第五章 沉积物有机磷组成特征及界面迁移

磷是水生态系统中初级生产者的重要营养元素，可以被浮游藻类直接利用。由于磷是中国乃至世界上大多数湖泊中生物限制性营养元素，因此过量的磷将会造成水体富营养化，甚至会引起浮游藻类过度繁殖，造成“水华”暴发。湖水磷的来源主要分为外源和内源，外源包括工农业废水、生活污水及水土流失等通过地表径流流入湖泊。在经济较为发达的地区，外源磷污染尤为明显。我国经过“九五”至“十一五”等一系列污水排放治理计划和方案的实施，外源磷污染量初步得到控制，但在一些污染较为严重的大型湖泊（例如太湖和滇池）水体总磷仍呈上升趋势（Chen et al., 2003），因而以沉积物作为主体的内源对上覆水体的释磷作用不容忽视（范成新和王春霞, 2007）。

第一节 沉积物有机磷研究进展

沉积物磷由无机磷和有机磷组成，且有机磷占有较高的比例(Wetzel，2001)，但目前对沉积物磷的研究如沉积物磷形态及其分布（金相灿等，2008；张路等，2004；章婷曦等，2007）、沉积物对磷的吸附与解吸（张路等，2008；王圣瑞等 2005；金丹越等，2007）、沉积物磷的迁移或转化机制等（范成新等，2006；Huang et al. 2005）主要围绕无机态磷展开，对有机磷的行为甚至数量的研究涉及不多，认识有很大不足。例如，在沉积物磷形态分级方法中，多将有机磷作为残余态磷或高稳定性磷处理(Williams et al., 1976；Rubttenberg, 1992)，忽略了有机磷组分在活性上的差异，以及有机磷矿化、降解对内源磷的贡献；为获得溶液样品中有机磷的含量，简单地采用总磷和反应性磷（绝大部分为磷酸根磷）含量的差值确定。由于无机态焦磷酸磷和多聚磷不与钼酸铵反应，实际上高估了有机磷的含量。随着研究的深入，逐渐认识到有机磷并不像以前研究中所认为的那样“稳定”， 在一定条件下有机磷可以矿化降解并能改变沉积物形态磷的含量和分布，驱动沉积物－水界面磷的交换（Groot and Golterman，1993；Ogrinc and Faganeli，2006），促进磷的生物地球化学循环。

一、 沉积物有机磷的组成

沉积物有机磷的组成根据所采用的分析方法有所不同，可以表现在固相结合形态和分子水平上。前者采用化学分级提取的方法，虽然该类方法较为传统，但针对有机磷的研究较少；后一种方法是目前有机磷研究的热点，主要采用 ^{31}P 核磁共振（^{31}P NMR）、酶解等先进技术在分子水平上区分有机磷，相关研究已开展较多。

1．有机磷的化学形态

化学分级提取方法已被广泛用于沉积物磷的形态区分，尤其是针对无机磷的应用非常广泛，现有对湖泊内源磷污染发生过程和机制的了解，主要依托该方法对无机磷的分级提取的研究获得，有机磷在其中发挥的作用并不清楚。目前，利用化学分级提取方法对有机磷的形态区分主要有四种方法，主要包括 Ivanoff et al.(1998)、Jensen and Thamdrup(1993)、Psenner et al. (1988)和 Golterman(1996)（表 5-1）。其中，Jensen and Thamdrup(1993)和 Psenner et al. (1988)是用于区分沉积物磷形态的经典方法，对有机磷形态组成的区分也主要采用与无机磷类似的手段，即主要依据固相结合形态进行划分，同时由于碱提取的富里酸分子量小，被认为是活性有机磷，腐植酸分子量大，被认为是非活性磷。Golterman(1996)方法主要根据所使

用提取剂的溶解性进行分级，如 0.25 M H_2SO_4 提取的有机磷定义为酸可溶态有机磷。与其他方法相比，该方法采用的提取剂种类和强度有很大不同，有机磷形态的活性还有待进一步确定。

Ivanoff et al.(1998)是针对土壤有机磷发展的形态分级方法，依据有机磷模型化合物在提取剂中的化学稳定性来区分有机磷形态。该方法沿袭了 Bowman-Cole（1978）提出的有机磷分级体系，该体系将有机磷分为 4 类：首先用 0.5mol/L $NaHCO_3$ 提取活性有机磷，该部分磷易矿化，也易为植物吸收；再用 1.0 mol/L HCl 提取中等活性有机磷，该部分磷较易矿化，也较易为植物吸收；然后用 0.5mol/L NaOH 提取有机磷的主体部分，将提取液酸化(pH＝1.0～1.5)后，将溶解性部分有机磷（富里酸磷）作为中等活性有机磷，将沉淀部分有机磷视为非活性有机磷，该部分磷很难矿化，基本不被植物吸收。Zhang et al. (2009)首次将该方法应用到沉积物有机磷的形态分级，受到学者的关注。然而，通过向样品添加植酸，使用 Ivanoff et al.(1998)方法提取有机磷，在有机磷形态中均未检测到植酸（Turner et al., 2002; Golterman et al., 1998; Oluyedun et al., 1991），因此该方法的科学性有待进一步证实。

表 5-1 沉积物有机磷化学形态组成

方法与原理	提取步骤	有机磷形态/活性
Ivanoff et al., 1998；根据有机磷模型化合物在提取剂中的稳定性	0.5 M NaHCO3	活性态
	1 M HCl	中等活性态
	0.5 M NaOH	富里酸磷为中等活性态
		腐植酸磷为非活性态
	灼烧＋1 M H_2SO_4	非活性态
Jensen and Thamdrup, 1993；根据结合形态与有机磷组分分子大小	0.46 M NaCl	活性态
	BD	活性态
	0.1 M NaOH	富里酸磷为活性态
		腐植酸磷为非活性态
	0.5 M HCl	—
	灼烧＋1 M H_2SO_4	非活性态
Psenner et al., 1988；根据结合形态与有机磷组分分子大小	去离子水	—
	BD	—
	1 M NaOH 25℃	活性态
	0.5 M HCl	-
	1 M NaOH 85℃	非活性态
Golterman, 1996；根据提取剂的溶解能力	Ca-EDTA pH = 8	—
	Na2EDTA; pH = 4.5	—
	0.25 M H_2SO_4	酸可提取有机磷，活性态
	2 M NaOH	腐植酸磷，活性不确定
		富里酸磷，活性不确定

2．沉积物有机磷的分子组成

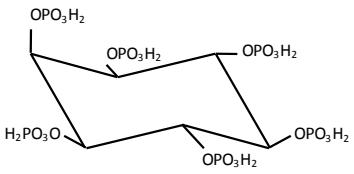
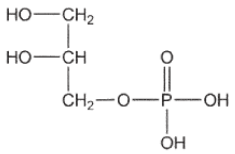
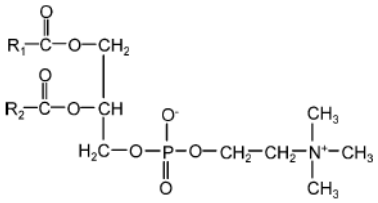
根据有机磷化物的化学键类型，沉积物中的有机磷可区分为磷酸单酯、磷酸二酯、多聚磷、膦酸等。单酯是有机磷的主要组成部分，主要包括肌醇磷酸、单核苷酸、磷酸糖类（葡萄糖磷酸）及一些磷脂或者核糖核酸（RNA）的降解产物。肌醇磷酸一般认为是有机磷的主要组成部分，由一个肌醇与不同数量的磷酸构成，其中肌醇六磷酸具有含量高、分布广且稳定性高等特点。肌醇六磷酸同时分布在动植物、微生物以及土壤等环境样品中 (Lott and

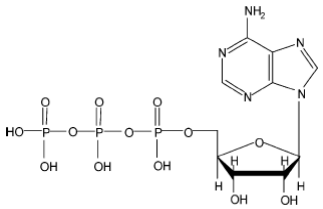
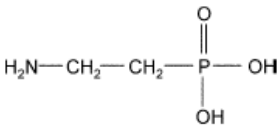
Ockenden, 1986; Campbell et al., 1991; Ravindran et al., 1994; Harland and Morris, 1995)，含量大约从 30μg/g 到 150μg/g （Golterman et al., 1998）。肌醇六磷酸几乎可以与所有多价离子结合形成沉淀，并且牢固吸附在 Fe(OOH)表面，这可能是该化合物无稳定性高的一个重要原因(Groot and Golterman, 1993）。

磷酸二酯主要包括核酸（DNA 和 RNA）、磷脂、磷壁酸。二酯的稳定性明显低于单酯，易受细菌等微生物分解，积极参与磷的循环。深海沉积物中，细胞外 DNA 能促进磷的循环，占到总再生有机磷的 17%（Dell'Anno 和 Danovaro, 2005）；Watts 等（2002）发现沉积物中磷脂与微生物群落的变化一致，与水体溶解态磷的变化趋势则相反，表明磷脂可作为短期内水体生态系统健康的指示物。二酯中的磷壁酸与核酸和磷脂不同，其稳定性相对较高，并且含量在沉积物剖面可保持恒定，与沉积物年代之间难有定量关系(Ahlgren et al., 2006a)。在磷源充足的情况下，细菌可利用磷壁酸合成细胞壁；当磷变成限制性因子时，细菌可以利用磷壁酸中的自由态磷（Lang et al., 1982）。

膦酸是原生动物新陈代谢的产物，含有 C-P 键（Kittredge and Roberts，1969），稳定性及耐酸碱性强。沉积物中膦酸含量通常较低，在太湖污染严重、营养含量较高的湖区沉积物中可以检测到其存在，但所占比例通常低于 1%。磷酸酐（有机聚合态磷）含有磷酸单酯和酐，在沉积物有机磷中所占比例较低，但无机聚合态磷如多聚磷在欧洲一些湖泊分布较多，含量可占到总磷的 10%左右，并且稳定性较低，因此多聚磷的水解和释放对水体磷的影响不可忽视（Hupfer et al., 1995 and 2004）。

表 5-2 沉积物有机磷的分子组成

有机磷类型	代表性化合物	代表性化合物结构	特点
磷酸单酯	*myo*-肌醇六磷酸（植酸）		还包括 *Scyllo*-肌醇六磷酸（植酸）、β-甘油磷酸等，是沉积物有机磷的主要组成成分，其比例一般远远大于其他类型有机磷。结构稳定，难降解，是磷酸二酯等其他类型有机磷化物降解的主要产物。
	α-甘油磷酸		
磷酸二酯	磷脂酰胆碱（卵磷脂）		主要包括核酸（DNA 和 RNA）、磷脂、磷壁酸等，不稳定，其中磷脂是最易降解的一类化合物。

有机多聚磷	腺苷-5"-三磷酸（ATP）		是进行生化能量传递的功能化合物，还包括尿苷、胞嘧啶核苷,鸟苷和胸腺嘧啶核苷三磷酸等，但在沉积物中检出报道少。
膦酸	2-氨基乙基磷酸		含有 C-P 键，结构一般稳定，不易降解，在沉积物中检出较多，但具体成分不清楚。

二、沉积物有机磷的有效性

对沉积物有机磷的研究，主要围绕有机磷对水体磷的有效性或贡献展开。有机磷对水体磷的贡献在理论上有两种方式，通过有机磷分子直接释放到水体，或者转化为无机磷后释放到水体。由于缺乏有效的检测手段，上述两种方式在自然条件下是否发生还缺乏直接的证据，绝大部分研究依据沉积物有机磷形态、分子组成或单一化合物含量的变化推测有机磷对水体磷的潜在贡献。

对沉积物磷形态组成的研究发现，有机磷的降解和释放可能是水体磷的重要来源，但何种形态有机磷发挥作用，则因分级提取方法的不同而不同。Rydin（2000）采用改造后的 Psenner et al.(1988)方法对瑞典 Erken 湖沉积物有机磷的分级发现，在氧化和还原培养条件下 0.1M NaOH 提取的有机磷释放量占沉积物磷总释放量的 25％和 68％。Sondergaard et al.(1996)和 Kaiserli et al.（2002）等其他研究者采用类似的分级提取方法，发现碱提取有机磷在湖泊沉积物剖面中有减少的趋势，据此推测这部分有机磷对水体磷有重要的贡献。有趣的是，Zhou et al.（2001）和黄清辉（2006）等采用 Golterman（1996）的分级方法，发现酸可提取有机磷含量有明显减少的趋势，因而推测这部分有机磷有相应的贡献。Zhang et al. (2008)与 Huo et al.(2011)采用了土壤有机磷的分级提取方法(Ivanoff et al., 1998)调查了我国不同营养水平湖泊沉积物有机磷的形态变化特征，发现活性和中等活性有机磷组分在富营养和重污染湖泊沉积物中的含量高于其他湖泊，推测有机磷在沉积物磷污染与水体富营养化过程中发挥作用。Gonsiorczyk et al. (1998)发现富营养化湖泊沉积物有机磷的贡献比贫营养湖泊大。Spears et al., (2007)认为相比于短期、高强度季节性磷的释放，有机磷降解造成的释放是低强度和持久性的。

对于沉积物中不同的有机磷化物，研究者可以根据垂向剖面含量与沉积物年代的定量关系计算得到各个类型化合物的降解半衰期，该指标可反映有机磷组分在沉积物早期成岩过程中的稳定性。Ahlgren et al. (2006a，2006b)利用 31P NMR 方法测定了瑞典 Erken 湖沉积物剖面有机磷化物的半衰期，磷酸单酯、二酯磷和焦磷酸磷的半衰期分别为 23、21 和 13 年；用相同方法测定黑海沉积物，得到的磷酸单酯、磷脂、DNA 和焦磷酸磷半衰期分别为 16、5、8 和 3 年。Reitzel et al. (2007)将 0.1 MNaOH 提取有机磷区分为富里酸和腐植酸磷，发现富里酸结合的磷酸单酯和 DNA 半衰期为 29 和 22 年，腐植酸结合的磷酸单酯和 DNA 半衰期为 87 和 30 年。总体而言，沉积物有机磷化物的半衰期顺序为磷酸单酯>DNA>磷脂>多聚磷和焦磷酸盐。上述方法得到的有机磷化物降解半衰期是在假设沉积物固相对有机磷的固定能力维持不变的情况下得到的。然后，随着早期成岩作用的进行，沉积物固定能力与有机磷的分子组成将发生变化，由此影响到沉积物对有机磷化物的固定，造成不同深度沉积物有机

