

洱海悬浮颗粒物和表层沉积物有机碳氮同位素来源特征及水质指示意义*

季宁宁^{1,2,3,4}, 刘永¹, 王圣瑞^{2,3,4**}

(1: 北京大学环境科学与工程学院, 国家环境保护河流全物质通量重点实验室, 北京 100871)

(2: 粤港水安全保障联合实验室, 北京师范大学珠海校区水科学研究中心, 珠海 519087)

(3: 北京师范大学水科学研究院, 北京 100875)

(4: 云南省高原湖泊流域污染过程与管理重点实验室, 昆明 650034)

摘要: 为探究湖泊水体悬浮颗粒物和沉积物有机碳、氮来源及水质指示意义, 分析了 2013—2014 年洱海悬浮颗粒物和表层沉积物有机碳同位素($\delta^{13}\text{C}$)、氮同位素($\delta^{15}\text{N}$)和 C/N 比值时空变化特征及与水质的关系。结果表明: ① 洱海悬浮颗粒物 $\delta^{13}\text{C}$ 、C/N、 $\delta^{15}\text{N}$ 在早、雨季差异显著 ($P < 0.05$), 旱季变化范围分别为 $-31.75\text{‰} \sim -18.21\text{‰}$ (均值 $-25.34\text{‰} \pm 4.14\text{‰}$)、 $9.1 \sim 16.9$ (均值 13.3 ± 2.7)、 $4.9\text{‰} \sim 7.4\text{‰}$ (均值 $6.4\text{‰} \pm 1.3\text{‰}$), 雨季变化范围分别为 $-14.7\text{‰} \sim -23.8\text{‰}$ (均值 $-20.2\text{‰} \pm 3.3\text{‰}$)、 $4.6 \sim 8.9$ (均值 7.1 ± 1.6)、 $7.4\text{‰} \sim 10.8\text{‰}$ (均值 $9.3\text{‰} \pm 1.8\text{‰}$)。悬浮颗粒物有机碳来源在旱季以陆源 C3 植物为主 ($46.0\% \pm 6.9\%$), 转变为雨季以浮游植物为主 ($43.3\% \pm 6.1\%$); 氮来源在旱季以陆源植物为主 ($40.7\% \pm 6.5\%$), 转变为雨季以湖内水生植物和浮游植物为主 ($39.9\% \pm 6.6\%$)。表层沉积物 $\delta^{13}\text{C}$ ($-24.0\text{‰} \sim -14.6\text{‰}$ (均值为 $-18.7\text{‰} \pm 4.7\text{‰}$)) 和 C/N ($9.1 \sim 15.5$ (均值为 12.1 ± 3.3)) 均无显著季节差异 ($P > 0.05$), $\delta^{15}\text{N}$ 在早、雨季差异显著 ($P < 0.05$), 变化范围分别为 $1.9\text{‰} \sim 4.9\text{‰}$ (均值为 $3.6\text{‰} \pm 1.5\text{‰}$) 和 $0.7\text{‰} \sim 7.8\text{‰}$ (均值为 $4.2\text{‰} \pm 1.8\text{‰}$)。表层沉积物有机碳来源在早、雨季均以陆源 C4 植物为主 ($48.2\% \pm 19.1\%$), 氮来源旱季以陆源植物为主 ($44.3\% \pm 10.1\%$), 转变为雨季以化肥为主 ($30.3\% \pm 6.8\%$)。两者有机碳与氮来源差异揭示水生和浮游植物来源的有机碳与氮易降解, 对水质影响较大, 而陆源 C4 植物和土壤来源的有机碳和化肥来源氮易沉积, 对水质影响相对较小。② 随机森林回归分析表明, 悬浮颗粒物有机质 (POM) 来源差异 ($\delta^{13}\text{C}$ 、C/N)、氧化还原电位和水温 (WT) 是影响水体多营养循环指标的重要因子, 重要度为 $4.0\% \sim 6.9\%$; POM、C/N 和 WT 是影响叶绿素 *a* 的重要因子, 重要度为 $9.3\% \sim 10.7\%$, 说明 POM 来源特征结合水环境因子显著影响水质, 而表层沉积物有机质来源相对稳定, 对水质无显著影响。为防控洱海水质持续下降, 除了加强外源控制, 雨季还应重点采取控藻措施。

关键词: 悬浮颗粒物; 有机质; 碳氮稳定同位素; 来源; 指示意义; 洱海

The sources characteristics of stable isotope organic carbon and nitrogen in suspended particles and surface sediments in Lake Erhai and their water quality implications*

Ji Ningning^{1,2,3,4}, Liu Yong¹ & Wang Shengrui^{2,3,4**}

(1: College of Environmental Sciences and Engineering, State Environmental Protection Key Laboratory of All Materials Flux in Rivers, Peking University, Beijing 100871, P.R.China)

(2: Guangdong-Hong Kong Joint Laboratory for Water Security, Center of Water Research, Beijing Normal University at Zhuhai, Zhuhai 519087, P.R.China)

(3: College of Water Sciences, Beijing Normal University, Beijing 100875, P.R.China)

