

沉积物磷形态的分级分离及其生态学意义*

付永清 周易勇

(中国科学院水生生物研究所, 武汉 430072)

提 要 磷是湖泊营养状况的重要指标. 本文综述了国外对沉积物中不同形态磷的分级提取的发展概况, 分析比较了各提取法的优缺点, 阐述了不同形态磷的生态学意义, 并总结了沉积物磷分级分析的发展趋势, 以为国内相关研究提供参考和借鉴.

关键词 沉积物 磷形态 分级分离方法 生态学

分类号 P342

磷是湖泊生态系统中初级生产力的主要影响因子之一, 但过多的磷可导致湖泊富营养化. 富营养化湖泊水质的改善及其恢复措施往往集中于减少外源磷的负荷, 然而, 沉积物磷的释放(即内源磷负荷)可能极大地延缓或抵消这些措施的实际效应. 释放过程取决于物理、化学和生物等诸多因素. 在不同环境条件下, 沉积物磷释放的机制不同^[1]. 一般认为富氧条件促进沉积物对磷的吸附, 而缺氧则有利于磷的释放^[2]. 上覆水中的磷可为沉积物中的铁铝水化物、粘土矿物、磷灰石或有机质吸附和固定; 这些形态相异的磷往往有其特定的生态学意义. 因此, 弄清沉积物中磷的形态及其相对丰度对于研究磷的归趋, 进而深入揭示富营养化问题的本质都将大有裨益. 在我国关于沉积物磷形态的分级分离研究虽有若干报道, 但主要集中于河流, 河口和海洋^[3-5]. 本文拟以湖泊沉积物为主要对象, 对这方面的研究工作及其结果作一简要的综述, 以为国内相对薄弱的有关研究提供参考和借鉴.

1 沉积物磷分级分离方法的发展

沉积物中不同形态磷的分级分离步骤源于土壤学中相应的化学方法, Chang 和 Jackson^[6]创造性地将土壤磷分为不稳性或松结合态磷(labile or loosely-bound P)^[6], 铝结合态磷(Al-P), 铁结合态磷(Fe-P), 钙结合态磷(Ca-P), 可还原水溶态磷(RSP), 闭蓄态磷(occluded P)及有机磷(表 1, C-J)法. 其中不稳性磷由 Logan^[7]定义为被吸附的易水解的或易溶解的磷, 可由水、稀电解质溶液、离子交换树脂或同位素³²P 置换测得的磷. 我国学者翁焕新^[3]将 C-J 法稍加修正, 提取美国华盛顿河流和湖泊沉积物中的磷发现不同结合态磷主要包括无机磷(Fe-P, Ca-P, Al-P), 固着态 Fe-P 和 Al-P. Williams 等人^[8-10]将该法改进(表 1, W 法)提取沉积物磷. W 法克服了 C-J 法中所提取的 Fe-P 重吸附于沉积物的缺点, 将沉积物磷分为磷灰岩磷(AP), 非磷灰岩磷(NAP)及有机磷. 后来, Hieltes 和 Lijklema 指出, 改进后的 W 法也有缺陷(NaOH 提取的磷, 部分可为沉积物中的钙盐重吸附), 而提出以 NH₄Cl 作为提取剂, 在提取不稳性磷的同时除去碳酸盐(如碳酸钙), 这对碱质沉积物而言尤为重要(表 1, H-L 法). 同时指出, W 法中柠檬

* 收稿日期: 1998-06-15; 收到修改稿日期: 1998-09-17. 付永清, 男, 1975 年生, 在读研究生.