磷化物提取率的差异，由此得到的半衰期实际上应该为提取出的有机磷组分的消失周期。

磷化合物稳定性除了与本身的结构有关外，也与沉积环境关系较大。沉积环境包括生物因素和非生物因素，如微生物，氧化还原电位，pH 和温度等，由于生态因子的综合作用，很难将生物因素和非生物因素对有机磷的作用效果完全区别开来。沉积物细菌在适当条件下能有效地吸收和释放水体中的磷物质，从而间接参与水体中的磷循环。夏学惠（2002）等对滇池沉积物磷细菌研究发现微生物在控制沉积物-水界面磷交换的重要作用，解磷菌的种类和数量与底泥难溶磷酸盐含量呈负相关，而与水中的可溶性磷酸盐呈正相关，聚磷菌则与之相反。Suzeumura and Kamatani(1995)发现厌氧条件下，海洋沉积物中的肌醇六磷酸 40 天后几乎全部被矿化，东京湾沉积物中高稳定性有机磷的主要组成部分并不是肌醇六磷酸; Liu et al.(2009)在中国人工湖泊沉积物中甚至没有检测到肌醇六磷酸，这些现象可能与肌醇六磷酸在厌氧条件下快速矿化有关。Carman 等（2000）对不同氧化还原环境的湖泊沉积物，以及 Ahlgren 等（2006b）对三种贫营养湖泊沉积物的调查，均发现变化最显著的是多聚磷和焦磷酸，推测与氧化还原条件的差异有关。Ahlgren et al. (2011)进一步发现温度、溶解氧、碳源和微生物抑制剂对表层沉积物有机磷分子组成均有影响，且溶解氧的影响最为显著。

三、沉积物有机磷分子信息获取方法

1．核磁共振分子信息

核磁共振(NMR)是原子核在外磁场中的能级之间共振跃迁的现象。通常所说的核磁共振技术是指利用核磁共振现象获取分子结构信息的技术，其原理是自旋运动产生磁矩的原子核（磁矩不为零的原子核）(图 5-1a)，在外加磁场(B_0)作用下进行回旋运动(图 5-1b)，在运动过程中当原子核磁矩取向与 B_0 平行，属于低能级稳定性高(图 5-1c)；若原子核磁矩取向与 B_0 反平行，属于高能级稳定性低(图 5-1d)。为达到状态平衡，一般处于低能级的原子核要多于高能级的原子核。当核的回旋频率与外加射频波的频率相等时，射频波的能量就被自旋运动的原子核吸收，核的自旋取向就会由低能级跃迁到高能级(图 5-1c-d)，即发生核磁共振。同时高能级的核通过自旋驰豫过程回到低能级，以保证低能级的核数占微弱多数，从而使核磁共振信号得以连续测定(图 5-1d-c)。^{31}P 自旋量子数为 1/2，天然丰度为 100%，其原子核在自旋过程中核外电子云呈均匀的球形分布，核磁共振谱线较窄，且共振信号较强，容易测定。Barton and Schnitzer(1963) 首次将 NMR 技术应用到土壤科学，根据 ^{1}H NMR 波谱研究甲基化腐殖酸，Neman and Tate(1980)首次利用 ^{31}P-NMR 研究土壤有机磷的组成。随后，该技术在土壤领域得到了迅速应用，并逐步水环境领域发展。

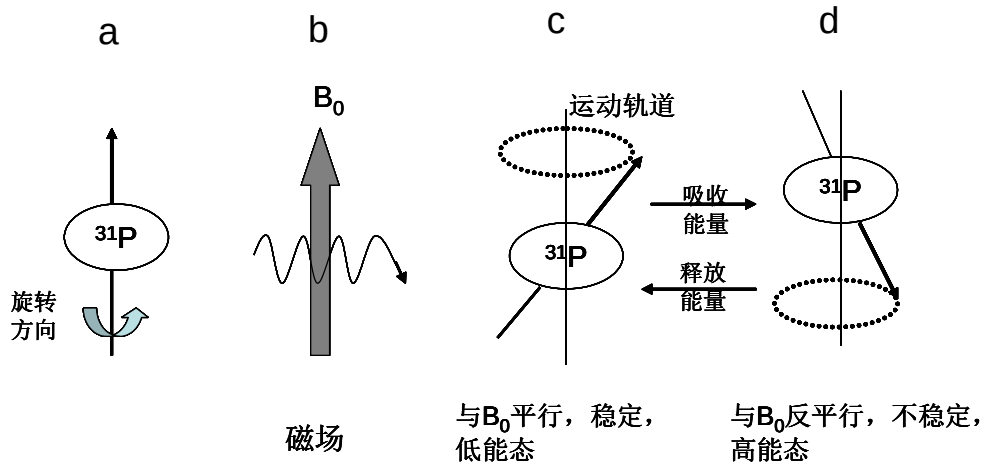


图 5-1 核磁共振过程示意图

^{31}P-NMR 分为液相和固相两种。固相 NMR 样品的前处理简单且无破坏性(Kolowith and Berner, 2002)，但受环境样品中磷浓度偏低限制(Magid et al.,1996) ，且固相核磁共振波谱分辨率较低(Turner, 2004)。液相 NMR 则需要提取剂将样品中有机磷提取出来，配成溶液进行测定。应用液相 ^{31}P-NMR 技术对土壤科学开展研究最初应用的提取剂有 NaOH (Neman and Tate, 1980; Hawkes et al., 1984)和 Bu_4NOH (Emnsley and Niazi, 1983)，后来逐渐扩展为 NaOH＋EDTA (Cade-Menun and Preston,1996)，NaOH＋NaF (Sumann et al., 1998)，NaOH＋Chelex (Gressel et al.,1996)，Chelex＋H_2O (Adams and Byrne, 1989; Condron et al., 1996)。对于湖泊或海洋沉积物有机磷的提取，应用广泛的提取剂主要是 NaOH 和 NaOH＋EDTA(Ahlgren et al.，2005, 2006a)。为去除金属离子干扰，提高磷的回收率，有研究者采用 EDTA(Hupfer et al., 1995, 2004; McDowell and Stewart, 2005a)、BD(Ingall et al., 1990; Reitzel et al., 2007)、CBD(Carman et al., 2000)、EDTA+$Na_2S_2O_4$（Bai et al., 2009）对样品进行处理，或者在提取液浓缩后向其加入 BD（Ahlgren et al., 2006a, 2006b）或 EDTA（Turner et al.，2006）等。

虽然液相 ^{31}P-NMR 的应用前景较为广阔，但该技术尚存在样品制备步骤不统一、有机磷提取机理不清、提取率低等问题（大部分沉积物低于 50%）等问题，因此需要进一步样品制备方法。Xu et al. (2012)与白秀琳等(2011a, b)围绕沉积物样品准备与前处理、提取剂选择、提取方法优化、提取液浓缩和 ^{31}P NMR 样品保存等技术环节开展了系统研究，在优化各个环节技术参数的基础上，建立了一套完整的 ^{31}P NMR 样品制备程序，规范了 ^{31}P NMR 样品制备方法。

2．酶解分子信息

磷酸酶能催化磷酸酯类化合物产生正磷酸盐，根据磷酸酶底物特征和催化水解产生无机磷的数量，可以推断样品中有机磷的组成和含量，如：磷酸单酯可以根据磷酸单酯酶(如碱性磷酸酶)酶解产生磷酸盐的数量来推断。Strickland and Solórzano(1966)是最早使用酶解方法，通过碱性磷酸酶评估有机磷的生物可利用性。Herbes et al.(1975)将该方法中的碱性磷酸酶逐渐扩展到碱性磷酸酶和磷酸二酯酶、植酸酶。利用有机磷模型化合物，对于可商业化的磷酸酶底物特征做了一系列研究（Monbet et al., 2007; Turner et al., 2002）。从表 5-2 可以看出，碱性磷酸酶可以提取聚合态磷和低稳定性单酯，提取率可达到 100%，但对二酯和稳定性较高的肌醇六磷酸，酶活性几乎可以忽略。若将碱性磷酸酶和磷酸二酯酶混合，可以分解二酯释放出正磷酸盐。植酸酶活性范围则相对较广，可以促进肌醇六磷酸、活性磷酸单酯和磷酸

二酯。

由于环境样品中有机磷首先被水解成无机磷才能被生物利用，因此酶解方法测定的有机磷可以反映样品中有机磷的水解特性及生物可利用性，这一点是其他方法所不具备的(Seeling and Jungk, 1996)。目前，该技术主要应用于土壤领域（Pant et al., 1994; Shand and Smith, 1997; Turner et al., 2002; He and Honeycutt, 2001; He et al., 2007），针对沉积物的研究仍较少 (Monbet et al., 2007; Feuillade and Dorioz, 1992)，主要因为沉积物中可提取有机磷含量相对较低，很难精确测定酶分解出的无机态磷。Feuillade and Dorioz(1992)针对沉积物有机磷提取液，单独及混合使用碱性磷酸酶、磷酸二酯酶、核糖核酸酶、脱氧核糖核酸酶，结果发现碱性磷酸酶与其他酶混合使用时酶解有机磷效率高于单独使用碱性磷酸酶，提取液中可酶解的磷低于沉积物总磷的 4%，但占沉积物有机磷的 5-23%。对于沉积物间隙水和污水，可酶解磷分别占溶解性总磷的 16%和 43%，且活性较高的单酯磷在可酶解磷中占绝对优势(Monbet et al., 2007)。

3．与质谱联用及 X-射线荧光分子信息

利用高效气相或液相色谱与质谱的联用，定量分析有机磷的研究多集中在常见有机磷农药的定性或定量分析（张卓等，2008；赵风英等，2008），而利用该技术检测沉积物中自然产生的有机磷相对较少（Cooper et al., 2005），这与沉积物有机磷的组成复杂、且含量较低有关。样品的浓缩与目标磷化合物的分离程度，尤其是电感分离技术的发展水平，是确定是否应用该方法的关键。与核磁共振技术和酶解技术相比，该技术优点在于对样品破坏性较小、分析速度较快，但该技术检测出的有机磷种类相对较少，且样品前处理方法如索氏萃取法、机械振荡萃取（MSE）和超声提取（USE）等操作繁琐，耗费溶剂多，对实验人员身体健康危害性大（Majors, 1999; 仲维科, 2000）。近几年发展起来的加速溶剂萃取法（ASE）对以上缺陷有了很大改进，对该检测技术的发展起到了推动作用。图 5-2 利用该检测技术测定有机磷标样混合物的图谱。

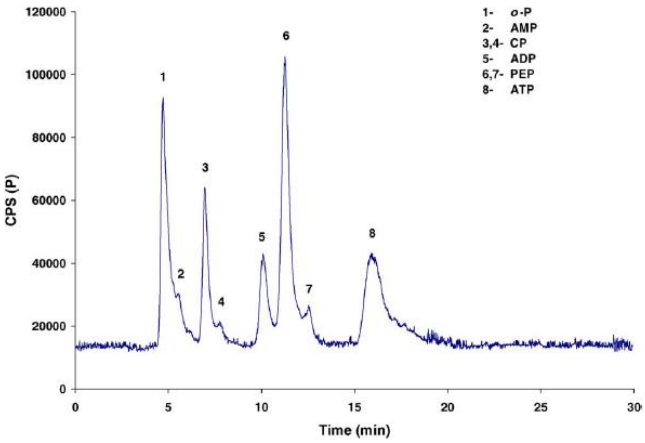


图 5-2 高效液相色谱-质谱联用测定有机磷标样化合物

X 射线荧光光谱法是本世纪初才开发的有机磷分子信息获取技术，多应用于冶金或矿物有机磷的分析，对沉积物有机磷组成的分析还相当少。Brandes et al.（2007）应用该方法检测海洋沉积物有机磷种类及矿物特征，发现该技术可以检测到多聚磷化合物，同时发现含有还原性磷的有机磷与含有芳香碳的有机磷图谱差异较为明显。该方法具有制样简单、非破坏性、分析速度快、重现性好等特点，但需要解决的技术障碍很多，包括标准物质光谱的建立、背景扣除、基体效应的校正以及重叠谱线的分辨等。

第二节 沉积物有机磷组成特征及与水体磷关系

有机磷的低稳定性实际隐喻着高活性。对于有机磷而言，微生物的矿化与分解是影响其稳定性的最主要因素，越是稳定性低的有机磷，其在沉积物中分解成无机物的机会就大，生物可利用性就高，将会具有更为重要的环境意义。随着对沉积物有机磷组成及其水环境关系的认识，沉积物有机磷对水体内源磷的贡献及与水体富营养化关系在逐渐引起关注。针对目前我国发生富营养化的湖泊多为浅水、外源有机质输入量大、内部生产力高、沉积物表层有机质降解强烈的现状，了解表层沉积物有机磷组成与变化及其与水体磷的关系是非常有必要的。

一、有机磷组成特征

受水体生物质来源的影响，沉积物中有机磷的组成一般也有不同。2006 年 8 月，在太湖藻型、草型和草藻过渡型湖区选取 18 个采样点位，沉积物中的金属离子 Al 含量为 42.7 至 72.2 mg g^{-1}，Ca 为 6.3 至 13.7 mg g^{-1}，Fe 为 20.7 至 42.7 mg g^{-1}。在 400 至 1830 mg kg^{-1} 的表层沉积物总磷（TP）含量中，有机磷（OP）变化范围为 60 至 280 mg kg^{-1}（表 5-3），占沉积物 TP 的 15.2－32.0 %。其中在典型的藻型湖区（1，2 和 4 号点）其沉积物 TP 和 OP 含量相对较高，烧失重（LOI）变化范围为 1.96－7.02 %，且与沉积物 OP 呈显著正相关（$p<0.001$）。但也看到，在一些草型湖区（如 12，14-17 号点）甚至过渡区域（7 号点），虽然 TP 含量普遍较低，但 OP 含量也均超过了 140 mg kg^{-1}。

表 5-3 太湖表层沉积物理化特征及水体 TP 含量

点位		沉积物						水体
		TP	OP（%）	LOI	Al	Ca	Fe	TP
		mg kg^{-1}		%				mg L^{-1}
藻型区	1	1830.4	278.6（15.2）	7.02	70.0	11.6	42.7	0.24
	2	746.4	147.8（19.8）	4.21	58.0	7.3	33.7	0.19
	4	1473.6	233.2（15.8）	4.83	65.6	6.3	35.3	0.26
草型区	8	399.3	120.6（30.2）	3.06	42.7	6.3	21.4	0.06
	12	438.4	140.2（32.0）	3.95	72.2	6.3	36.4	0.07
	13	430.4	127.2（29.6）	4.47	69.7	7.8	39.4	0.05
	14	448.8	154.7（34.5）	5.05	65.3	6.9	31.2	0.05
	15	547.2	169.0（30.9）	5.01	71.7	8.2	37.9	0.05
	16	573.6	144.5（25.2）	4.89	59.0	6.3	28.7	0.06
	17	517.4	147.9（28.6）	4.81	59.5	13.7	29.9	0.06
过渡及其他区	3	491.5	121.1（24.6）	3.15	54.4	8.1	28.8	0.14
	5	500.0	64.3（12.9）	1.96	46.8	6.9	20.7	0.21
	6	509.9	119.8（23.5）	3.73	66.9	8.3	41.0	0.12
	7	597.9	154.5（25.8）	4.45	62.3	11.2	31.5	0.10
	9	548.5	165.1（30.1）	3.97	65.6	6.3	32.6	0.11