(4: Yunnan Key Laboratory of Pollution Process and Management of Plateau Lake-Watershed, Kunming 650034, P.R.China)

* 2021-04-08 收稿; 2021-05-28 收修改稿。

国家自然科学基金—云南联合基金项目 (U1902207) 和云南省高原湖泊流域污染过程与管理重点实验室开放基金项目 (2020-02-2-W2, 2020-124A-W2) 联合资助。

** 通信作者; E-mail: wangsr@bnu.edu.cn.

Abstract: In order to explore the sources of organic carbon and nitrogen in suspended particles (SP) and sediments, and their implication for water quality, the spatiotemporal variation characteristics of stable isotopic carbon ($\delta^{13}\text{C}$), nitrogen ($\delta^{15}\text{N}$) and C/N in SP and surface sediments of Lake Erhai were determined in 2013–2014, and their effects on water quality were analyzed. The results showed that, ① The $\delta^{13}\text{C}$, C/N and $\delta^{15}\text{N}$ of SP were significantly different between dry and wet seasons ($P < 0.05$), and varied in the range of -31.75‰ to -18.21‰ (the mean was $-25.34\text{‰} \pm 4.14\text{‰}$), 9.1 to 16.9 (13.3 ± 2.7) and 4.9‰ to 7.4‰ ($6.4\text{‰} \pm 1.3\text{‰}$) in the dry season, and -23.8‰ to -14.7‰ ($-20.2\text{‰} \pm 3.3\text{‰}$), 4.6 to 8.9 (7.1 ± 1.6) and 7.4‰ to 10.8‰ ($9.3\text{‰} \pm 1.8\text{‰}$) in the wet season, respectively. The end-member mixing model showed, the sources of organic carbon in SP transformed from the terrestrial C3 plants dominated ($46.0\% \pm 6.9\%$) in the dry season to phytoplankton dominated ($43.3\% \pm 6.1\%$) in the wet season; the nitrogen sources in SP transformed from the terrestrial plants dominated ($40.7\% \pm 6.5\%$) in the dry season to aquatic plants and phytoplankton dominated ($39.9\% \pm 6.6\%$) in the wet season. There were no significant differences in $\delta^{13}\text{C}$ and C/N in surface sediments between dry and wet seasons ($P > 0.05$), and the $\delta^{13}\text{C}$ and C/N varied in the range of -24.0‰ to -14.6‰ ($-18.7\text{‰} \pm 4.7\text{‰}$) and 9.1 to 15.5 (12.1 ± 3.3), respectively. The $\delta^{15}\text{N}$ of surface sediments was significantly different between dry and wet seasons ($P < 0.05$), and varied in the range of 1.9‰ to 4.9‰ ($3.6\text{‰} \pm 1.5\text{‰}$) and 0.7‰ to 7.8‰ ($4.2\text{‰} \pm 1.8\text{‰}$), respectively. The organic carbon in surface sediments in dry and wet seasons mainly originated from the terrestrial C4 plants, which contributed $48.2\% \pm 19.1\%$ of the total organic carbon, and the nitrogen sources in surface sediments transformed from the terrestrial plants dominated ($44.3\% \pm 10.1\%$) in the dry season to fertilizers dominated ($30.3\% \pm 6.8\%$) in the wet season. The different sources of organic carbon and nitrogen between SP and surface sediments revealed that the organic carbon and nitrogen from phytoplankton were easily degraded, leading to the deterioration of water quality; while the organic carbon from terrestrial C4 plants and soil erosion and nitrogen from fertilizer are easy to deposit, which had little effect on water quality. ② Correlation analysis and random forest regression analysis showed that the source difference of particulate organic matter (POM) ($\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{15}\text{N}$), oxidation-reduction potential and water temperature (WT) in SP were key indicators in the multi-nutrient cycling index for lake water with the importance for 4.0% to 6.9%, while POM, C/N and WT in SP were key indicators in chlorophyll-*a* for lake water with the importance for 9.3% to 10.7%, which indicated that the source characteristics of POM combining with environmental factors had a significant effect on water quality. However, the source characteristics of organic carbon and nitrogen in surface sediments have no significant effect on water quality. For the protection of Lake Erhai, in addition to further strengthening the control of external loads, the phytoplankton biomass should be mainly controlled in the wet season to avoid further deterioration of water quality.

Keywords: Suspended particles; organic matter; stable isotope of carbon and nitrogen; source; implications; Lake Erhai

近几十年来,湖泊富营养化和生态系统退化现象频繁发生,氮、磷等营养盐的过量输入是主要因素之一^[1]. 湖泊生态系统中,沉积物和悬浮颗粒物有机质是营养盐的重要蓄积库,是营养盐周转循环的关键环节^[2]. 自然条件下,湖泊沉积物和悬浮颗粒物有机质主要来源于水体内生(如水生植物和浮游生物等)及外源输入(如陆生植物碎屑和土壤有机质等). 不同来源有机质记录有机质的生物活性及环境效应归宿^[3],影响着水生态系统中营养盐的生物利用度及其生物地球化学循环,如细菌和微藻类来源的有机质更易降解,促进营养盐循环^[4];降雨增加陆源有机质输入,从而改变湖泊有机质来源组分. 因此,鉴别沉积物和悬浮颗粒物有机质来源是理解与富营养化相关的营养盐内循环过程的基础,有利于从源头上控制营养盐负荷.