表 1 沉积物磷分级提取的各种方法

Tab. 1 Extraction schemes for determining the fractions of sediment phosphorus

方法	提取剂	拟提取部分	缺点
C-J 法(1957 年)	a. NH_4Cl $1.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$	不稳定性磷(labile P)	NH_4F 提取的 Fe-P 被 CaF_2 重吸附 有磷酸铁的沉淀产生
	b. NH_4F $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, pH8.2	铝结合态磷(Al-P)	
	c. NaOH $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$	铁结合态磷(Fe-P)	
	d. HCl $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$	钙结合态磷(Ca-P)	
	e. CBD	可还原水溶性磷(RSP)	
	f. NaOH	惰性磷(Refractory P)	
W 法(1976 年)	a. CBD $0.22/1.0/1.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$	非磷灰岩磷(NAP)	碱质沉积物中碳酸盐对磷的重吸附, CDB 溶解部分钙磷及有机磷
	b. NaOH $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$		
	c. HCl $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$	磷灰岩磷(AP)	
H-J(1980 年)	a. NH_4Cl $1.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$	不稳定性磷(labile P)	NH_4Cl 溶解少量 Fe, Al-P
	b. NaOH $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$	铁铝结合态磷(Fe, Al-P)	
	c. HCl $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$	钙结合态磷(Ca-P)	
P 法(1985 年)	a. H_2O	水溶性磷($\text{H}_2\text{O-P}$)	碱质沉积物中碳酸盐 对磷的重吸附
	b. BD $0.11 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 40°C	可还原水溶性磷(RSP)	
	c. NaOH $1.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$	铁铝结合态磷(Fe, Al-P)	
	d. HCl $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$	钙结合态磷(Ca-P)	
	e. NaOH $1.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 85°C	惰性磷(Refractory P)	
G 法(1990 年)	a. $0.02 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ Ca-NTA/ $0.045 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ (Tris 缓冲液调 pH=8)	铁结合态磷(Fe-P)	碱质沉积物中碳酸盐 对磷的重吸附
	b. $0.05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ $\text{Na}_2\text{-EDTA}$ /pH8	钙结合态磷(Ca-P)	
R 法(1992 年)	a. $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ MgCl_2 /pH8	可交换性磷(exchangeable P)	提取效率不太好
	b. CBD $0.3/1.0/0.144 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$	碳酸氟磷灰岩磷(CFAP)	
	c. $1.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaAC / NaHCO_3 /pH4	氟磷灰岩磷, 钙磷 (FAP, Ca-P)	
	d. HCl $1.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$	氟磷灰岩磷(FAP)	
	e. 550°C 灰化, $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HCl	有机磷(org-P)	
G 法(1996 年)	a. $0.05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ Ca-EDTA + 1% $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ (Tris 调 pH=7-8)	铁结合态磷(Fe-P)	
	b. $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ $\text{Na}_2\text{-EDTA}$, pH=4.5	钙结合态磷(Ca-P)	
	c. $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ H_2SO_4	酸可溶性有机磷(ASOP)	
	d. $2.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH , 90°C	残余有机磷(ROP)	

酸钠-碳酸氢钠-连二硫酸钠(CBD)提取较多的磷与柠檬酸的强螯合作用有关. H-L 法着重于沉积物磷化学性质分析的必要性, 因其有助于认识磷在沉积物-水界面的交换过程以及环境因子如 pH、氧化还原电位和离子强度对交换过程的影响. H-L 法将沉积物磷分为不稳定性磷($\text{NH}_4\text{Cl-RP}$), Fe, Al-P(NaOH-RP), Ca-P(HCl-RP)及残磷. 残磷是总磷除去各反应性磷后的剩余部分, 该部分很难提取, 并主要以有机磷的形式存在. Psenner 等人^[12]提出了一个较好的沉积物磷分级分离的方法(表 1, P 法), 用于奥地利的 Piburg See 沉积物中磷的分级分析. P 法以 H_2O , BD(碳酸氢钠-连二硫酸钠, $0.11 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 40°C), NaOH ($1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$), HCl ($0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$), NaOH ($1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 85°C)顺序提取, 将沉积物磷分为水溶性磷(WSP), 可还原水溶态磷(RSP),

Fe、Al-P、Ca-P 及惰性磷 (refractory P), 该法和 H-L 法曾被 Petterson 等人^[13] 用来对匈牙利 Balaton 湖的沉积物磷进行对比分析. 该湖沉积物碱度高, CaCO_3 含量约为 50%. 他们比较了两种提取法的结果, 发现 P 法中 BD 提取 RSP 时存在干扰现象, H-L 法中 NH_4Cl 两次提取不稳定性磷后 HCl 提取的 Ca-P 不准确.