10	663.1	135.2（20.4）	3.53	61.4	7.5	31.0	0.13
11	419.9	133.3（31.7）	3.42	61.2	7.1	30.9	0.11
18	549.2	100.7（18.3）	3.19	59.7	7.2	30.4	0.15

注：括号数据表示沉积物有机磷（OP）占沉积物 TP 的百分比

采用 EDTA 和 $Na_2S_2O_4$ 的混合溶液(EDTA+$Na_2S_2O_4$, pH=4.5)先去除重金属离子和无机活性磷，再采用 0.1M NaOH 提取沉积物有机磷，提取液经旋转蒸发浓缩 20~40 后，用液相 ^{31}P-NMR（BRUKER AVANCE 400）测定有机磷组成（Bai et al., 2009）。EDTA+$Na_2S_2O_4$ 提取液中总磷（TP）变化范围为 120 至 1110 mg kg^{-1}，其中约 93.5%为无机磷（IP）。NaOH 提取液中 TP 变化范围为 50 至 290 mg kg^{-1}，占沉积物 TP 的 10-19%。NaOH 提取液中 OP 变化范围为 27 至 101 mg kg^{-1}，占 NaOH 提取液中 TP 的 35-68%（表 5-4）。

与其他湖泊沉积物磷组成类似（如 Cade-Menun, 2005; Ahlgren et al., 2006b），NaOH 提取液中磷化合物组成及其化学位移为：正磷酸盐（6~7ppm）、正磷酸单酯（4~6ppm）、正磷酸二酯中的磷脂（1~3ppm）和 DNA（0ppm）、焦磷酸盐（-3.5~-4.5ppm）、多聚磷链中的末端磷（-3~-4ppm）和中间磷(-17~-19ppm)，化学位移 7.1-7.2ppm 处亦有一未知峰（图 5-3）。太湖表层沉积物中正磷酸盐变化范围为 23.5 至 194.8 mg kg^{-1}，占沉积物 TP 的 3.86-10.64%；正磷酸单酯变化范围为 14.8 至 47.3 mg kg^{-1}，占沉积物 TP 的 2.0－8.6%，是沉积物有机磷的主要组成部分；未知磷化合物变化范围为 0.3 至 2.6 mg kg^{-1}，占沉积物 TP 的 0.06－0.59%；磷酸二酯中 DNA 变化范围为 5.0 至 25.0 mg kg^{-1}，占沉积物 TP 的 0.91-3.82%，其稳定性要明显低于单酯，易受细菌等微生物矿化分解，能积极参与到磷的循环中；除 9 号点磷脂含量低于检测水平，其余点磷脂变化范围为 1.2 至 11.6 mg kg^{-1}，占沉积物 TP 的 0.16-0.84%。

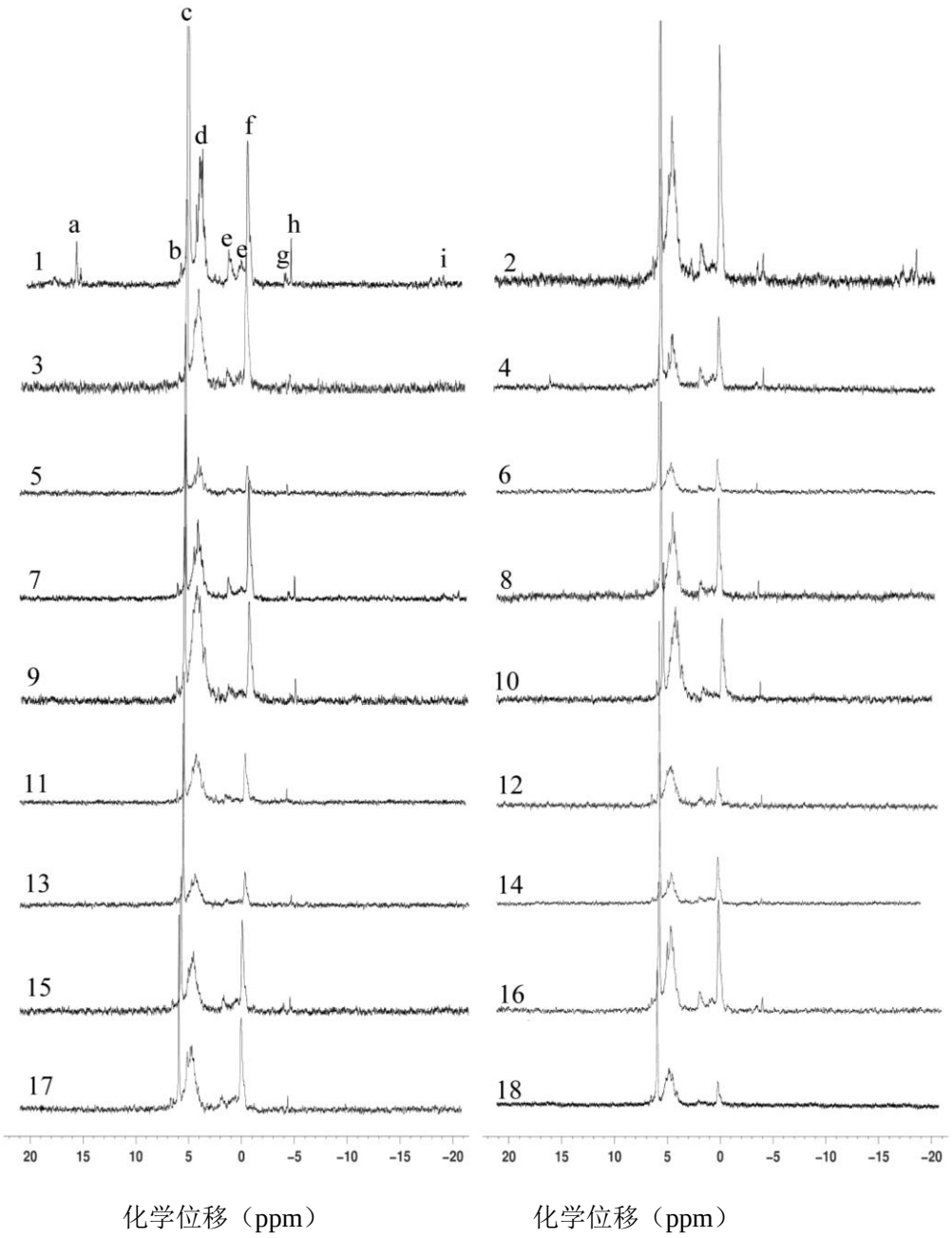


图 5-3 太湖表层沉积物 ^{31}P-NMR 图谱 （a：膦酸盐；b：未知化合物；c：正磷酸盐；d：单酯；e：磷脂；f：DNA；g：多聚磷末端；h：焦磷酸盐；i：多聚磷中间端）

Watts et al.(2002)研究发现，磷脂与微生物群落的变化一致，与水体溶解态磷的变化趋势相反，表明磷脂可以作为短期内水体生态系统健康的指示物。太湖沉积物焦磷酸磷变化范围 0.2-3.2 mg kg^{-1}，占 TP 的 0.04－0.24%；膦酸盐和多聚磷仅在藻型或重污染湖区被检测到（1，2，4 和 7 号点），但含量较低（表 5-4）。膦酸盐的缺失可能和 NaOH 提取效率较低有关（Carman et al., 2000），但多聚磷的缺失则不能用 NaOH 提取效率低来解释，因为利用 NaOH 提取欧洲湖泊沉积物时，多聚磷普遍存在且含量可占到沉积物 TP 的 11%（Hupfer et al., 2004）。对于我国大多数湖泊，即使采用 EDTA 前处理，再用 NaOH 提取湖泊沉积物，亦很少检测到多聚磷，表明多聚磷的缺失与沉积物中含量低有关。对于化学位移 7.1-7.2ppm 处

的未知化合物，已有研究也有报道，但利用 ^{31}P-NMR 分析土壤的碱提取液(Rheinheimer et al., 2002)和 $CaCl_2$ 提取液时(McDowell, 2003)曾检测到该化合物，但对湖泊沉积物磷分析中仅报道过一次(Carman et al., 2000)，因此目前对该化合物的性质了解较少。

二、与水体磷的关系

水体总磷(TP)数据来自太湖湖泊生态系统研究站常规监测数据，其样品采集和分析方法均按照湖泊富营养化调查规范（金相灿，1990），本文每个点位水体 TP 是 2005 年-2006 年的 2 月，5 月，8 月和 11 月数据的平均值。水体 TP 变化范围为 0.05 至 0.24 mg L^{-1}，位于草型湖区的 8 号点，12 至 17 号点水体磷含量较低，而藻型湖区点位及河流入湖处附近的点如 1、2、3、和 5，水体磷含量较高。

不同磷组成在沉积物总磷(TP)中所占比例与水体 TP 磷存在密切关系，EDTA+$Na_2S_2O_4$（pH=4.5）提取液中 TP 与沉积物 TP 之比与水体 TP 呈显著正相关，表明前处理提取的磷对水体磷贡献较大（图 5-4）。该提取液中 90%以上是无机态磷，通过螯合及还原作用，主要提取 Ca 结合态和 Fe 结合态磷，其中沉积物中 Fe 结合态磷被认为是水体内源磷的主要来源（Wetzel, 2001）。

NaOH提取液中OP与沉积物TP之比与水体TP之间呈现显著负相关，表明表层沉积物OP相对稳定（图5-4）。^{31}P-NMR 分析NaOH提取液中有机磷组成主要为稳定性较强的单酯、DNA和未知化合物，它们与水体TP存在相同的关系，这说明有机磷可能对水体磷没有直接的贡献。沉积物中正磷酸单酯具有较高的电荷密度，与固态颗粒紧密结合，一定程度上限制单酯酶解或者直接释放到水体中（Leytem et al., 2002）。相比于正磷酸单酯，DNA与固态颗粒结合并不紧密，稳定性略低，其活性相对较高（Greaves and Wilson，1969）。已有研究表明，DNA半衰期大于20年（Ahlgren et al., 2005; Reitzel et al., 2007）。依据太湖沉降速率的经验值（0.06-0.36 cm a^{-1}）推断，表层沉积物的DNA在降解之前，多数被进一步埋藏，对水体内源磷贡献较小。

表5-4 前处理剂EDTA-$Na_2S_2O_4$提取的总磷与NaOH提取的总磷、总有机磷及其各个组成含量（mg kg^{-1}）。

点位	前处理液的TP	NaOH 溶液的 TP	NaOH 溶液的 OP[a]	膦酯[b]	未知化合物	正磷酸盐	单酯	磷脂	DNA	焦磷酸盐	多聚磷
1	1113 (101)[c]	286	101 (35)[d]	5.8(0.32)[e]	2.0(0.11)	194(10.64)	47.3(2.58)	8.2(0.45)	25.0(1.37)	3.2(0.17)	n.d.
2	371 (94)	108	58 (54)	n.d.	1.3(0.18)	44.2(5.93)	34.0(4.55)	6.3(0.84)	18.3(2.45)	1.8(0.24)	2.2 (0.30)
3	202 (103)	86	50 (58)	n.d.	1.7(0.34)	28.2(5.74)	34.6(7.05)	3.0 (0.61)	18.4(3.74)	0.6 (0.12)	n.d.
4	1061 (98)	185	67 (36)	1.2(0.08)	1.2(0.08)	117(7.95)	29.6(2.01)	11.6(0.79)	22.3(1.51)	2.3 (0.16)	n.d.
5	191 (95)	49	27 (55)	n.d.	0.3 (0.06)	26.0(5.21)	14.8(2.96)	1.7 (0.35)	5.8 (1.16)	0.7(0.14)	n.d.
6	194 (100)	68	35 (51)	n.d.	1.5 (0.30)	39.4(7.72)	18.5(3.63)	1.2(0.23)	7.0(1.37)	0.4 (0.08)	n.d.
7	159 (89)	92	63 (68)	n.d.	1.4(0.23)	24.2(4.05)	37.4(6.26)	4.4(0.73)	22.3(3.73)	0.8(0.13)	1.2 (0.20)
8	154 (90)	69	43 (62)	n.d.	2.0(0.50)	19.9(5.00)	30.4(7.61)	2.3 (0.58)	13.8(3.45)	0.6(0.15)	n.d.
9	178 (87)	91	61 (67)	n.d.	2.1(0.38)	28.1(5.12)	47.2(8.61)	n.d.	12.5(2.27)	0.8(0.14)	n.d.
10	165 (87)	74	45 (61)	n.d.	1.1 (0.17)	25.6(3.86)	34.6(5.22)	1.5 (0.23)	10.7(1.61)	0.6 (0.09)	n.d.
11	169 (97)	72	46 (64)	n.d.	0.8(0.18)	23.5(5.60)	33.8(8.04)	2.4(0.56)	10.8(2.58)	0.9(0.20)	n.d.
12	166 (98)	79	46 (58)	n.d.	1.4 (0.32)	25.2(5.75)	37.4(8.52)	4.2 (0.96)	10.5(2.39)	0.6 (0.15)	n.d.
13	195 (88)	74	39 (53)	n.d.	2.2(0.50)	31.0(7.21)	28.2(6.54)	1.9(0.43)	10.2(2.36)	0.7 (0.17)	n.d.
14	123 (87)	81	51 (63)	n.d.	2.6 (0.59)	26.3(5.87)	30.1(6.69)	3.5(0.78)	18.5(4.12)	0.3 (0.07)	n.d.
15	241 (93)	104	60 (58)	n.d.	2.1 (0.39)	34.5(6.31)	41.3(7.54)	4.1 (0.75)	20.9(3.82)	1.0 (0.19)	n.d.
16	199 (93)	102	67 (66)	n.d.	1.4 (0.25)	35.8(6.24)	39.6(6.91)	4.7(0.81)	19.7(3.44)	0.7 (0.12)	n.d.
17	125 (92)	89	60 (67)	n.d.	1.3 (0.25)	23.5(4.54)	40.4(7.80)	4.0(0.77)	19.1(3.69)	0.3(0.06)	n.d.
18	178 (91)	64	36 (56)	n.d.	0.9 (0.17)	31.4(5.72)	25.3(4.61)	0.9(0.16)	5.01(0.91)	0.2 (0.04)	n.d.

a, 钼蓝比色法测定；b，^{31}P-NMR 测定；c，前处理液中无机磷占 TP 的百分比；d，NaOH 提取液中有机磷占 TP 百分比；e，不同磷组成占沉积物 TP 的百分比；n.d.，低于检测极限