随着同位素示踪技术的发展,研究湖泊有机碳、氮稳定同位素已成为揭示水生态系统中碳、氮来源的有力手段,它们能有效地识别湖泊生态环境的演变过程和人为影响因素^[5]. 湖泊有机碳同位素能有效指示水生态系统初级生产力变化和有机碳来源及其变化规律^[6]. 氮同位素不仅可以示踪有机质来源,而且能够反映氮来源及指示相关的生物地球化学循环过程^[7]. 如倪兆奎等^[8]运用稳定碳、氮同位素技术,研究了洱海不同河流水体悬浮颗粒物中有机碳、氮的来源,并探讨了其与流域环境和人类活动之间的关系. Xu等^[9]研究了抚仙湖和星云湖颗粒态有机碳、氮同位素分布特征,揭示了贫、富营养湖泊碳、氮同位素的差异;王毛兰等^[10]利用碳、氮同位素研究了鄱阳湖及其支流表层沉积物有机质来源. 此外,不同来源有机质中 C/N 比值差异明显,如多数细菌等微生物 C/N 比值分布在 2.6~4.3 之间,浮游植物 C/N 比值范围为 7.7~10.1,而高等植物 C/N 比值高达 50 以上. 一般来讲,有机质中 C/N 比值较高表明陆源性来源,而比值较低表明内源藻类或者浮游生物有机残体来源^[11]. 因此,湖泊悬浮颗粒物和沉积物有机碳、氮稳定同位素和 C/N 比值时空变

化的综合信息对于有效地指示水生生态系统有机碳与氮来源及营养盐循环具有重要意义. 然而, 已有研究多为单独研究悬浮颗粒物或沉积物中有机碳与氮来源^[12], 而对比分析悬浮颗粒物和沉积物有机碳与氮来源的时空差异, 并揭示其与水质响应关系的研究鲜有报道. 特别是在藻华期, 湖泊内源有机质贡献增大, 加之湖泊水环境改变, 悬浮颗粒物和沉积物有机碳与氮同位素受到一定的影响, 其水质指示意义未见报道.

近 20 年来, 随着经济快速发展, 人类生产活动, 特别是农业的快速发展引起流域面源污染负荷快速增加, 导致洱海水质恶化^[13], 水体透明度明显下降, 水生植物严重退化, 洱海处于由中营养向富营养转变的关键期. 由于洱海流域人类活动变化及其自身水生生态环境演变, 悬浮颗粒物和沉积物有机碳与氮来源结构也发生了一定的改变, 这些变化可能对洱海水质及藻华暴发产生重要影响. 因此, 对洱海悬浮颗粒物和沉积物有机碳与氮的溯源研究是进行营养盐负荷源头控制的关键步骤.

本文试图分析洱海悬浮颗粒物与表层沉积物有机碳与氮稳定同位素的时空分布特征, 建立端元混合模型并结合 C/N 比值定性和定量分析悬浮颗粒物与表层沉积物有机碳与氮来源及贡献率差异, 探究其水质指示作用, 并结合环境因子等信息, 利用随机森林回归分析悬浮颗粒物与表层沉积物有机碳与氮来源特征对水质的影响, 以期有效地控制洱海污染负荷提供理论指导.