Golterman^[14-16] 指出, 强酸或强碱不宜作提取剂, 建议用螯合物氨基三乙酸 (NTA) 提取 Fe-P 和 Ca-P 而不致破坏粘土结合态磷或有机磷. Golterman 最初^[14] 以 $0.01\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ Ca-NTA 提取钙结合磷, 发现二者反应极其缓慢 (热力学理论上反应很容易); 后来用 $0.05\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ Ca-NTA (含还原剂盐酸羟胺或抗坏血酸) 和 $0.05\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ Na-NTA 分别提取 Fe-P 和 Ca-P, 较好地避免了 NaOH 提取铁结合态磷时磷的重吸附. Williams 等人^[17] 发现用 $0.01\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ Na-NTA 提取加拿大 Ontario 湖沉积物中的磷与非磷灰岩态的无机磷 (NAIP) 大致相当. 而 NAIP 中的一小部分很不稳定, 易解析到水中, 并可由溶解或吸附-解析机理来描述^[7]. 有些以 NTA 作为提取剂的尝试未成功, 可能与 NTA 的干扰有关^[15,16]. 后来, Golterman 等人^[18,19] 用 $0.02\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ Ca-NTA + $0.045\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 连二硫酸钠 (TRIS 缓冲液调 $\text{pH} = 8$) 的混合液提取 Fe-P, 以 $0.05\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ Na-EDTA ($\text{pH} = 8$) 提取 Ca-P (表 1, G 法 (1990 年)) 并与 H-L 法作了比较, 结果发现 G 法提取了更多的 Fe-P 和较少的 Ca-P, 所得有机磷比 H-L 法多. 这是因为 H-L 法中 NaOH/HCl 提取 Fe-P/Ca-P 时, 由于 OH^-/H^+ 的存在, 部分有机磷水解, 使得 Ca-P 的实测值偏高许多^[20]. 最近, Golterman^[21] 提出以 0.05M Ca-EDTA ($\text{pH} = 9$) 替换 Ca-NTA 提取 Fe-P, 以 Na-EDTA ($\text{pH} = 4.5$) 提取 Ca-P 的更为有效的 EDTA 提取法, 较好地减少了重复提取的次数 (一般 2 次即可).

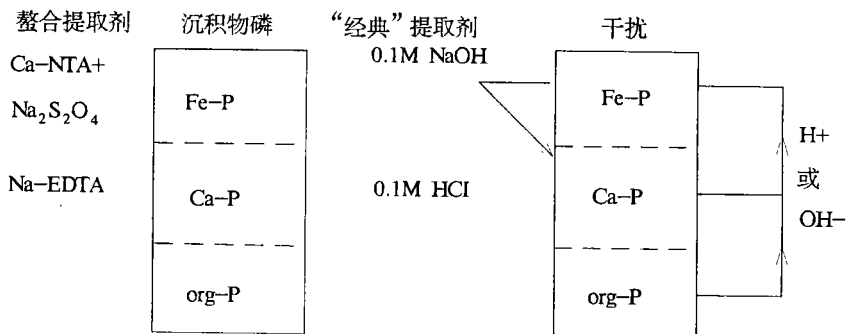


图 1 螯合剂和“经典”提取剂提取沉积物磷及“经典”提取法可能存在的干扰

Fig. 1 Chelating and “classical” extractions of sediments with possible interferences in the classical extractions^[20]