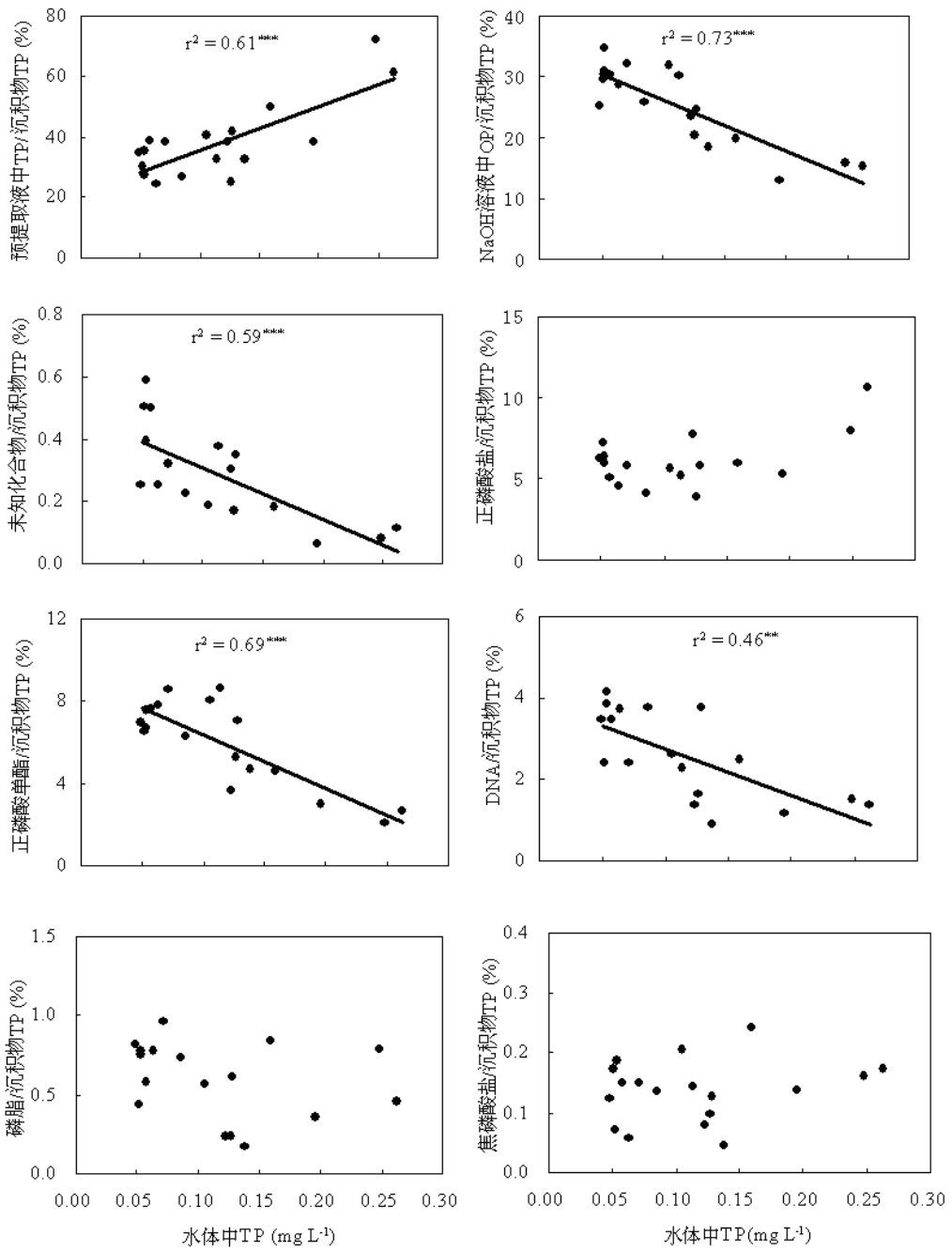


图 5-4 不同磷组成和沉积物 TP 之比与水体 TP 的关系（**和***分别表示显著水平 p<0.01 和 p<0.001）

磷脂和焦磷酸盐与沉积物其他磷化合物组成不同，与水体磷之间并不存在显著相关关系（图 5-4）。磷脂和焦磷酸磷半衰期明显低于单酯和 DNA（Ahlgren et al., 2005, 2006a, 2006b; Reitzel et al., 2007），它们的稳定性较低。在沉积物前处理过程中，活性较高的磷脂和焦磷酸盐可能会损失，同时碱液提取过程中亦会造成磷脂的水解或者沉淀（Turner et al., 2003; McDowell and Stewart, 2005b）。对于太湖沉积物，磷脂和焦磷酸盐含量较低（表 5-4），表明其水解释放对水体磷的贡献较小，但磷脂和焦磷酸盐活性较高，积极参与磷的生物地球化学循环中（White, 1983; Watts et al., 2002; Sundareshwar et al., 2001），该过程可能影响微生物活性，一定程度上间接影响其他磷化合物的稳定性。此外，太湖是受动力扰动和生物扰动较剧烈的浅水湖泊（Hu and Pu, 2000)，沉降过程及沉积物再悬浮过程中活性较高的有机磷会快

速转化为无机磷释放到水体中，藻类生长对磷的需求很可能会促进该转化过程，因此出现藻型湖区沉积物总磷中有机磷比例降低的现象。

第三节 早期成岩作用下沉积物有机磷垂向再分布及动力机制

早期成岩作用是指沉积物沉积至浅埋藏过程中在沉积颗粒、孔隙水及沉积环境水介质之间发生的一系列物理、化学及生物学作用，主要表现在有机质的分解、元素的还原以及自身矿物的生成等，同时伴有压实、交代、胶结等作用。在上述作用下，沉积物有机磷的分子组成以及与沉积物固相结合形态如何变化，对有机磷的活性和稳定性有何影响，将是值得关注的问题。梅梁湾位于太湖北部，是太湖富营养化最为严重的湖区之一，沉积物有机磷在早期成岩作用下的变化，可以为内源磷污染发生机制提供科学依据。本研究以太湖梅梁湾沉积物柱样为研究对象，分析了有机磷在早期成岩过程中的分子组成、结合形态变化，研究了两者之间的关系，探讨有机磷稳定性变化特征及其动力机制。

一、相关理化性质分布

2007 年 11 月，在太湖梅梁附近采集 6 个平行柱状样，以 0.5cm（0-10cm）和 2.5cm（10-15cm）不同厚度分层。沉积物年代确定主要依据 ^{210}Pb 变化，将沉积物深度 x 与过剩的活性 $^{210}Pb_{exc}$ 的量 y 进行指数方程拟合，得到的方程为 $y=277.63e^{-0.0365x}$（r=0.742, p=0.003）。根据该方程，计算得到采样点沉积物的沉积速率为 0.85cm/年。该沉积速率与 Wu 等对该湖区的估算（0.88 cm/a）较接近（Wu et al., 2007)。沉积物 pH 值在 0-8cm 稳定在 7.4 左右，8cm 以下随深度增加略有降低（图 5-5）。沉积物 pH 值受有机质的分解作用及沉积物附着藻类的光合作用影响较大(Wetzel, 2001)，而该区域表层沉积物 pH 值随深度变化幅度较小，表明分解作用及光合作用都较微弱。沉积物 LOI 在 7.5cm 以上随深度变化并不显著，约为 5.3%，7.5cm 以下降低至 4.0%，进一步表明该区域的沉积环境相对稳定。沉积物 Eh 值随深度增加呈平稳下降，至 5cm 处 Eh 低于 200mV，这与以前对梅梁湾湖区沉积物 Eh 测定结果相一致（Yin ，2008），根据此估计可将沉积物深度 5cm 处是好氧层和厌氧层的分界线(Christophoridis and Fytianos, 2006) 。

Al 和 Fe 是沉积物中的主要金属元素，分别占 Al、Fe、Ca 和 Mn 四种金属元素总量的 50 ±3% 和 45 ±3%，迁移能力弱导致 Al 和 Fe 含量随沉积物深度增加变化较小。Ca 含量随深度增加其变化趋势与 Al 和 Fe 变化基本一致，但 Mn 含量随深度增加降低，至 15cm 处约降低一半，可能与厌氧条件下 Mn 易溶解及向上迁移有关，类似现象在太湖及其它湖泊沉积物中也有发现(Shen et al., 2005，Monbet et al., 2007; Wu et al., 2007; Lukkari et al., 2009).。

表层沉积物总磷和有机磷含量较高，然后随深度增加呈指数式下降，这与太湖北部（包括梅梁湾）沉积物磷含量的分布报道相一致(Trolle et al., 2009)。太湖北部湖区受工业废水及生活污水污染严重，外源污染导致太湖表层沉积物磷含量空间分布差异较大（Kelderman et al., 2005；Trolle et al., 2009)。本研究中表层沉积物总磷和有机磷的含量较高，亦可能和外源磷污染有关，但在受外源影响较小的湖区表层沉积物磷也出现富集现象(Søndergaard et al., 1996)，所以不能排除磷自底层向上扩散迁移造成。沉积物 5cm 以下总磷和有机磷的含量与 LOI 成显著正相关，表明沉积物有机质的减少可能是总磷和有机磷随深度增加而降低的主要原因。

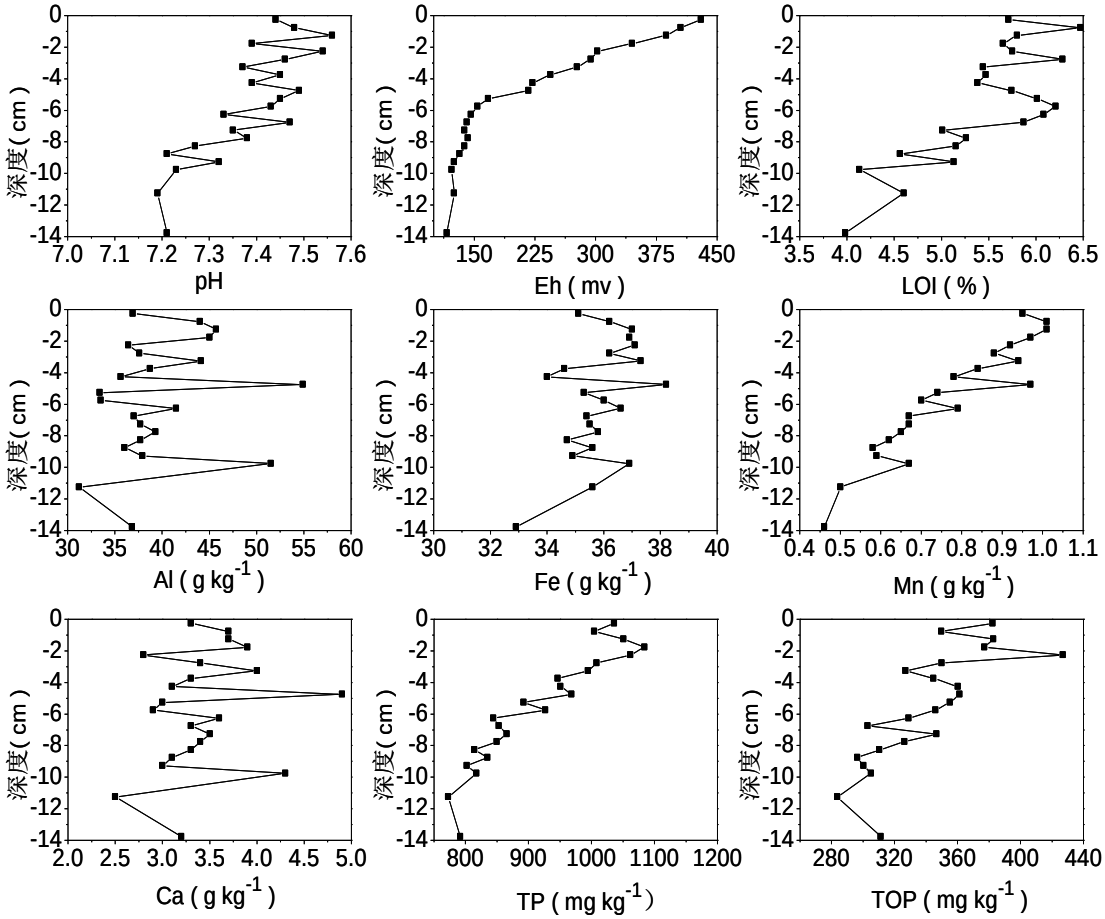


图 5-5 梅梁湾沉积物理化特征

在整个沉积剖面中，有机磷占总磷的百分比基本保持一致（37.1 ± 1.8%），并且在 6cm 以上的沉积物中有机磷含量变化幅度较小，表明该区域沉积物有机磷相对稳定，较少降解为无机磷，这和前面一节的结论相吻合。太湖是一个典型的浅水湖泊，风浪扰动加剧沉积物再悬浮及沉降过程，促使有机磷快速矿化和降解。有机磷的矿化在藻型湖区可能更为明显，以满足藻类快速生长所需的磷酸盐(Gao et al., 2006)。水体中的颗粒物沉降下来后，由于梅梁湾北部有着较高的沉降速率（0.85cm/a），未矿化降解的有机磷直接被快速埋藏，保存在沉积物中，在浅水河口区域已发现高沉降率是沉积物有机磷埋藏的一个主要因素(Lukkari et al., 2008)。此外，沉积物铁含量高，与磷的比值为 45-65，远高于限制沉积物磷释放的 Fe：P 的临界值 15-10（Jensen, 1992; Caraco, 1993)。

二、有机磷组成分布

沉积物有机磷采用0.25 mol L^{-1} NaOH+50 mmol L^{-1} EDTA进行提取，提取液在28 °C下旋转蒸发浓缩10倍后，液相^{31}P-NMR（BRUKER AVANCE 400）测定。根据已有文献报道，对于较大的峰（如正磷酸、单酯、DNA），其提取及分析误差在10%以内，而一些较小的峰（如磷脂、多聚磷）误差在20%以内(Ding et al., 2010a, 2010b)。分析结果见表5-10。NaOH-EDTA提取液有机磷占沉积物总有机磷的比例约为15-38%，处于我国不同湖泊沉积物