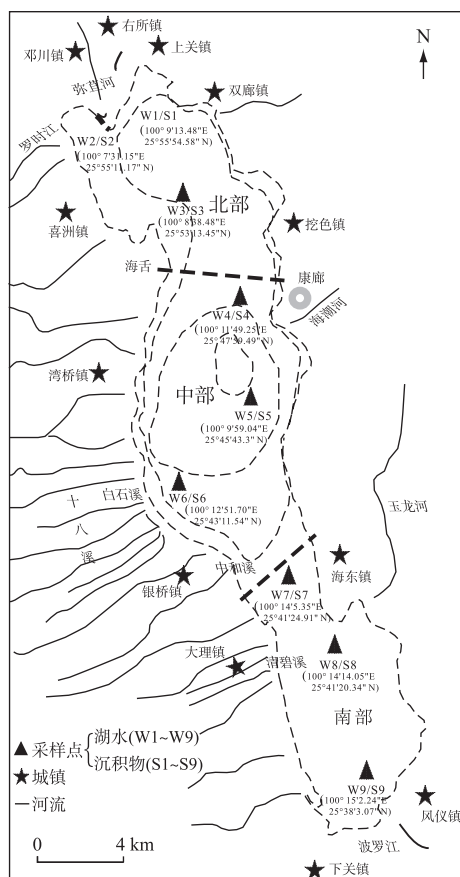


图 1 洱海流域及采样点

Fig.1 Lake Erhai watershed and sampling sites

1 材料与方法

1.1 研究区域概况与样品采集

洱海 (25°36'~25°58'N, 100°06'~100°18'E) 是中国西南地区第二大淡水湖, 是云南省大理市重要的饮用水源^[14]. 其流域面积 2565 km², 水面面积 249 km² (图 1), 平均水深为 10.5 m, 最大水深为 20.7 m. 该流域属亚热带西南高原季风气候带, 年均气温 15.1℃, 年均降水量 1000 mm, 95% 降雨集中于 5—10 月, 称为雨季, 其余月份为旱季. 洱海流域入湖河溪共计 117 条, 由弥苴河、罗时江、永安江构成的“北三江”水系, 南部波罗江水系和西部“苍山十八溪”是洱海主要入湖通道, 洱海唯一出湖河流为西洱河^[15], 水流总体由北向南流动. 由于河流流入量高于流出量, 且平均停留时间为 2.75 年, 这意味着外源负荷和内部循环对水质变化至关重要^[16]. 北部和中西部的农业及南部区域的人类活动是洱海污染的主要来源. 近 10 年来, 洱海水质总体为《地表水环境质量标准》(GB 3838—2002) II~III 类, 但每年 9—10 月水华高风险期, 洱海流域污染物随降雨集中入湖, 在适宜的温度和光照等条件下, 蓝藻水华时有发生^[17], 特别在 2013 年暴发大规模水华, 全湖平均叶绿素 *a* (Chl. *a*) 浓度高达 39.6 μg/L, 洱海处于富营养化初期阶段和治理的关键期.

根据湖底地形可将洱海分为北部 (康廓—海舌以北)、中部 (挖色湖心为中心, 龙龕—海舌) 和南部 (龙龕以南) 3 个湖区^[18]. 按照代表不同时空特征的原则^[19], 分别于 2013 年 4 月、2013 年 7 月、2013 年 10 月和 2014 年 1 月, 利用 GPS 定位, 同时采集北部、中部和南部的表层水体样品 (水面下 0.5 m) 及表层沉积物样品 (0~10 cm) (图 1). 1 月和 4 月为旱季, 7 月和 10 月为雨季. 采集洱海水样储存于聚乙烯瓶中低温避光保存, 并于 48 h 内运回实验室分析. 所有水样通过预先 500℃ 下灼烧 4 h 左右的玻璃纤维滤膜 (Whatman GF/F, 0.7 μm, 47 mm) 过滤收集悬浮颗粒物, 冷冻干燥, 在 4℃ 黑

暗中保存直至分析. 利用抓斗式底泥采样器现场采集表层沉积物(0~10 cm), 放自封袋中标号低温保存, 带回实验室后去除植物碎屑、碎石和贝壳等, 放冷冻干燥机中真空冷干, 然后取适量样品研磨过筛(孔径为0.075 mm)后置于自封袋中备用.

1.2 样品的处理与分析

1.2.1 水体理化性质分析 水温(WT)、溶解氧(DO)、氧化还原电位(ORP)、pH由便携式多参数水质分析仪现场测定(Hydrolab DS5, Hach company, Loveland, CO, USA). 上覆水中总有机碳(TOC)、总氮(TN)、氨氮(NH₃-N)、硝态氮(NO₃⁻-N)、总磷(TP)、溶解态活性磷(SRP)和Chl.*a*浓度等指标根据国家环境保护总局《水和废水监测分析方法》所述方法检测^[19]. 水体中溶解性有机氮、磷(DON、DOP)质量浓度采用差减法, 即 $\rho(\text{DON}) = \rho(\text{TDN}) - \rho(\text{NH}_3\text{-N}) - \rho(\text{NO}_3\text{-N})$, ($\rho(\text{NO}_2\text{-N})$ 过低, 此处忽略不计); $\rho(\text{DOP}) = \rho(\text{TDP}) - \rho(\text{SRP})$. 悬浮颗粒物有机质(POM)浓度和表层沉积物有机质(TOM)含量测定采用重铬酸钾容量法^[19].

1.2.2 碳氮元素分析及碳氮同位素测定 研磨过筛后的沉积物样品和冷干称重后悬浮颗粒物滤膜滴加1 mol/L盐酸完全浸湿, 并置于含浓盐酸的干燥器中熏蒸48 h, 去除样品中的无机碳, 再用超纯水反复洗涤, 直至pH值为7左右, 再将其冷冻干燥^[20]. 经上述处理后的样品在中国农业科学院农业环境与可持续发展研究所用元素分析仪(Flash EA 2000HT)和同位素质谱仪(Thermo Fisher Scientific Inc., USA)联用测定总有机碳、总氮含量及稳定同位素组成^[21], 计算公式分别为:

$$\delta^{13}\text{C} (\text{‰}) = [(R_{\text{sample}} - R_{\text{standard}}) / R_{\text{standard}}] \times 1000, R = {}^{13}\text{C} / {}^{12}\text{C} \quad (1)$$

$$\delta^{15}\text{N} (\text{‰}) = [(R_{\text{sample}} - R_{\text{standard}}) / R_{\text{standard}}] \times 1000, R = {}^{15}\text{N} / {}^{14}\text{N} \quad (2)$$

式中, R_{sample} 为待测样品同位素比值; R_{standard} 为标准参比样品同位素比值; ${}^{13}\text{C}/{}^{12}\text{C}$ 和 ${}^{15}\text{N}/{}^{14}\text{N}$ 分别对应国际标准Vienna PDB与大气中的氮标准. 样品C/N比值可由测定的TOC与TN含量计算得到. $\delta^{13}\text{C}$ 和 $\delta^{15}\text{N}$ 的平均分析误差约为0.13‰和0.1‰.