Ruttenburg^[22] 发展了所谓的 SEDEX 提取法 (表 1, R 法) 并籍此提取了海洋沉积物中的各种磷. 其主要程序是 MgCl_2 提取可交换性磷, CBD 提取易还原性 Fe-P, 乙酸钠提取碳酸氟磷灰岩磷 (carbonate fluorapatite P, CFAP), HCl 提取磷灰岩磷, 剩余残渣灰化并以 HCl 提取以估算有机磷. R 法克服了以往提取法中的“重吸附”问题, 即每进行下一步提取之间, 都以 MgCl_2 和 H_2O 分别洗涤沉积物, 可使重吸附尽可能减少. 而其它报道的提取法没有类似操作, 难免存在某一步骤中提取的磷重吸附于残余沉积物的可能. Ruttenburg 虽然考虑到了这个问题, 但他并

没有虑及提取剂的提取效率,即提取剂在多大程度上分离出了沉积物磷中的可分离部分. Baldwin^[23]则对 SEDEX 法加以改进,他重复每一提取步骤,直至提取液中的磷浓度小于某一阈值(如 $100\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)再进行下一步提取操作.如 NaHCO_3 可提取的磷,一次只能提取 60%,若重复 4 次,则可提取 95%.

最近,Olila 等人^[24]用改进的 H-L 法和 van Eck^[25]提出的方法对 Florida 两个富营养化浅水湖泊的沉积物磷作了分级分析,发现沉积物中磷的有些反应可能对于物理化学条件的变化,如氧化还原电位或沉积物的再悬浮较为敏感.

2 沉积物磷分级分离的发展趋势

(1) 找到更有效的、选择性更好的提取剂,如可较好提取钙结合态磷的类似 Na-EDTA 的提取剂,其浓度及 pH 值的选择值得注意.

(2) 提取剂选定后,确定待分级提取的沉积物中不同形态磷活性的相对大小,籍此找出合适的分级提取的顺序,如易提取的无机磷一般先于难提取的有机磷,无机磷中的不稳定性磷则先于钙结合态或铁结合态磷的提取.

(3) 找到能避免提取过程中的“干扰”或重吸附的方法,使预期提取的组分尽可能分离出来,以提高分析的准确性.

(4) 结合沉积物磷的释放、沉积物藻类培养等试验估算沉积物磷的生物有效性,并结合沉积物来源地的其他有关理化参数综合分析所得数据.

3 沉积物磷形态分级分离的生态学意义

70 年代以来,藻类可利用磷(AAP)逐渐引起人们的兴趣,许多学者开始从单纯对沉积物磷的分级界定转向 AAP 的提取. Golterman^[14]以沉积物磷培养藻类,以 NTA 估测 AAP. 结果表明,藻可充分利用 Fe-P,难以利用 Ca-P,磷灰岩的细小颗粒在大约三周后部分可利用. 另外,合适的 NTA 浓度的确定应依据供试藻种及所选沉积物的性质如有机质, CaCO_3 的含量等. Grobler 等人^[26]也曾用 NTA 估算过沉积物中的 AAP 的含量. Gachter 等人^[27,28]发现,在缺氧的还原条件下,难溶的 Fe^{3+} 可还原为易溶的 Fe^{2+} ,同时沉积物释放磷. 最近, Fabre 等人^[29]用 G 法分级提取法国 Garonne 河底沉积物磷时发现, Ca-NTA 提取的磷可作为估算 AAP 的最好指标. 但他这一结论是基于对 Garonne 河涨水期所采样品(沉积物)的分析.