NaOH-EDTA有机磷回收率（低于50%）的范围之内(Ding et al., 2010a)。

沉积物中有机磷组成主要包括正磷酸盐(6~7ppm)、正磷酸单酯(4~6ppm)、磷脂(1~3ppm)、DNA(0ppm)、焦磷酸盐(-3.5~-4.5ppm)、多聚磷(-17~-19ppm)和膦酸(18~20ppm)(图5-8)。由于多聚磷和膦酸含量较低，仅能在部分表层样品中检测出（图5-6）。正磷酸磷含量最高，有机磷组成中（包括多聚磷）正磷酸单酯含量最高(62%)，其次是焦磷酸盐(10%)、DNA(10%)和磷脂(8%)，其含量均随沉积物深度的增加而减少(图5-7)。类似降低现象在其他相关研究中也有报道(Ahlgren et al., 2005b; Ahlgren et al., 2006b; Reitzel et al., 2007)。根据沉积年代计算，得到沉积物有机磷各类型化合物的半衰期约为3~27年，从高到低的顺序为正磷酸单酯、正磷酸盐二酯(磷脂和DNA)和焦磷酸盐。

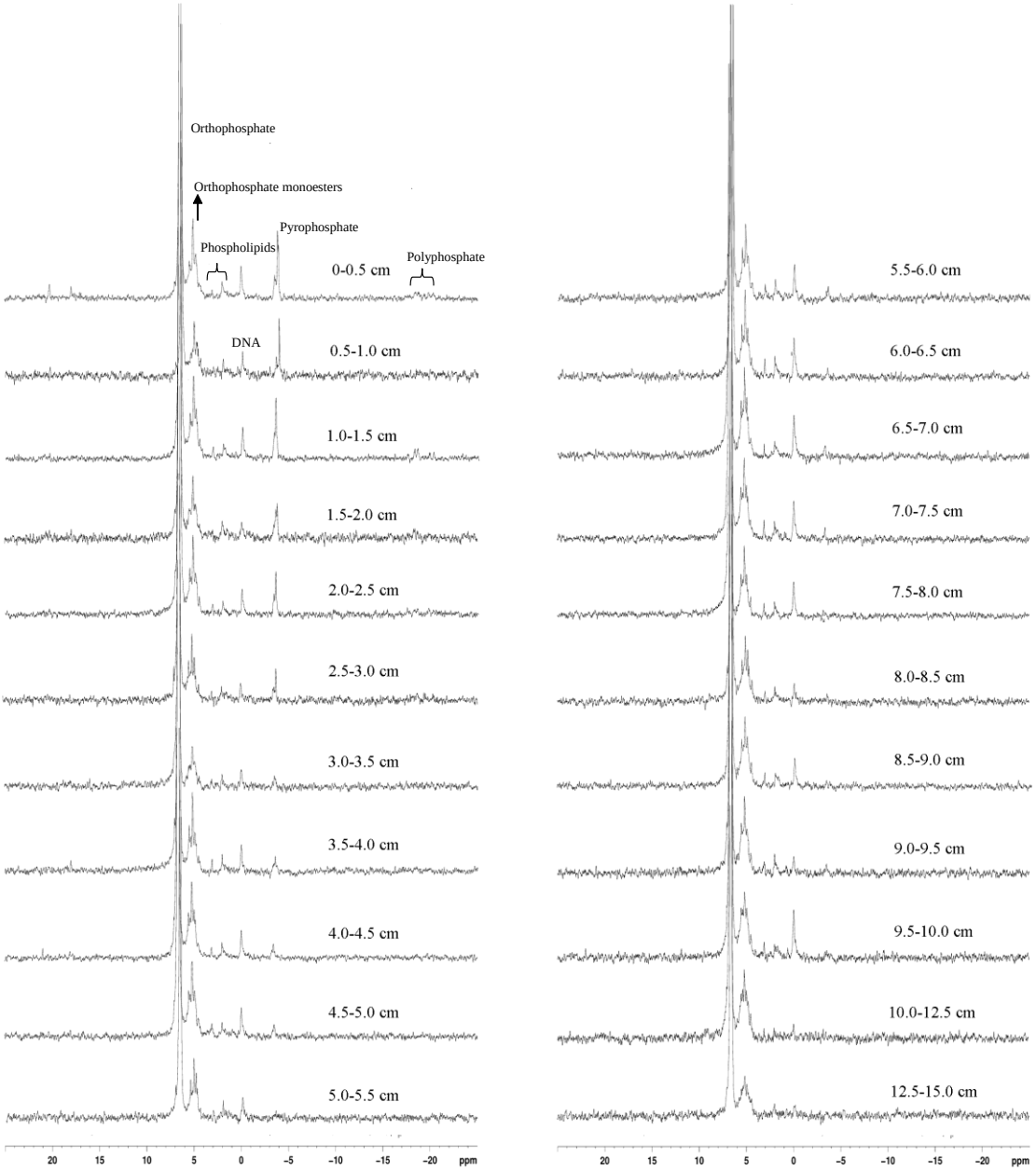


图 5-6 剖面沉积物 ^{31}P-NMR 图谱

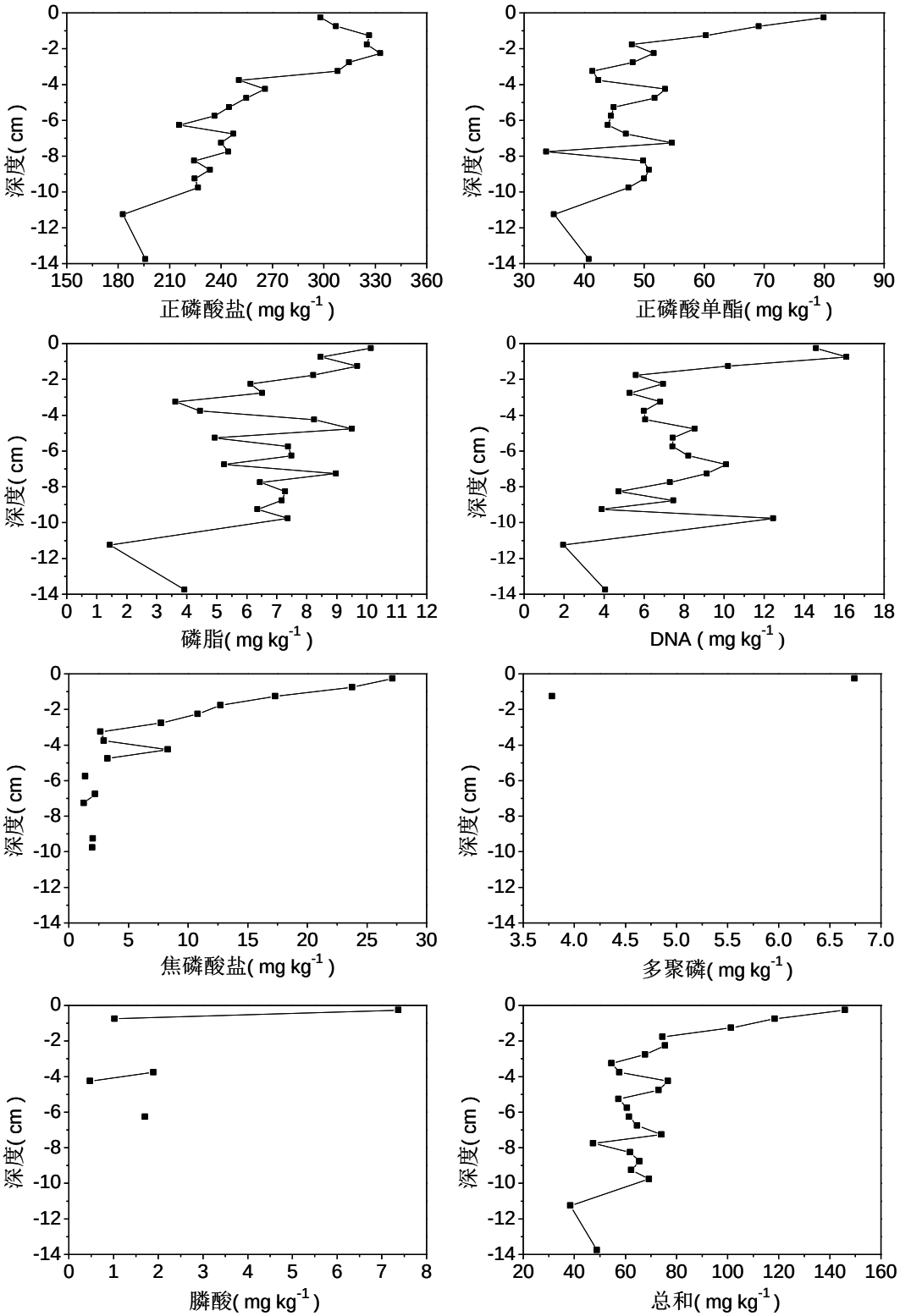


图 5-7　基于液相 31P-NMR 分析沉积物剖面不同磷组成含量及总量

三、 有机磷形态分布

沉积物有机磷分级提取采用由 Ivannoff(1998)等提出、经 Zhang(2008) 等略作修改的分级方法，将有机磷区分为 $NaHCO_3$ 提取有机磷（$NaHCO_3$-P_o）、1.0 mol L^{-1} HCl 提取有机磷（HCl-P_o）、0.5 mol L^{-1} NaOH 提取有机磷（NaOH-P_o）、残渣态有机磷（残渣 P_o）。NaOH-P_o 进一步被区分为富里酸结合态磷（FA-P_o）和腐殖酸结合态磷（HA-P_o）(图 5-8)。各种提取剂提取出的无机磷被相应定义为 $NaHCO_3$-P_i、HCl-P_i 和 NaOH-P_i。

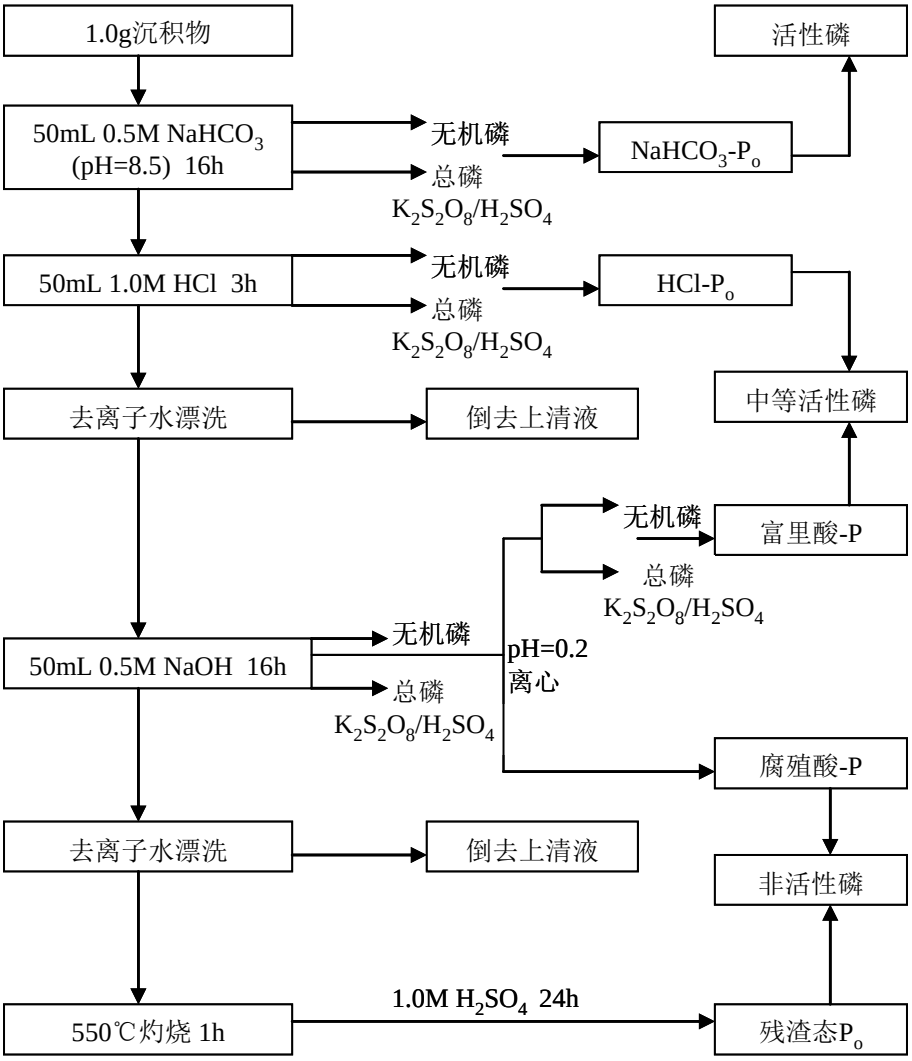


图 5-8 沉积物有机磷的分级提取方法（引自 Zhang et al., 2008）

沉积物中不同形态有机磷含量将表 5-5，其大小顺序为 HCl-P_o > 残渣 P_o > FA-P_o > HA-P_o > $NaHCO_3$-P_o，其含量分别为 135 mg kg^{-1}、68 mg kg^{-1}、 61 mg kg^{-1}、47 mg kg^{-1} 和 16 mg kg^{-1}。$NaHCO_3$-P_o 的含量在表层 0-1.5cm 处保持相对稳定，1.5cm 以下其含量随深度增加而降低，至 1.5cm 处基本消失。HCl-P_o 的含量随深度增加变化较小。HA-P_o 的含量自表层 0-5.5cm 处随深度增加呈现“U”型结构，5.5cm 以下随深度增加而降低。FA-P_o 的含量在 5cm 以上和 HA-P_o 变化趋势相反，5cm 以下其含量随深度增加变化较小。残渣 P_o 的含量自表层 0-1.5cm 呈增加趋势，1.5-4cm 其含量保持相对稳定，约为 75 mg kg^{-1}，4cm 以下略有下降但

含量相对稳定，约为 66 mg kg^{-1}（表 5-5）。

不同形态有机磷占沉积物总磷的百分比大小顺序为 HCl-P_o > 残渣 P_o > FA-P_o > HA-P_o > $NaHCO_3$-P_o，百分比分别为 40.0%，20.1%，17.7%，13.6%和 4.4%。HCl-P_o 占沉积物总磷的百分比随深度增加而增加，其它形态有机磷的百分比随深度增加其变化趋势与其浓度变化趋势基本一致（图 5-9）。提取的无机磷浓度顺序为 HCl-P_i > NaOH- P_i > $NaHCO_3$-P_i，分别占沉积物总提取无机磷的 60%，30%和 10%。自沉积物表层至 3-4cm 处 $NaHCO_3$-P_i 和 HCl-P_i 含量保持相对稳定，3-4cm 以下其含量随深度增加而迅速降低。NaOH- P_i 的含量随深度变化并不明显，仅在 5.0cm 以下略有下降。

$NaHCO_3$-P_o 矿化降解迅速，易被分解为小分子化合物或磷酸盐被植物直接利用(Ivanoff et al., 1998)，因此，对于碱性或钙质土壤一般用 $NaHCO_3$-P_o 来表示生物可利用磷的含量。目前在湖泊沉积物中亦有用该方法来表示沉积物的生物可利用磷含量(Zhou et al., 2001)。本研究中不同深度沉积物的 $NaHCO_3$-P_o 与 $NaHCO_3$-P_i 呈显著正相关($r=0.87$, $p<0.001$)，且 1.5cm 以下 $NaHCO_3$-P_o 含量明显降低，说明这部分有机磷活性较高。