1.2.3 有机碳与氮来源端元贡献率估算 由于湖泊有机碳、氮同位素来源的复杂性, 本研究利用端元平衡混合模型(Iso Source), 计算每种来源端元的贡献率(%). 端元混合模型是以质量守恒混合模型为基础, 开发用于计算源头值超过 $n+1$ (n 为多种同位素值)的潜在贡献比值^[22]. 该模型在一定增量范围内, 通过实测同位素信息, 使用标准线性混合模型模拟不同端元物质所占比例^[23]. 该模型的质量守恒等式为:

$$\delta_m = f_a \cdot \delta_a + f_b \cdot \delta_b + f_c \cdot \delta_c \quad (3)$$

$$1 = f_a + f_b + f_c \quad (4)$$

式中, δ_m 代表样品中的同位素值; δ_a 、 δ_b 、 δ_c 分别代表a、b、c 3种来源端元同位素分布范围的中间值作为端元值; f_a 、 f_b 、 f_c 分别代表a、b、c 3种端元物质相应的贡献百分比.

1.3 数据处理与分析

1.3.1 多营养盐循环指标 通过计算多营养盐循环指标跟踪水体多种营养盐循环^[24]. 构建多营养盐循环指标包括8种营养指标: TOC、TN、NH₃-N、NO₃⁻-N、DON、TP、DOP和SRP. 首先对每个营养指标进行归一化(对数变换), 然后使用Z分数转化对其进行标准化, 然后对标准化指标求平均值, 得到多营养盐循环指标^[25].

1.3.2 随机森林 随机森林是以决策树为基础, 对数据进行分类和回归的新工具^[26]. 随机森林的分析方法是通过对数据的每一个解释变量分别随机置换以得出每个解释变量对被解释变量的贡献程度, 以均方误差(MSE)表示. 本研究利用随机森林回归模型(random forest analysis)探究悬浮颗粒物和表层沉积物有机碳、氮同位素以及水环境因子对多营养盐循环指标和Chl.*a*浓度影响的贡献程度, MSE值越高表示该变量越重要. 利用R软件中“random forest”数据包进行随机森林模型预测; 利用“rf Utilities”数据包对模型整体检验; 利用“rf Permute”数据包对随机森林中每个变量对模型贡献程度的显著性检验. 最后, 使用Sigmaplot 14.0软件进行科学绘图.

1.3.3 其他分析 利用Spearman相关系数评估有机碳、氮稳定同位素和水体营养盐指标之间关系. 使用非参数Mann-Whitney U检验比较营养盐及有机碳、氮同位素的时空差异性. 采用SPSS 22.0进行数据描述性统计分析. 采用OriginPro 2017等相关软件进行制图.

2 结果与讨论

2.1 洱海水质时空变化特征分析

研究区水体基本理化性质见表 1, 旱季 $\rho(\text{DO})$ (均值为 $7.42 \text{ mg/L} \pm 0.08 \text{ mg/L}$) 显著高于雨季 ($6.23 \text{ mg/L} \pm 0.29 \text{ mg/L}$) ($P < 0.05$), 其在北、中、南湖区分异性不显著 ($P > 0.05$). ORP 值在旱季为 $99.9 \sim 138.8 \text{ mV}$ (均值为 $122.5 \text{ mV} \pm 14.2 \text{ mV}$), 氧化性较强; 在雨季为 $-70.7 \sim 14.7 \text{ mV}$ (均值为 $-4.3 \text{ mV} \pm 27.1 \text{ mV}$), 还原性较强. ORP 影响水体营养盐的转化和有效性, 较高的 ORP 有利于好氧微生物的生长, 而较低的 ORP 则利于厌氧菌的繁殖, 进而使水质变坏^[27]. 洱海水体 pH 在旱、雨季差异不显著 ($P > 0.05$), 其变化范围为 $8.53 \sim 8.76$, 呈弱碱性. WT 在雨季 ($21.9^\circ\text{C} \pm 2.2^\circ\text{C}$) 显著高于旱季 ($12.4^\circ\text{C} \pm 1.2^\circ\text{C}$) ($P < 0.05$), 其区域性差异不显著 ($P > 0.05$). 旱季陆源输入负荷较低^[16], WT 较低, 浮游植物生物量较低, 水生植物占优势, 其通过光合作用消耗了 CO_2 , 促使水体 pH 和 DO 浓度升高, 为氧化环境; 而雨季陆源输入负荷增加, 加之 WT 升高, 藻类快速繁殖, 藻类等浮游植物占优势, 透明度下降^[28], 水生植物退化, 水生和浮游植物残体及陆源有机质分解, 消耗 DO, 释放 CO_2 , 促使水体 DO 浓度和 pH 值下降, 为还原环境.