一般而言,湖泊环境中矿物的次生作用、生物或非生物的氧化作用、生物同化、酶促和非酶促水解反应等时刻影响着沉积物磷的行为,其中最主要的过程或作用,部分决定于沉积物中磷的种类即形态的丰度. 因此,形态鉴定及含量测定对了解磷的释放很有意义. 间隙水是磷从沉积物释放至湖水的过度介质,间隙水中磷浓度的大小是沉积物磷丰度的反映并和磷的释放相关. Psenner 等人^[30]指出 BD 提取的磷(BD-P, 40°C)与间隙水中的溶解态可反应性磷(DRP)浓度有较好的线性关系,且 DRP 似受铁的水氧化物或其表面磷的饱和度所控制,其它组分如 NaOH-P、HCl-P(磷灰岩磷)调控间隙水 DRP 浓度的强度不及 BD-P,间隙水中 DRP 和可还原水溶态磷(RSP)的浓度可能是控制沉积物磷释放模式和释放量的关键. Hantke 等人^[31]发现在其试验湖泊中,60%溶解态有机磷(DOP)可为磷酸酶水解,且水解速率随湖泊营养水平的升高而增高.

4 结语

在过去几十年中,人们对沉积物磷作了许多有益的探索和研究.然而迄今为止,还没有一个通用的沉积物磷分级分离的方法,并且所有方法只有基于操作上的便利而非基于化学计量或结构上的研究.这与沉积物磷种类的高度可变性和复杂性有关.人们已通过 VIS-显微技术、X 衍射技术、核磁共振等技术在淡水沉积物中检测到了 101 多种含磷化合物,其化学式大多极为复杂,因此对数据进行分析时应特别谨慎,一般应以两种或两种以上的方法进行分级分离后再综合作出结论,最好是结合沉积物和间隙水的矿物学、化学和生物学方面的研究,以提高分析结果的准确度.

致谢 论文初稿承蒙夏宜璋先生指正,谨此致谢.

参 考 文 献

- 1 Golterman H L. Reflection on fraction and bioavailability of sediment bound phosphate. *Arch Hydrobiol*, 1988, **30**:1 - 4
- 2 Sinke A J, T E Carpenburg. Influence of bacterial process on the phosphorus release from sediments in the eutrophic Loosdrecht Lakes, The Netherlands. *Arch Hydrobiol*, 1988, **30**:5 - 13
- 3 翁焕新. 河流沉积物中磷的结合状态及其地球化学意义. *科学通报*, 1993, **38**(13):1219 - 1222
- 4 洪华生等. 春季厦门港、九龙江口各种形态磷的分布与转化. *海洋环境科学*, 1989, **8**(2):1 - 8
- 5 陈水土等. 九龙江口、厦门西海域磷的生物地球化学研究(II). *海洋学报*, 1993, **15**(6):63 - 70
- 6 Chang S C, M L Jackson. Fractionation of soil phosphorus. *Soil Sci*, 1957, **84**:133 - 144
- 7 Logan T J. Mechanisms for release of sediment-bound phosphate to water and the effects of agricultural land management on fluvial transport of particulate and dissolved phosphate. *Hydrobiologia*, 1982, **92**:519 - 530
- 8 Williams J D H, J K Syers D, T W Walter. Fractionation of soil inorganic phosphate by a modification of Chang and Jackson procedure. *Soil Sci Soc Amer Proc*, 1967, **31**:736 - 739
- 9 Williams J D H, J K Syers, D E Armstrong, *et al.* Fractionation of inorganic phosphate in calcareous lake sediments. *Soil Sci Soc Amer Proc*, 1971, **35**:250 - 255
- 10 Williams J D H, J-M Jaquet, R L Thomas. Forms of phosphorus in surficial sediments of Lake Erie. *J Fish Res Bd Can*, 1976, **33**:413 - 429
- 11 Hieltjes A H M, L Lijklema. Fractionation of inorganic phosphates in calcareous sediments. *J Environ Qual*, 1980, **9**:405 - 407
- 12 Psenner R, Pucsksó & M Sager. Fraktionierung organoischer und anorganischer Phosphorverbindungen von Sedimenten. Versuch einer Definition ökologisch wichtiger Fraktionen. *Arch Hydrobiol/Suppl*, 1985, **70**:111 - 115
- 13 Petterson K, V Istvonavics. Sediment phosphorus in Lake Balaton: forms and mobility. *Arch Hydrobiol Beih Ergbn Limnol*, 1988, **30**:25 - 41
- 14 Golterman H L. Sediments as a source of phosphorus for algal growth. In: H L Golterman ed. *Interaction between sediments and fresh water*. The Hague: Dr W Junk, 1977. 286 - 293
- 15 Golterman H L. Differential extraction of sediment phosphates with NTA solution. *Hydrobiologia*, 1982, **92**:683 - 687
- 16 Golterman H L. Sediments, modifying and equilibrating factors in the chemistry of freshwater. *Verh Int Ver Limnol*, 1984, **22**:23 - 59
- 17 Williams J D H, H Shear, R L Thomas. Availability to *Scenedesmus quadricauda* of different forms of phosphorus in sedimentary materials from the Great Lakes. *Limnol Oceanogr*, 1980, **25**:1 - 11
- 18 Golterman H L, A Booman. The sequential extraction of Ca- and Fe-bound phosphates. *Verh Int Ver Limnol*, 1988, **23**:904 - 909