在有机磷分级提取中，采用 1 mol L^{-1} HCl 提取，为了去除沉积物中的大多数无机磷，以提高后一步 NaOH 提取对有机磷的回收率(Ivanoff et al., 1998)。HCl-P_i 含量占总无机磷的 55%，主要包括 Ca、Al 和 Fe 结合态磷。HCl-P_o 占有机磷总量的 40%，推测该部分有机磷也应该与金属氧化物结合存在。已有研究表明，Fe/Al 氧化物和粘土表层可牢固吸附不同形态的有机磷，Ca 在碱性条件下与肌醇六磷酸结合，形成极难溶盐类, 这些过程是土壤或沉积物有机磷特别是单酯磷保持高稳定性的一个重要非生物因素(Celi and Barberis, 2005)。在所有有机磷形态中，HCl-P_o 是唯一随沉积物深度增加而显著提高的有机磷形态，表明 HCl-P_o 可能是早期成岩过程中有机磷的主要蓄积库。在海洋或淡水沉积物磷形态分级中，一般将 HCl 提取的磷归结为 Ca 结合态磷(主要是磷灰石) (Delaney, 1998; Gonsiorczyk et al., 1998; Rydin, 2000; Lukkari et al., 2009)。在本研究中，由于在 HCl 提取之前没有进行铁结合磷的提取，因此 HCl-P_o 提取有机磷可能包括铁结合态有机磷。HCl-P_o 随深度变化趋势与 HCl 提取 Ca 趋势相反，与 HCl 提取铁变化趋势相似，推测该部分有机磷可能以铁结合态有机磷为主。

在土壤或沉积物中，有机质通过表面吸附或经离子桥的间接吸附成为有机磷的主要载体(Celi and Barberis, 2005)。天然有机质主要包括腐殖质，其主要成分是富里酸（FA）和腐殖酸（HA）。本研究中 FA-P_o 和 HA-P_o 两者之和(NaOH-P_o)与沉积物 LOI 呈显著正相关($r=0.89$, $p<0.001$)，且随深度增加而减少，表明 FA-P_o 和 HA-P_o 很可能与沉积物的有机质结合，且具有一定的活性。沉积物表层 0-5.5cm FA-P_o 和 HA-P_o 呈不规则的变化，且两者有显著负相关($r=-0.89$, $p<0.001$)，推测 FA-P_o 和 HA-P_o 之间可能通过表面吸附磷而发生交换，但交换机理还需进一步研究。

残渣 P_o 是稳定性较高的有机物。本研究中残渣 P_o 在沉积物剖面的平均含量约为 68 mg kg^{-1}，与 Zhang et al. (2008）等对该区域沉积物有机磷形态分级的结果基本一致（70 mg kg^{-1}）。同时，沉积物 4.0cm 以下该形态磷含量基本不变，这些均反映出残渣 P_o 的高稳定性。但沉积物表层 0-1.5cm 残渣 P_o 含量随深度呈增加趋势，表明沉积物有机磷存在从活性较高形态到高稳定形态的快速转化。不同形态有机磷的变化趋势中，仅 HA-P_o 和残渣 P_o 在相同深度中呈相反的变化趋势，因此推测残渣 P_o 可能来自 HA-P_o。

表 5-5 沉积物中不同形态有机磷和无机磷的含量及盐酸提取的金属离子

深度	有机磷形态						无机磷形态			HCl 提取			
(cm)	$NaHCO_3$-P_o	HCl-P_o	HA-P_o	FA-P_o	残渣 P_o	Recovery	$NaHCO_3$-P_i	HCl-P_i	NaOH-P_i	Al	Fe	Mn	Ca
			(mg kg^{-1})			(%)		(mg kg^{-1})			(g kg^{-1})		
0-0.5	34.22	139.2	72.41	63.94	56.17	95.8	94.67	372.3	187.6	3.3	11.4	1.08	3.24
0.5-1	34.24	116.5	52.09	83.99	59.27	99	90.6	394.4	176.3	3.38	11.7	1.08	3.13
1-1.5	35.16	130.4	34.03	81.37	81.66	94.8	96.24	392.7	200.3	3.37	11.7	1.03	3.23
1.5-2	26.01	130	36.45	79.78	72.83	91.5	105.3	387.6	200	3.42	11.9	1.01	3.29
2-2.5	30.72	161.4	36.1	86.85	79.09	92.3	99.21	366.7	196.3	3.36	12	0.98	3.41
2.5-3	18.92	138.1	24.02	93.57	69.95	98.5	99.38	372.7	186.9	3.38	12.2	0.98	3.6
3-3.5	15.37	133.2	24.57	86.31	74.39	102.1	81.28	399.7	177.9	3.34	11.8	0.93	3.55
3.5-4	14.61	134.6	30.69	81.35	75.27	97.4	74.58	391.2	169.3	3.35	11.5	0.87	3.47
4-4.5	20.13	152.1	41.01	70.74	66.24	97.2	72.7	357.3	191.1	3.36	11.7	0.86	3.4
4.5-5	11.73	147.1	58.89	56.13	71.94	95.7	58.61	326.6	185.4	3.39	12.2	0.82	3.52
5-5.5	14.74	153.1	70.1	42.26	64.84	97.2	64.12	326.6	189	3.37	11.9	0.77	3.47
5.5-6	13.2	151.2	56.17	45.85	61.63	94.8	55.71	332.2	171.5	3.34	12.6	0.75	3.5
6-6.5	10.75	128.7	58.29	58.19	65.98	97.8	55.62	340	175.3	3.34	12.5	0.71	3.49
6.5-7	10.87	110.1	71.06	35.16	68.69	98	54.95	358	163.7	3.36	12.7	0.68	3.32
7-7.5	15.03	159.1	47.4	49.82	63.79	96.7	51.26	281.6	170.5	3.31	12.5	0.65	3.22
7.5-8	5.63	150.3	44.93	50.56	65.27	97	51.84	288.7	177.8	3.34	12.8	0.62	3.1
8-8.5	5.79	119.6	49.02	46.24	60.17	90.5	54.38	310.8	179.2	3.26	12.4	0.57	3.04
8.5-9	8.68	120.6	49.93	39.64	63.67	95.4	49.31	304.2	160	3.32	12.7	0.55	3.09
9-9.5	11.64	113.1	53.12	50.65	76.53	101.6	44.89	280.6	162.7	3.36	12.6	0.54	2.93
9.5-10	1.28	119.4	38.77	52.26	63.34	90.1	49.45	288.5	161.5	3.3	12.8	0.51	2.9
10-12.5	5.37	146.7	22.12	44.01	67.86	100.9	41.86	278.3	161.7	3.31	12.5	0.44	2.57
12.5-15	1.22	156.3	39.39	36.39	65.59	96.1	42.8	251.4	161	3.28	12.2	0.4	2.45

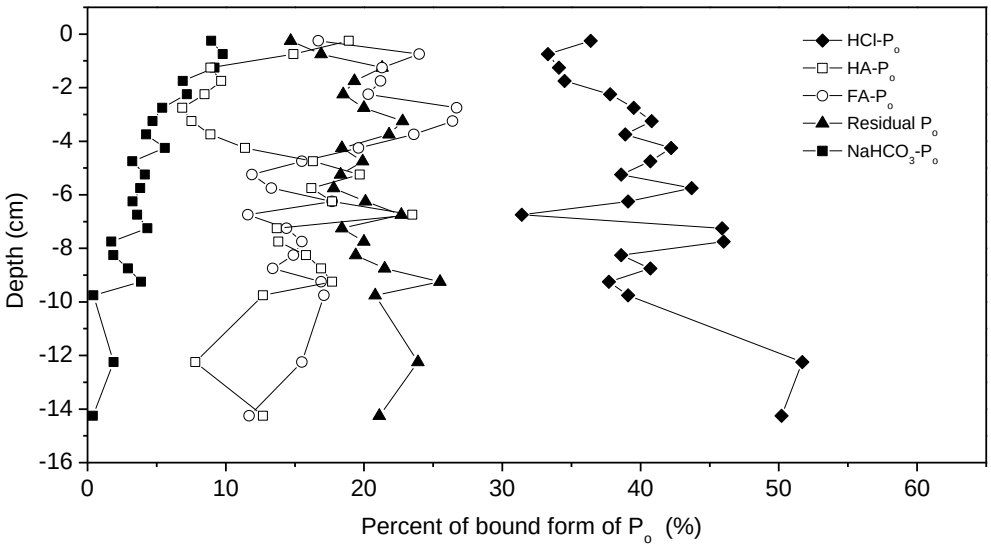


图 5-9 不同形态有机磷占总磷比例随深度变化关系

应用主成分分析(PCA)，对磷形态和通过液相^{31}P-NMR分析得到的各磷组分之间的关系进行分析。PCA分析提取处出三个主成分，其方差总和为82%（图5-10）。正磷酸盐、NaOH-P$_i$和HCl-P$_i$主要受第一主成分（PC1）影响，说明两种结合态无机磷（NaOH- P$_i$和HCl-P$_i$）主要由正磷酸盐组成，同时液相^{31}P-NMR测定的正磷酸盐有着与NaOH- P$_i$和HCl-P$_i$类似的结合相。正磷酸单酯、磷脂和DNA主要受PC1和PC2共同影响，这些化合物代表了^{31}P-NMR测定的有机磷。FA-P$_o$和HA-P$_o$的位置在主成分分析图上分别靠近无机磷组和有机磷组，表明这两种结合态有机磷在组成上分别受正磷酸盐和有机磷化合物影响。Reitzel et al. (2006, 2007)对Erken湖沉积物分析，发现NaOH提取液中沉淀部分主要由有机磷组成，而上清液中正磷酸盐含量较高。HCl-P$_o$和 残渣P$_o$的变化与上述两组化合物不同，说明这两种结合态有机磷与液相^{31}P-NMR检测出的有机磷来源不同。总之，FA-P$_o$和HA-P$_o$与液相^{31}P-NMR检测出的主要有机磷密切相关，表明PCA可将不同结合态有机磷与分子层面上有机磷的信息结合起来。由于它们均被碱性提取液(0.5 M NaOH和0.25 M NaOH-50 mM EDTA)所提取，因此FA-P$_o$和HA-P$_o$与液相^{31}P-NMR检测的有机磷在沉积物中应该有着类似的结合相。

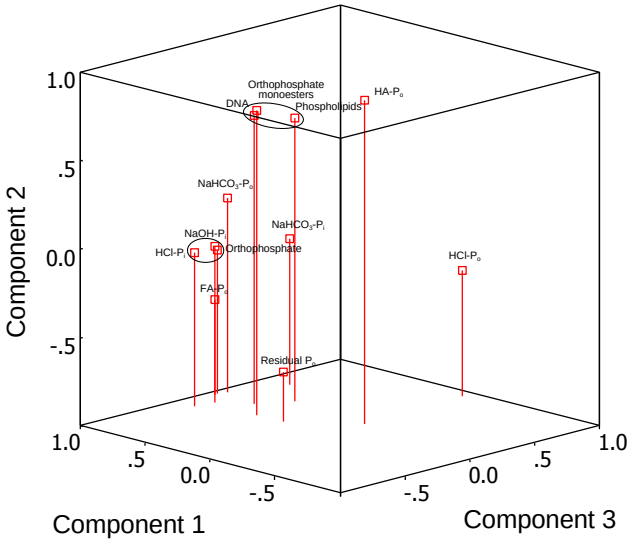


图 5-10 磷形态分级和液相 ^{31}P-NMR 技术测定各形态磷含量的主成分分析

四、形态转化动力机制

（一）沉积物有机磷的形态再分布

由于没有确凿的证据表明沉积物剖面上有机磷被降解为无机磷，说明有机磷各形态的变化很可能来自于早期成岩过程中不同形态有机磷之间的转化。根据 FA-P_o 与 HA-P_o 在沉积物剖面的垂向变化，推测有机磷的形态再分布在好氧层与厌氧层之间存在差异（表 5-6）。

表 5-6　5 cm 以上（线上）与 10cm 以下（线下）沉积物不同形态有机磷相关矩阵分析

	$NaHCO_3$-P_o	HCl-P_o	HA-P_o	FA-P_o	残渣 P_o
$NaHCO_3$-P_o	1.000/ 1.000	-0.833**/ -0.388	0.266/ 0.585*	-0.040/ -0.153	-0.581*/ -0.144
HCl-P_o		1.000/ 1.000	-0.166/ -0.867**	-0.026/ 0.006	0.328/ -0.075
HA-P_o			1.000/ 1.000	-0.723**/ -0.348	-0.739**/ -0.069
FA-P_o				1.000/ 1.000	0.505/ 0.254
残渣P_o					1.000/ 1.000

*表示 $p < 0.05$，　**表示 $p < 0.01$

在好氧层，$NaHCO_3$-P_o 与 HCl-P_o 及 残渣 P_o 成显著负相关，表明部分 $NaHCO_3$-P_o 转变成 HCl-P_o 或 残渣 P_o；HA-P_o 与 FA-P_o 及 残渣 P_o 亦存在显著的负相关，沉积物 0-3cm 之间 HA-P_o 含量急剧下降，表明部分 HA-P_o 转变为 FA-P_o 和残渣 P_o；在 3-5cm 之间，HA-P_o 含量急剧增加，FA-P_o 急剧减少，说明两者之间发生反向转变，即由 FA-P_o 转变为 HA-P_o。在厌氧层，仅发现 HA-P_o 与 HCl-P_o 之间存在显著负相关，表明有机磷从 HA-P_o 向 HCl-P_o 转变。

在假定沉积物有机磷含量没有显著降低的基础上，依据不同深度沉积物有机磷的含量，对有机磷的形态再分布做出定量估计（图 5-11）。0-0.5cm 沉积物有机磷的组成代表有机磷沉积的最初阶段，4.5-5.5 cm 代表好氧与厌氧之间的中间阶段，12.5-15 cm 代表有机磷的最终沉降状态。在好氧层，12%和 3%的有机磷从 HA-P_o 分别转变成 FA-P_o 和残渣 P_o。2%和 3%的有机磷从 $NaHCO_3$-P_o 分别转变成 FA-P_o 和 HCl-P_o；好氧层有机磷最后一组是由 FA-P_o 转变为 HA-P_o，占总有机磷的 16%。好氧层沉积物有机磷的再分布导致 $NaHCO_3$-P_o 所占比例从 9%下降至 4%，FA-P_o 从 18%下降至 14%，而 HCl-P_o 从 38%上升至 41%，残渣 P_o 从 15%上升至 20%，HA-P_o 的比例基本保持不变。