全湖 $\rho(\text{DON})$ 、 $\rho(\text{TOC})$ 、 $\rho(\text{TN})$ 、 $\rho(\text{TP})$ 和 $\rho(\text{Chl.}a)$ 在雨季分别为旱季的 1.7、3.5、1.2、1.6 和 3.1 倍. 旱季 $\rho(\text{NH}_3\text{-N})$ 和 $\rho(\text{SRP})$ 分别为雨季的 1.5 和 1.25 倍. $\rho(\text{NO}_3\text{-N})$ 和 $\rho(\text{DOP})$ 在旱、雨季差异不显著 ($P > 0.05$). 雨季 $\rho(\text{Chl.}a)$ 的空间变化趋势与 $\rho(\text{TOC})$ 和 $\rho(\text{DON})$ 一致, 由北向南递增, 与 $\rho(\text{NH}_3\text{-N})$ 和 $\rho(\text{SRP})$ 相反; $\rho(\text{TN})$ 、 $\rho(\text{TP})$ 、 $\rho(\text{NO}_3\text{-N})$ 和 $\rho(\text{DOP})$ 的空间异质性不显著 ($P > 0.05$). 由此可见, 藻类生物量越高 ($\rho(\text{Chl.}a)$ 增大), 则对 $\text{NH}_3\text{-N}$ 和 SRP 的吸收量越大, 导致 $\rho(\text{SRP})$ 和 $\rho(\text{NH}_3\text{-N})$ 较低, 同时藻类降解释放 TOC 和 DON, 导致 $\rho(\text{TOC})$ 和 $\rho(\text{DON})$ 增加, 说明藻类既是营养盐源, 也是营养盐汇.

2.2 洱海悬浮颗粒物有机碳与氮同位素特征及来源

由图 2 可知, 洱海悬浮颗粒物 POM 浓度在旱、雨季差异显著 ($P < 0.05$), 雨季 ($8.6 \text{ mg/L} \pm 1.5 \text{ mg/L}$) 是旱季 ($2.5 \text{ mg/L} \pm 0.6 \text{ mg/L}$) 的 3.4 倍; 空间分布特征为南部 (9.9 mg/L) > 中部 (8.4 mg/L) > 北部 (7.6 mg/L). POM 浓度的时空特征与 Chl. *a* 浓度一致, 说明其与 Chl. *a* 具有同源性. 悬浮颗粒物的 $\delta^{13}\text{C}$ 在旱、雨季差异显著 ($P < 0.05$), 其变化范围分别为 $-31.75\text{‰} \sim -18.21\text{‰}$ (均值为 $-25.34\text{‰} \pm 4.14\text{‰}$) 和 $-23.8\text{‰} \sim -14.7\text{‰}$ (均值为 $-20.2\text{‰} \pm 3.3\text{‰}$). 雨季 $\delta^{13}\text{C}$ 空间异质性显著 ($P < 0.05$), 偏负程度为北部 ($-22.8\text{‰} \pm 3.14\text{‰}$) > 中部 ($-20.9\text{‰} \pm 2.14\text{‰}$) > 南部 ($-16.9\text{‰} \pm 4.14\text{‰}$). 如图 3 所示, 根据悬浮颗粒物 $\delta^{13}\text{C}$ 值变化范围初步判定有机碳来源于陆源植物 (如 C3、C4 植物)、土壤有机质、水生植物和浮游植物等^[8, 29]. 旱季以陆源 C3 植物、土壤有机质和水生植物混合为主, 雨季以水生植物、浮游植物和陆源 C4 植物混合为主.

由图 2 可知, $\delta^{15}\text{N}$ 在旱、雨季差异显著 ($P < 0.05$), 变化范围分别为 $4.9\text{‰} \sim 7.4\text{‰}$ (均值为 $6.4\text{‰} \pm 1.3\text{‰}$)、 $7.4\text{‰} \sim 10.8\text{‰}$ (均值为 $9.3\text{‰} \pm 1.8\text{‰}$). $\delta^{15}\text{N}$ 结果显示水生植物 ($5.53\text{‰} \pm 5.12\text{‰}$) 和浮游植物 ($7.36\text{‰} \pm 3.89\text{‰}$) 并不存在显著差异 ($P > 0.05$), 因此, 水生植物和浮游植物合并为一个氮来源端元. 根据 $\delta^{15}\text{N}$ 值初步判断其来源主要为土壤流失氮、大气干湿沉降、工业及生活污水、化肥、水生植物和浮游植物等混合输入^[30]. 有机质 C/N 比值较高代表陆源植物来源, 一般大于 15 ^[31]; 而比值较低代表内源菌藻类或者浮游生物有机残体, 介于 $3 \sim 10$ 之间^[11]; 且随 C/N 比值降低分解程度增加^[32]. 由图 3 所示, 旱季悬浮颗粒物有机质 C/N 比值 ($9.1 \sim 16.9$ (均值为 13.3 ± 2.7)) 显著高于雨季 ($4.6 \sim 8.9$ (均值为 7.1 ± 1.6)), 表明悬浮颗粒物有机质来源在雨季以内源菌藻降解产物为主, 易被降解; 在旱季陆源贡献相对增加, 不易降解.