- 19 de Groot C J, H L Golterman. Sequential fractionation of sediment phosphate. *Hydrobiologia*, 1990, **192**:143 - 148
- 20 Golterman H L. Sediment phosphate in lakes. Scope workshop, May 1 - 5, 1988, Poznan.
- 21 Golterman H L. Fractionation of sediment phosphate with chelating compounds: a simplification, and comparison with other methods. *Hydrobiologia*, 1996, **335**:87 - 95
- 22 Ruttenburg K. Development of a sequential extraction method for different forms of P in marine sediments. *Limnol Oceanogr*, 1992, **37**:1460 - 1482
- 23 Baldwin D S. The phosphorus composition of a diverse of Australian sediments. *Hydrobiologia*, 1996, **335**:63 - 73
- 24 Olila O G, K R Reddy, W G Harris. Forms and distribution of inorganic phosphorus in sediments of two shallow eutrophic lakes in Florida. *Hydrobiologia*, 1995, **302**:147 - 161
- 25 van Eck G T M. Forms of phosphorus in particulate matter from the Hollands Diep/Haringvliet, The Netherlands. *Hydrobiologia*, 1982, **91**:655 - 681
- 26 Grobler D C, E Davies. The availability of sediment phosphate to algae. *Wat S Afr*, 1979, **5**:114 - 122
- 27 Gachter R, J Myer, A Meres. Continuation of bacteria to the release and fixation of P in lake sediments. *Limnol Oceanogr*, 1988, **33**:1542 - 1558
- 28 Gachter R, J Myer. The role of microorganisms in mobilization and fixation of P in sediments. *Hydrobiologia*, 1993, **253**:103 - 121
- 29 Fabre A, A Qotbi A Dauta, V Baldy. Relation between algal available phosphate in the sediments of the River Garonne and chemically-determined phosphate fraction. *Hydrobiologia*, 1996, **335**:43 - 48
- 30 Psenner R, R Puckso. Phosphorus fractionation: advantages and limits of the methods for the study of sediment P and interactions. *Arch Hydrobiol*, 1988, **30**:43 - 59
- 31 Hantke B, P Fleischer, L Domany, *et al.* P release from DOP by phosphatase activity in comparison to P excretion by zooplankton. Studies in hardwater lakes of different trophic level. *Hydrobiologia*, 1996, **317**:151 - 162

Species and Fractionation of Phosphorus in Sediments and Their Ecological Significance

FU Yongqing ZHOU Yiyong

(Institute of Hydrobiology, Chinese Academy of Sciences, Wuhan 430072)

Abstract

The development of speciation and fractionation schemes of phosphorus from various sediments were outlined together with the elucidation of the advantages or disadvantages of the schemes, and the ecological significance of different forms of phosphorus; suggestions for further researches were presented in this field. They can be of great help to the relevant researches that have been less conducted in China.

Key Words Sediment, phosphorus speciation, fractionation methods, ecological significance