在厌氧层，仍有 2%的有机磷从 FA-P_o 转变为 HA-P_o，3%有机磷从 $NaHCO_3$-P_o 转变为 HCl-P_o；另外 8%的有机磷从 HA-P_o 转变为 HCl-P_o，2%的有机磷从 HA-P_o 转变为残渣 P_o，上述再分布导致 $NaHCO_3$-P_o 所占比例从 4%下降到 1%，HA-P_o 从 21%下降到 13%，FA-P_o 从 14%下降到 12%，而 HCl-P_o 从 41%上升至 52%，残渣 P_o 从 20%上升至 22%。对于整个沉积物剖面，高稳态 HCl-P_o 含量的增加主要来自 $NaHCO_3$-P_o（6%）和 HA-P_o（8%），残渣 P_o 含量的增加主要来自 $NaHCO_3$-P_o（2%）和 HA-P_o(3%) 的转变。由此可看出，在早期成岩过程中，活性较高的有机磷（如 $NaHCO_3$-P_o 和 NaOH-P_o）不断的转变为高稳态有机磷（例如 HCl-P_o 和残渣 P_o），造成沉积物有机磷的稳定性不断增加。

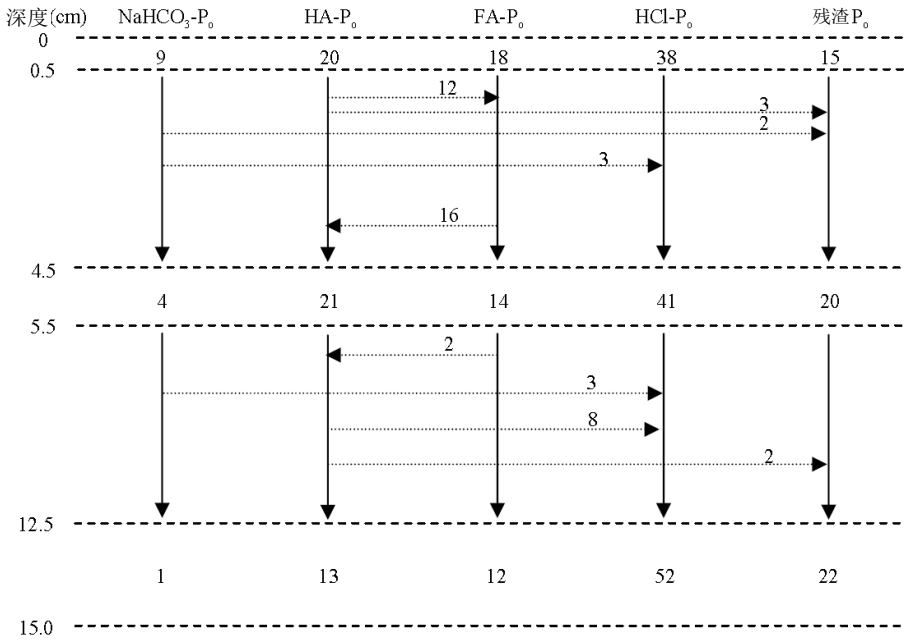


图 5-11 早期成岩过程中沉积物有机磷形态再分布特征

（二）沉积物有机磷形态转化动力机制

环境中有机磷的行为被多种过程所控制，如非生物因素的降解和固定、酶解作用和微生物循环利用等(Turner et al., 2005)。由于没有明显的证据证明沉积物剖面有机磷发生降解，非生物因素可能是沉积物有机磷形态再分布的主要动力。与沉积物有机质密切相关的 NaOH-P_o，其含量随深度增加而降低，可能是由沉积物有机质降低造成的；盐酸提取 Fe 不仅含量高，而且是唯一随沉积物深度增加而增加的金属元素，由此推测 HCl-P_o 随深度增加与沉积物活性 Fe 含量的增加有关。据此推测，沉积物剖面上有机磷在 NaOH-P_o 与 HCl-P_o 之间的转变可能是有机质和铁氧化物对有机磷结合能力的变化所导致的。进一步分析发现，活性 Fe 与 LOI 的比例与 HCl-P_o 和 NaOH-P_o 的比例呈显著正相关（图 5-12），该比例从表层 0.2 至底层增加到 0.3，表明相对于有机物，铁氧化物固定有机磷的能力有所提高，进一步促进有机磷从 NaOH-P_o 转变为 HCl-P_o。有机磷形态之间的其他转化（如从 $NaHCO_3$-P_o 转变为 HCl-P_o 和残渣 P_o）也可能有着相似的动力学过程，但由于 $NaHCO_3$-P_o 和残渣 P_o 的结合相并不清楚，因此其转化动力机制还有待验证。由于 NaOH-P_o 和 HCl-P_o 之和占沉积物总有机磷的 70%，结合相的变化应该是沉积物有机磷形态再分布的主要动力。

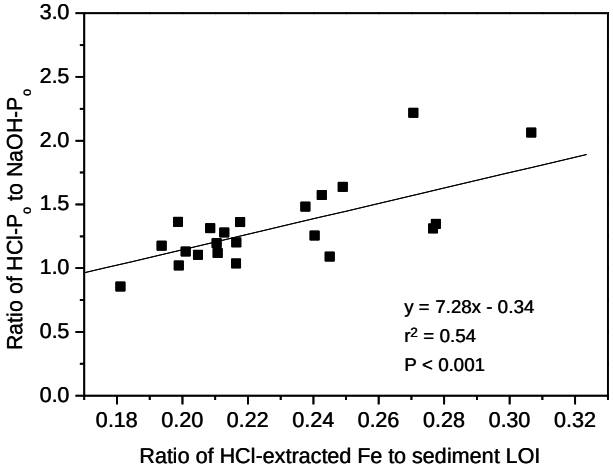


图 5-12 盐酸提取 Fe（活性 Fe）与 LOI 比例与 HCl-P_o 和 NaOH-P_o 比例的关系

参考文献

Adams M.A. and Byrne L.T. 31P-NMR analysis of phosphorus compounds in extracts of surface soils from selected karri(Eucalyptus diversicolor F. Muell) forests. Soil Biology and Biochemistry, 1989, 21: 523-528.

Ahlgren J., De Brabandere H., Reitzel K., et al. Sediment phosphorus extractants for phosphorus-31 nuclear magnetic resonance analysis: A quantitative evaluation. Journal of Environmental Quality, 2007, 36: 892-898.

Ahlgren J., Reitzel K., Danielsson R., et al. Biogenic phosphorus in oligotrophic mountain lake sediments: Differences in composition measured with NMR spectroscopy. Water Research, 2006b, 40: 3705-3712.

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

Ahlgren J., Trancik L., Gogoll A., et al. Sediment depth attenuation of biogenic phosporus compounds measured by 31P-NMR. Environmental Science and Technology, 2005, 39: 867-872.

Ahlgren J., Reitzel K., Tranvik L., et al. Degradation of organic phosphorus compounds in anoxic Baltic Sea sediments: A P-31 nuclear magnetic resonance study. Limnology Oceanography, 2006a, 51: 2341-2348.

Ahlgren J., Reitzel K., Tranvik L., et al. Degradation of organic phosphorus compounds in anoxic Baltic Sea sediments: A P-31 nuclear magnetic resonance study. Limnology Oceanography, 2006b, 51: 2341-2348.

Ahlgren J., Tranvik L., Gogoll A., et al. Sediment depth attenuation of biogenic phosphorus compounds measured by P-31 NMR. Environmental Science Technology, 2005a, 39: 867-872.

Ahlgren J., Tranvik L., Gogoll A., et al. Sediment depth attenuation of biogenic phosphorus compounds measured by P-31 NMR. Environment Science Technology, 2005b, 39: 867-872.

Bai X.L., Ding S.M., Fan C.X., et al. Organic phosphorus species in surface sediments of a large, shallow, eutrophic lake, Lake Taihu, China. Environmental Pollution, 2009, 157: 2507-2513.

Barton D.H.R. and Schnitzer M. A new experimental approach to the humic acid problem. Nature, 1963, 198: 217-218.

Bowman R.A. and Cole C.V. An exploratory method for fractionation of organic phosphorus from grassland soils. Soil Science, 1978, 125: 95-101.

Brandes J.A., Ingall E. and David P. Characterization of minerals and organic phosphorus species in marine sediments using X-ray fluorescence spectromicroscopy. Marine Chemistry, 2007, 103: 256-265.

Cade-Menun B.J. and Preston C.M. A comparison of soil extraction procedures for 31P-NMR spectroscopy. Soil Science, 1996, 161: 770-785.

Cade-Menun B.J., Benitez-Nelson C.R., Pellechia P, et al. Refining P-31 nuclear magnetic resonance spectroscopy for marine particulate samples: Storage conditions and extraction recovery. Marine Chemistry, 2005, 97: 293-306.

Cade-Menun B.J., Liu C.W., McColl J.G. Soil and litter phosphorus-31 nuclear magnetic resonance spectroscopy: extractants, metal, and phosphorus relaxation times, 2002, Journal of Environmental Quality, 2002, 21: 457-465.

Caraco N. F., Cole J. J., Likens, G. E. Sulfate control of phosphorus availability in lakes-a test and reevaluation of Hasler and Einsele model. Hydrobiologia, 1993, 253: 275-280.

Carman R., Edlund G., Damberg C. Distribution of organic and inorganic phosphorus compounds in marine and lacustrine sediments: a 31P NMR study. Chemical Geolology, 2000, 163: 101-114.

Celi L. and Barberis E. Abiotic stabilization of organic phosphorus in the environment. In Organic Phosphorus in the Environment (eds. B. L. Turner, E. Frossard and D. S. Baldwin). Oxford University Press, Boston, 2005: 113-132.

Chen Y.W., Fan C.X., Teubner K., et al. Changes of nutrients and phytoplankton chlorophyll-α in a large shallow lake, Taihu, China: an 8-year investigation. Hydrobiologia, 2003, 506-509: 273-279.

Christophoridis C. and Fytianos K. Conditions affecting the release of phosphorus from surface

lake sediments. Journal of Environmental Quality, 2006, 35: 1181-1192.
Chu S.P. The utilization of organic phosphorus by phytoplankton. Journal of Marine Biological Association of the UK. 1946, 26: 285-295.
Condron L.M., Davis M.R., Newman R.H., et al. Influence of conifers on the forms of phosphorus in selected New Zealand grassland soils. Biol. Fertility Soil, 1996, 21: 37-42.
Cooper W.T., Llewelyn J.M., Bennett G.L., et al. Mass spectrometry of natural organic phosphorus. Talanta, 2005, 66: 348-358.
Cotner, J.B. and Wetzel, R.G. Uptake of dissolved inorganic and organic phosphorus compounds by phytoplankton and bacterioplankton. Limnology and Oceanography, 1992, 37: 232-243.
Delaney, M. L. Phosphorus accumulation in marine sediments and the oceanic phosphorus cycle. Glob. Biogeochemistry Cycle, 1998, 12: 563-572.
Ding S.M., Bai X.L., Fan C.X. et al. Caution Needed in Pretreatment of Sediments for Refining Phosphorus-31 Nuclear Magnetic Resonance Analysis: Results from a Comprehensive Assessment of Pretreatment with Ethylenediaminetetraacetic Acid. Journal of Environmental Quality, 2010a, 39: 1668-1678.
Ding S.M., Xu D., Li B., et al. Improvement of P-31 NMR Spectral Resolution by 8-Hydroxyquinoline Precipitation of Paramagnetic Fe and Mn in Environmental Samples. Environmental Science and Technology, 2010b, 44: 2555-2561.
Emsley J. and Niazi S. The analysis of soil phosphorus by ICP and phosphorus-31 NMR spectroscopy. Phosphorus Sulfur Relat. Elem., 1983, 16: 303-312.
Fan Y.K., Xiong H.D., Li S.J. Some improvements of the fractionation method of organic phosphorus in calcareous soils. Geoderma, 1999, 93: 195-206.
Feuillada M. and Dorioz J.M. Enzymatic release of phosphate in sediments of various origins. Water Research, 1992, 26(9):1195-1201.
Gao G., Zhu G.W., Qin B.Q., et al. Alkaline phosphatase activity and the phosphorus mineralization rate of Lake Taihu. Science China Ser. D-Earth Science, 2006, 49: 176-185.
Golterman H., Paing J., Serrano L., et al. Presence of and phosphate release from polyphosphates or phytate phosphate in lake sediments. Hydrobiologia, 1998, 364: 99-104.
Golterman H.L. Fractionation of sediment phosphate with chelating compounds: a simplification and comparison with other methods. Hydrobiologia, 1996, 335: 87-95.
Golterman H.L. Phosphate release from anoxic sediments or “what did Mortimer really write?”. Hydrobiologia, 2001, 450: 99-106.
Gonsiorczyk T., Casper P., Koschel R. Phosphorus-binding forms in the sediment of an oligotrophic and an eutrophic hardwater lake of the Baltic lake district (Germany). Water Science Technology, 1998, 37: 51-58.
Greaves M.P. and Wilson M.J. The adsorption of nucleic acids by montmorillonite. Soil Biology and Biochemistry, 1969, 1: 317-323.
Gressel N., McColl J.G., Preston C.M. et al. Linkages between phosphorus transformations and carbon decomposition in a forest soil. Biogeochemistry, 1996, 33: 97-123.
Groot C.J.D. and Golterman H.L. On the presence of organic phosphate in some Camargue sediments: Evidence for the importance of phytate. Hydrobiogia, 1993, 252:117-126.
Hawkes G.E., Powlson D.S., Randall E.W. et al. A 31P nuclear magnetic resonance study of the phosphorus species in alkali extracts of soil from long-term field experiments. Journal of Soil Science, 1984, 35: 35-45.
He Z.Q. and Honeycutt C.W. Enzymatic characterization of organic phosphorus in animal manure. Journal of Environmental Quality, 2001, 30: 1685-1692.
He Z.Q., Cade-Menun B.J., Toor G.S, et al. Comparison of phosphorus forms in wet and dryied animal manures by solution phosphorus-31 nuclear magnetic resonance spectroscopy and enzymatic hydrolysis. Journal of Environmental Quality, 2007, 36: 1086-1095.
He Z.Q., Griffin T.S., Honeycutt C.W. Enzymatic Hydrolysis of organic phosphorus in swine manure and soil. Journal of Environmental Quality, 2004, 33: 367-372.
Herbez S.E., Allen H.E. and Mancy K.H. Enzymatic characterization of soluble organic phosphorus in lake water. Science, 1975, 187: 432-434.
Hu C.H. and Pu P.M. Down flux flux of suspended substance and organic decomposition rate in Wulihu Bay, Taihu Lake. Oceanologia et Limnologia Sinica, 2000, 31: 327-333 (In Chinese).
Huang Q.H., Wang Z.J., Wang D.H., et al. Origins and mobility of phosphorus forms in the sediments of Lake Taihu and Chaohu, China. Journal of Environmental Science and Hetlth,