2.3 洱海表层沉积物有机碳与氮同位素特征及来源

如图 4、5 所示, 表层沉积物有机质含量 $w(\text{TOM})$ 在雨季 ($81.5 \text{ g/kg} \pm 26.2 \text{ g/kg}$) 高于旱季 ($70.6 \text{ g/kg} \pm 19.4 \text{ g/kg}$). 全年 $w(\text{TOM})$ 的空间异质性表现为: 北部 ($85.7 \text{ g/kg} \pm 31.2 \text{ g/kg}$) > 南部 ($77.1 \text{ g/kg} \pm 14.9 \text{ g/kg}$) > 中部 ($53.3 \text{ g/kg} \pm 12.7 \text{ g/kg}$). 可能由于北三江为洱海的主要水源, 携带大量污染物在北部沉积, 且北部湖湾水草茂盛, 近年来水生植物退化腐烂导致大量内源有机碎屑沉积, 使洱海北部 $w(\text{TOM})$ 较高. 中部区域水深较深, 且由于环流作用, 有机质以小颗粒沉积为主, 且随着深度增加, DO 浓度较低, 有机质在厌氧微生物作用下不断矿化分解, 从而使 $w(\text{TOM})$ 在中部呈下降趋势. 洱海表层沉积物 $\delta^{13}\text{C}$ 在旱、雨季差异不显著 ($P > 0.05$), 变化范围分别为 $-25.1\text{‰} \sim -8.6\text{‰}$ (均值为 $-18.5\text{‰} \pm 5.5\text{‰}$) 和 $-24.3\text{‰} \sim -13.0\text{‰}$ (均值为 $-18.9\text{‰} \pm$

