phosphorus in lake sediments of Northern Greece. *Environmental Monitoring and Assessment* 100, 191–200.
- 耿金菊, 王强, 金相灿, 王晓蓉. 太湖部分区域沉积物中微生物和磷化氢的分布. *环境科学*, 2006, 27: 105–109.
- Golterman, H., Paing, J., Serrano, L., Gomez, E., 1998. Presence of and phosphate release from polyphosphates or phytate phosphate in lake sediments. *Hydrobiologia* 364, 99–104.
- Graca, B., Bolalek, J., 1998. Forms of phosphorus in sediments from the Gulf of Gdańsk. *Applied Geochemistry* 13, 319–327.
- Havens, K.E., Fukushima, T., Xie, P., Iwakuma, T., James R.T., Takamura, N., Hanazato, T., Yamamoto, T., 2001. Nutrient dynamics and the eutrophication of shallow lakes Kasumigaura (Japan), Donghu (PR China) and Okeechobee (USA). *Environmental Pollution* 111, 263–272.
- He, Z., Senwo, Z.N., Mankolo, R.N., Honeycutt, C.W., 2006a. Phosphorus fractions in poultry litter characterized by sequential fractionation coupled with phosphatase hydrolysis. *Journal of Food, Agriculture & Environment* 4, 304–312.
- He, Z., Fortuna, Ann–Marie., Senwo, Z.N., Tazisong, I.A., Honeycutt, C.W., Griffin, T.S., 2006b. Hydrochloric fractions in Hedley fractionation may contain inorganic and organic phosphates. *Soil Science Society of America Journal* 70, 893–899.
- Hieltjes, A.H.M., Lijklema, L., 1980. Fractionation of inorganic phosphates in calcareous sediments. *Journal of Environmental Quality* 9, 405–407.
- Hong, J.K., Yamane, K., 1980. Proposal for a more suitable method to extract soil organic phosphorus. *Soil Science and Plant Nutrition* 26, 383–390.
- 胡春华, 濮培民. 太湖五里湖沉降通量及其有机质分解率研究. *海洋与湖沼*, 2000, 31(3): 327–333.
- Huang, Y.P., 2001. *Contamination and Control of Aquatic Environment in Lake Taihu*. Science Press, Beijing.
- Hupfer, M., Gächter, R., Giovanoli, R., 1995. Transformation of phosphorus species in settling seston and during early sediment diagenesis. *Aquatic Sciences* 57, 305–324.
- Ingall, E.D., Van Cappellen, P., 1990. Relation between sedimentation rate and burial of organic phosphorus and organic carbon in marine sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 54, 373–386.
- Istvánovics, V., 1993. Transformations between organic and inorganic sediment phosphorus in Lake Balaton.

- Hydrobiologia 253, 193–201.
- Ivanoff, D.B., Reddy, K.R., Robinson, S., 1998. Chemical fractionation of organic phosphorus in selected histosols. *Soil Science* 163, 36–45.
- Jansson, M., Olsson, H., Pettersson, K., 1988. Phosphatase: origin, characteristics and function in lakes. *Hydrobiologia* 170, 157–175.
- Jensen, H.S., Kristensen, P., Jeppesen, E., Skytthe, A., 1992. Iron:phosphorus ratio in surface sediment as an indicator of phosphate release from aerobic sediments in shallow lakes. *Hydrobiologia* 235/236, 731–743.
- 金相灿, 刘树坤, 章宗涉. 中国湖泊环境 (第一册), 北京: 海洋出版社, 1995. Jin, X.C., Wang, S.R., Pang, Y., Wu, F.C., 2006. Phosphorus fractions and the effect of pH on the phosphorus release of the sediments from different trophic areas in Taihu Lake, China. *Environmental Pollution* 139, 288–295.
- Kaiserli, A., Voutsas, D., Samara, C., 2002. Phosphorus fractionation in lake sediments – Lakes Volvi and Koronia, N. Greece. *Chemosphere* 46, 1147–1155.
- Khoshmanesh, A., Hart, B.T., Duncan, A., 2002. Luxury uptake of phosphorus by sediment bacteria. *Water Research* 36, 774–778.
- 刘鸿亮, 金相灿, 荆一凤. 湖泊底泥环境疏浚技术. *中国工程科学*, 1999, 1(1): 81–84. Murphy, J., Riley, J. P., 1962. A modified single solution method for the determination of phosphate in nature waters. *Analytica Chimica Acta* 27, 31–36.
- Oluyedun, O.A., Ajayi, S.O., van Loon, G.W., 1991. Methods for fractionation of organic phosphorus in sediments. *The Science of the Total Environment* 106, 243–252.
- Penn, M.R., Auer, M.T., Van Orman, E.L., Korienek, J.J., 1995. Phosphorus diagenesis in lake sediments: investigations using fractionation techniques. *Marine Freshwater Research* 46, 89–99.
- Pettersson, K., 2001. Phosphorus characteristics of settling and suspended particles in Lake Erken. *The Science of the Total Environment* 266, 79–86.