Part A, 2005, 40(10): 91-102.
Hupfer M., Gächter R., Rűegger H. Polyphosphate in lake sediments: 31P NMR spectroscopy as a tool for its identification. Limnology and Oceanography, 1995, 40: 610-617.
Hupfer M., Rube B., Schmieder P. Origin and diagenesis of polyphosphate in lake sediments: A 31P-NMR study. Limnology and Oceanography, 2004, 49: 1-10.
Ingall E.D., Schroeder P.A., Berner R.A. The nature of organic phosphorus in marine sediments: New insights from 31P-NMR. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1990, 54: 2617-2620.
Ivanoff D.B., Reddy K.R., Robinson S. Chemical fractionation of organic phosphorus in selected histosols. Soil Science, 1998, 163: 36-45.
Ivanoff D.B., Reddy K.R., Robinson, S. Chemical fractionation of organic phosphorus in selected histosols. Soil Science, 1998, 163: 36-45.
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. Hydrobiologia, 1992, 235: 731-743.
Kelderman P., Wei Z., Maessen M. Water and mass budgets for estimating phosphorus sediment-water exchange in Lake Taihu (China P. R.). Hydrobiologia, 2005, 544: 167-175.
Kolowith L.C. and Berner R.A. Weatering of phosphorus in black shales. Global Biogeochemical Cycles, 2002, 16: 1140.
Leytem A.B., Mikkelsen R.L., Gillian J.W. Sorption of organic phosphorus compounds in Atlantic coastal plain soils. Soil Science, 2002, 167: 652-658.
Lukkari K., Leivuori M., Hartikainen H. Vertical distribution and chemical character of sediment phosphorus in two shallow estuaries in the Baltic Sea. Biogeochemistry, 2008, 90: 171-191.
Lukkari K., Leivuori M., Kotilainen A. The chemical character and behaviour of phosphorus in poorly oxygenated sediments from open sea to organic-rich inner bay in the Baltic Sea. Biogeochemistry, 2009, 96: 25-48.
Magid J., Tiessen H., Condron, L.M. Dynamics of organic phosphorus in soils under natural and agriculture ecosystems. In Piccolo, A.(ed.) Humic Substances in Terrestrial Ecosystems. Elsevier, Amsterdam, 1996: 429-466.
Majors R.E. An overview of sample preparation methods for solids. LC - GC, 1999, 17 (6): 8 -13.
Makarov M.I., Haumaier L., Zech W. Nature of soil organic phosphorus: an assessment of peak assignments in the diester region of 31P-NMR spectra. Soil Biology and Biochemistry, 2002b, 34: 1467-1477.
Makarov M.I., Haumaier L. and Zech W. The nature and origins of diester phosphates in soil: a 31P-NMR study. Biology and Fertility of Soil, 2002a, 35: 136-146.
McDowell R.W. and Stewart I. An improved technique for the determination of organic phosphorus in sediments and soils by 31P nuclear magnetic resonance spectroscopy. Chemistry and Ecology, 2005a, 21:11-22.
McDowell R.W. and Stewart I. Peak assignments for phosphorus-31 nuclear magnetic resonance spectroscopy in pH range 5-13 and their application in environmental samples. Chemistry and Ecology, 2005b, 21: 211-226.
McDowell R.W. Identification of phosphorus species in extracts of soils with contrasting management histories. Communication in Soil Science and Plant Analysis, 2003, 34: 1083-1095.
Monbet P., Mckelvie I.D., Saefumillah A., et al. A protocol to assess the enzymatic release of dissolved organic phosphorus species in waters under environmentally relevant conditions. Environmental Science and Technilogy, 2007, 41: 7479-7485.
Monbet P., Brunskill G. J., Zagorskis I., et al. Phosphorus speciation in the sediment and mass balance for the central region of the Great Barrier Reef continental shelf (Australia). Geochimistry Cosmochimisitry Acta, 2007, 71: 2762-2779.
Murphy J. and Riley J.P. A modified single solution method for the determination of phosphate in natural water. Analytica Chimica Acta, 1962, 27:31-36.
Newman R.H. and Tate K.R. Soil phosphorus characterization by 31P nuclear magnetic resonance. Communications in Soil Science and Plant Analysis, 1980, 11: 835-842.
Ogrinc N. and Faganeli J. Phosphorus regeneration and burial in near-shore marine sediments (the Gulf of Trieste, northern Adriatic Sea). Estuarine Coastak and Shelf Science, 2006, 67: 579-5 88 .
Oluyedun O.A., Ajayi S.O., Van Loon G.W. Methods for fractionation of organic phosphorus in

sediments. The Science of the Total Environment, 1991, 106: 243-252.
Pant H.K., Edwards A.C., Vaughan D. Extraction, molecular fractionation and enzyme degradation of organically associated phosphorus in soil solutions. Biology and Fertility of Soil, 1994, 17: 196-200.
Pant H.K., Warman P.R., Nowak J. Identification of soil organic phosphorus by 31P nuclear magnetic resonance spectroscopy. Communications in Soil Science and Plant Analysis, 1999, 30: 757-772.
Reitzel K., Ahlgren J., DeBrabandere H., et al. Degradation rates of organic phosphorus in lake sediment. Biogeochemistry, 2007, 82: 15-28.
Reitzel K., Ahlgren J., DeBrabandere H., et al. Degradation rates of organic phosphorus in lake sediment. Biogeochemistry, 2007, 82: 15-28.
Reitzel K., Ahlgren J., Gogoll A., et al. Characterization of phosphorus in sequential extracts from lake sediments using P-31 nuclear magnetic resonance spectroscopy. Can. Journal of Fish Aquatity Science, 2006, 63: 1686-1699.
Rheinheimer D.S., Anghinoni I., Flores A.F. Organic and inorganic phosphorus as characterized by phosphorus-31 nuclear magnetic resonance in subtropical soils under management systems. Communication in Soil Science and Plant Analysis, 2002, 33: 1853-1871.
Ruban V., López-Sánchez J.F., Pardo P. et al. Selection and evaluation of sequential extraction procedures for the determination of phosphorus forms in lake sediment. Journal of Environmental Monitoring, 1999, 1: 51-56.
Ruban V., López-Sánchez J.F., Pardo P. et al. Selection and evaluation of sequential extraction procedures for the determination of phosphorus forms in lake sediment. Journal of Environmental Monitoring, 1999, 1: 51-56.
Rydin E. Potentially mobile phosphorus in Lake Erken sediment. Water Research, 2000, 34: 2037-2042.
Seeling B. and Jungk A. Utilization of organic phosphorus in calcium chloride extracts of soil by barley plants and hydrolysis by acide alkaline phosphatases. Plant and Soil, 1996, 178: 179-184.
Shand C.A. and Smith S. Enzymatic release of phosphate from model substrates and P compounds in soil solution from a peaty podzol. Bilology and Fertility of Soil, 1997, 24: 183-187.
Shen J., Liu E.F., Zhu Y.X., et al. Distribution and chemical fractionation of heavy metals in recent sediments from Lake Taihu, China. International Symposium on the Eutrophication Process and Control in Large Shallow Lakes, 2005, 194: 141-150.
Sondergaard M., Windolf J., Jeppesen E. Phosphorus fractions and profiles in the sediment of shallow Danish lakes as related to phosphorus load, sediment composition and lake chemistry. Water Research, 1996, 30: 992-1002.
Strickland J.D.and Solórzano L. Determination of monoesterase hydrolysable phosphours and phosphomonoesterase activity in seawater. In: Barnes J.(eds) Some Contemporary Studies in Marine Science. Allen and Unwin, London, 1966: 665-674.
Suman M., Amelung L., Haumaier et al. Climatic effects on soil organic phosphorus in the North American Great Plains identified by phosphorus-31 nuclear magnetic resonance. Soil Science Society of America Journal, 1998, 62: 1580-1586.
Sundareshwar P.V., Morris J.T., Pellechia P.J., et al. Occurrence and ecological implications of pyrophosphate in estuaries. Limnology and Oceanography, 2001, 46(6): 1570-1577.
Suzumura M. and Kamatani A. Mineralization of inositol hexaphosphate in aerobic and anaerobic marine sediments: implications for the phosphorus cycle. Geochimica et cosmochimica acta, 1995, 59: 1021-1026.
Trolle D., Zhu G.W., Hamilton, D., et al. The influence of water quality and sediment geochemistry on the horizontal and vertical distribution of phosphorus and nitrogen in sediments of a large, shallow lake. Hydrobiologia, 2009, 627: 31-44.
Turner B.L. and McKelvie I.D. A novel technique for the pre-concentration and extraction of inositol hexakisphosphate from soil extracts with determination by phosphorus-31 nuclear magnetic resonance. Journal of Environmental Quality, 2002, 31: 466-470.
Turner B.L. and Richardson A.E. Identification of scyllo-inositol phosphates in soil by solution phosphorus-31 nuclear magnetic resonance spectroscopy, 2004, 68: 802-808.
Turner B.L., Mahieu N., Condron L.M. Phosphorus-31 nuclear magnetic resonance spectral assignments of phosphorus compounds in soil NaOH-EDTA extracts. Soil Science Society of

America Journal, 2003, 67: 497-510.
Turner B.L., McKelvie I.D., Haygarth P.M. Characterization of water-extractable soil organic phosphorus by phosphatase hydrolysis. Soil Biology and Biochemistry, 2002, 34: 29–37
Turner B.L., Newman S., Reddy K.R. Overestimation of organic phosphorus in wetland soils by alkaline extraction and molybdate colorimetry. Environmental Science and Technology, 2006, 40: 3349-3354.
Turner B.L., Frossard E., Baldwin D.S. Organic Phosphorus in the Environment. Oxford University Press, Boston. 2005.
Veeman W.S. Nuclear magnetic resonance, a simple introduction to the principles and applications. Geoderma, 1997, 80: 225-242.
Watts E.E., Dean P.A.W., Martin R.R. P-31 Nuclear Magnetic Resonance study of sediment microbial phospholipids. Canadian Journal of Analytical Sciences and Spectroscopy, 2002, 47(5): 127-133.
Wetzel R.G. The phosphorus cycle. In: Limnology, Lake and River Ecosystem; Ed, Wetzel RG. Academic Press, California. 2001.
Wetzel R.G. Limnology Lake and River Ecosystems, 3rd ed. Academic Press, San Diego. 2001, 195.
White D.C. Microbes in their natural environments. Slater J.H., Whittenbury R, Wimpenny J.W.T. eds, Cambridge University Press, Cambridge, 1983, 37-66.
Williams J.D.H., J-M Jaquet, Thomas R.L. Forms of phosphorus in surficial sediments of Lake Erie. Journal Fish Research Board of Canada, 1976, 33: 413-429.
Wu Y.H., Hou X.H., Cheng X.Y., et al. Combining geochemical and statistical methods to distinguish anthropogenic source of metals in lacustrine sediment: a case study in Dongjiu Lake, Taihu Lake catchment, China. Environmental Geolology, 2007, 52: 1467-1474.
Xu D., Ding S.M., Li B., et al. A high-resolution dialysis technique for rapid determination of dissolved reactive phosphate and ferrous iron in pore water of sediments. Journal of Soils and Sediments, 2012(Accepted).
Yin H.B., Fan C.X., Ding S.M., et al. Geochemistry of iron, sulfur and related heavy metals in metal-polluted Taihu Lake sediments. Pedosphere, 2008, 18: 564-573.
Zhang R.Y., Wu F. C., Liu C.Q., et al. Chatacteristics of organic phosphorus fractions in different trophic sediments of lakes from the middle and lower reaches of Yangtze River region and Southwestern Platau, China. Environmental Pullution, 2008, 152: 366-372.
Zhang R., 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. Environmental Pollution, 2008, 152: 366-372.
Zhou Q.X., Gibson C.E., Zhu, Y.M. Evaluation of phosphorus bioavailability in sediments of three contrasting lakes in China and the UK. Chemosphere, 2001, 42: 221-225.
白秀玲，周云凯，李斌等. 利用 ^{31}P 核磁共振技术优化太湖沉积物有机磷的化学提取方法. 环境科学学报，2011，31(5): 996 -1003.
白秀玲，周云凯，李斌等. 基于液相 ^{31}P 核磁共振分析的沉积物样品制备方法研究. 环境科学，2011，32(7): 1980-1985.
范成新，张路，包先明，等. 太湖沉积物－水界面生源要素迁移机制及定量化－2. 磷释放的热力学机制及源－汇转换. 湖泊科学，2006，18（3）: 207-217.
范成新和王春霞. 长江中下游湖泊环境地球化学与富营养化. 科学出版社，北京，2007.
金丹越，王圣瑞，步青云. 长江中下游浅水湖泊沉积物磷释放动力学. 生态环境，2007，16（3）：725-729.
金相灿，庞燕，王圣瑞，等. 长江中下游浅水湖沉积物磷形态及其分布特征研究.农业环境科学学报，2008，27（1）：0279-0285.
金相灿，屠清英. 湖泊富营养化调查规范. 北京：中国环境科学出版社，1990 .
鲁如坤. 土壤农业化学分析方法（第一版）. 北京：中国农业科技出版社. 2000
王晓钧, 丁士明, 蒋海青, 等. 湖泊磷的核磁共振（NMR）分析－1 环境标准样品的 31P－NMR 表征. 湖泊科学, 2008, 20（1）: 45-50.
张路，范成新，池悄悄，等.太湖及其主要入湖河流沉积物磷形态分布研究. 地球化学，2004，33（4）：423－432.
张路，范成新，王建军，等. 长江中下游湖泊沉积物氮磷形态与释放风险关系. 湖泊科学，

2008，20（3）：263－270.
张卓，陈金泉，张兰. 固相萃取－高效液相色谱联用分析蔬菜中 5 种有机磷. 分析测试技术与仪器，2008，14（2）：87－91.
章婷曦，王晓蓉，金相灿. 太湖不同营养水平湖区沉积物中磷形态的分布特征. 农业环境科学学报, 2007, 26（4）: 1207-1213.
赵风英，郭萍，张冬梅，等. 气相色谱－质谱法测定底泥中农药残留量. 环境工程，2008，26（5）：95-97.
仲维科，郝戮，樊耀波，等. 食品农药残留分析进展. 分析化学， 2000， 28 （7）：904 - 9101
朱广伟，秦伯强，高光，等。灼烧对沉积物烧失量及铁、磷测定的影响。分析试验室，2004，23（8）：72－76.

[93] 夏学惠, 东野脉兴, 周建民, 等. 滇池现代沉积物中磷的地球化学及其对环境影响[J]. 沉积学报. 2002(03).