- 秦伯强, 范成新. 大型浅水湖泊内源营养盐释放的概念性模式探讨. *中国环境科学*, 2002, 22(2): 150–153.
- Ramm, K., Scheps, V., 1997. Phosphorus balance of a polytrophic shallow lake with consideration of phosphorus release. *Hydrobiologia* 342/343, 43–53.
- Rowland, A.P., Haygarth, P.M., 1997. Determination of total dissolved phosphorus in soil solutions. *Journal of Environmental Quality* 26, 410–415.
- Ruban, V., Lopez-Sanchez, J.F., Pardo, P., Rauret, G., Muntau, H., Quevauviller, P., 2001. Harmonized protocol and certified reference material for the determination of extractable contents of phosphorus in freshwater sediments—a synthesis of recent works. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry* 370, 224–228.
- Ruiz-Fernández, A.C., Hillaire-Marcel, C., Ghaleb, B., Soto-Jimenez, M., Paez-Osuna, F., 2002. Recent sedimentary history of anthropogenic impacts on the Culiacan River Estuary, northwestern Mexico: geochemical evidence from organic matter and nutrients. *Environmental Pollution* 118, 365–377.
- Ruttenberg, K.C., 1992. Development of a sequential extraction method for different forms phosphorus in marine sediments. *Limnology and Oceanography* 37, 1460–1482.
- Rydin, E., 2000. Potentially mobile phosphorus in Lake Erken sediment. *Water Research* 34, 2037–2042.
- Sharpley, A.N., Smith, S.J., 1985. Fractionation of inorganic and organic phosphorus in virgin and cultivated soils. *Soil Science Society of America Journal* 49, 127–130.

- Shen, L., Lin, C.F., Tan, J.W., Shen, J.H., 2001. Genotoxicity of surface water samples from Meiliang Bay, Taihu Lake, and Eastern China. *Chemosphere* 41, 129–132.
- Sommers, L.E., Harris, R.F., Williams, J.D.H., Armstrong, D.E., Sayer, J.K., 1972. Fractionation of organic phosphorus in lake sediments. *Soil Science Society of America Journal* 36, 51–54.
- Søndergaard, M., Jensen, J.P., Jeppesen, E., 2003. Role of sediment and internal loading of phosphorus in shallow lakes. *Hydrobiologia* 506–509, 135–145.
- Suzamura, M., Kamatani, A., 1995. Mineralization of inositol hexaphosphate in aerobic and anaerobic marine sediments: implications for the phosphorus cycle. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 59, 1021–1026.
- Turner, B.L., Paphúzy, M.J., Haygarth, P.M., McKelvie, I.D., 2002. Inositol phosphates in the environment. *Philosophical Transactions of the royal society* 357, 449–469.
- Turner, B.L., Mahieu, N., Condrón, L.M., 2003. Phosphorus-31 nuclear magnetic resonance spectral assignments of phosphorus compounds in soil NaOH-EDTA extracts. *Soil Science Society of America Journal* 67, 497–510.
- Turner, B.L., Cade-Menun, B.J., Condrón, L.M., Newman, S., 2005. Extraction of soil organic phosphorus. *Talanta* 66, 294–306.
- Wakeham, S., Lee, C., 1993. Production, transport, and alteration of particulate organic matter in the marine water column. *Organic Geochemistry*. Plenum Press, New York, pp. 145–169.
- 王雨春. 贵州红枫湖、百花湖沉积物-水界面营养元素(磷、氮、碳)的生物地球化学作用. 中国科学院研究生院博士学位论文. 贵阳, 2001.
- 王强, 耿金菊, 金红梅, 施华宏, 王晓蓉. 太湖沉积物中微生物和磷化氢的时空分布及关系. *中国环境科学*, 2006, 26(3): 350–354.
- Wu, F.C., Qing, H.R., Wan, G.J., Tang, D.G., Huang, R.G., Cai, Y.R., 1997. Geochemistry of HCO₃ in the sediment-water interface of lakes from the southwestern Chinese plateau. *Water, Air and Soil Pollution* 99, 381–390.
- Wu, F.C., Qing, H.R., Wan, G.J., 2001. Regeneration of N, P and Si near the sediment/water interface of lakes from Southwestern China Plateau. *Water Research* 35, 1334–1337.
- Xie, L.Q., Xie, P., Tang, H.J., 2003. Enhancement of dissolved phosphorus release from sediment in a hyper-eutrophic, subtropical Chinese lake. *Environmental Pollution* 122, 391–399.
- Yu, D.H., 2000. The status and problem about eutrophic lake in China. Specialist dissertation of international learning workshop about eutrophic lake and its control technology in China, Dali, China, 207–214.
- Zhou, Q.X., Gibson, C.E., Zhu, Y.M., 2001. Evaluation of phosphorus bioavailability in sediments of three contrasting lakes in China and the UK. *Chemosphere* 42, 221–225.