表 1 洱海水质指标的基本特征

Tab.1 General characteristics of water samples in Lake Erhai

区域	DO/ (mg/L)		pH		WT/ °C		ORP/ mV		TOC/ (mg/L)		TN/ (mg/L)		NH ₃ -N/ (mg/L)		NO ₃ -N/ (mg/L)		DON/ (mg/L)		TP/ (mg/L)		SRP/ (mg/L)		DOP/ (mg/L)		Chl.a/ (μg/L)			
	旱季	雨季	旱季	雨季	旱季	雨季	旱季	雨季	旱季	雨季	旱季	雨季	旱季	雨季	旱季	雨季	旱季	雨季	旱季	雨季	旱季	雨季	旱季	雨季	旱季	雨季	旱季	雨季
北部	W1	7.58	6.83	8.79	8.31	13.5	24.1	138.8	13.4	0.74	2.69	0.68	0.75	0.18	0.07	0.42	0.14	0.18	0.26	0.018	0.028	0.006	0.004	0.011	0.015	12.2	16.7	
		±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	
		0.41	1.56	0.2	0.23	0.8	0.2	11.2	1.2	0.44	0.96	0.15	0.11	0.09	0.01	0.17	0.08	0.07	0.11	0.007	0.011	0.001	0.001	0.005	0.009	2.5	1.6	
	W2	7.54	6.54	8.93	8.54	14.5	22.5	126.4	9.4	0.92	3.67	0.60	0.68	0.16	0.15	0.36	0.25	0.19	0.25	0.019	0.027	0.005	0.003	0.008	0.012	7.3	23.1	
		±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±
		0.22	0.21	0.28	0.25	0.3	0.5	11.1	0.9	0.58	0.77	0.23	0.14	0.02	0.02	0.09	0.02	0.09	0.01	0.008	0.009	0.002	0.001	0.004	0.009	2.1	2.2	
中部	W3	7.42	6.28	8.89	8.47	13.2	25.2	110.3	12.5	0.54	2.86	0.56	0.83	0.09	0.04	0.32	0.26	0.12	0.23	0.024	0.035	0.004	0.003	0.013	0.008	6.1	18.4	
		±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	
		0.34	1.74	0.22	0.34	0.2	0.4	10.1	3.4	0.17	1.28	0.11	0.14	0.01	0.01	0.07	0.04	0.04	0.05	0.009	0.015	0.001	0.001	0.008	0.001	0.7	1.9	
	W4	7.39	6.01	8.79	8.21	12.1	22.1	127.8	-70.7	1.77	4.48	0.62	0.73	0.10	0.03	0.29	0.29	0.06	0.18	0.019	0.025	0.003	0.008	0.012	0.016	6.7	19.7	
		±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±
		0.45	1.45	0.61	0.28	0.1	0.3	11.2	7.4	0.45	0.89	0.08	0.09	0.04	0.01	0.14	0.09	0.09	0.01	0.09	0.018	0.001	0.002	0.007	0.009	1.9	1.7	
南部	W5	7.41	5.97	8.98	8.24	11.6	23.5	132.7	-11.1	1.22	3.59	0.62	0.67	0.12	0.10	0.14	0.22	0.15	0.41	0.019	0.034	0.004	0.006	0.013	0.025	8.8	20	
		±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	
		1.12	0.23	0.55	0.20	0.1	0.2	10.9	8.9	0.22	1.47	0.13	0.09	0.07	0.01	0.07	0.01	0.07	0.09	0.08	0.011	0.001	0.002	0.008	0.007	0.9	2.1	
	W6	7.38	5.98	8.83	8.38	12.1	21	99.9	-14.8	1.22	2.03	0.65	0.64	0.08	0.06	0.29	0.13	0.14	0.25	0.042	0.031	0.004	0.008	0.012	0.015	7.7	28	
		±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±
		0.47	0.51	0.45	0.21	0.2	0.3	9.8	6.7	0.39	0.89	0.17	0.09	0.02	0.01	0.09	0.01	0.01	0.02	0.012	0.008	0.001	0.001	0.009	0.009	0.8	2.4	
全湖	W7	7.36	6.21	8.91	8.43	11.5	19.5	127.8	7.1	1.35	3.79	0.67	0.76	0.13	0.08	0.15	0.21	0.11	0.09	0.019	0.047	0.002	0.006	0.009	0.005	6.4	24.1	
		±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	
		1.38	0.89	0.28	0.25	0.27	0.24	9.9	0.8	0.81	1.35	0.07	0.13	0.05	0.01	0.07	0.09	0.07	0.02	0.007	0.013	0.001	0.002	0.007	0.001	0.8	2.2	
	W8	7.39	6.11	8.82	8.31	12.5	20.1	104.5	0.8	1.59	4.79	0.62	1.10	0.08	0.07	0.34	0.15	0.13	0.17	0.026	0.079	0.001	0.005	0.011	0.013	5.6	27.3	
		±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±
		0.58	0.64	0.23	0.24	0.15	0.11	10.2	0.1	0.64	1.56	0.07	0.14	0.01	0.02	0.11	0.08	0.01	0.07	0.003	0.016	0.001	0.001	0.008	0.009	1.3	2.8	
	7.32	6.12	8.73	8.26	10.5	18.8	134.6	14.7	0.59	5.89	0.70	0.55	0.09	0.09	0.23	0.31	0.08	0.16	0.021	0.030	0.003	0.003	0.014	0.018	6.3	29.4		
	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	
	1.71	0.17	0.21	0.24	0.24	0.15	10.5	1.5	0.21	2.14	0.07	0.05	0.02	0.03	0.08	0.11	0.01	0.02	0.002	0.012	0.001	0.002	0.009	0.008	1.4	2.1		
	7.42	6.23	8.85	8.35	12.39	21.87	122.5	-4.3	1.1	3.75	0.64	0.74	0.15	0.08	0.28	0.22	0.13	0.22	0.02	0.04	0.004	0.005	0.011	0.014	7.46	22.9		
	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	
	0.08	0.29	0.08	0.11	1.19	2.18	14.0	2.1	0.4	1.18	0.04	0.16	0.08	0.03	0.09	0.07	0.09	0.08	0.01	0.02	0.002	0.002	0.006	0.006	2.02	4.6		

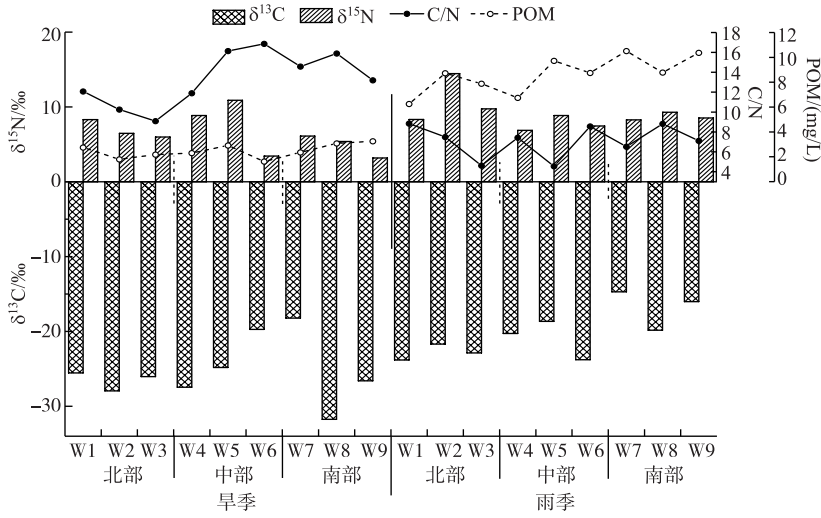


图2 洱海悬浮颗粒物 $\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^{15}\text{N}$ 、C/N 和 POM 特征值的时空分布特征

Fig.2 Temporal and spatial distribution of $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{15}\text{N}$, C/N and POM from suspended particles of Lake Erhai

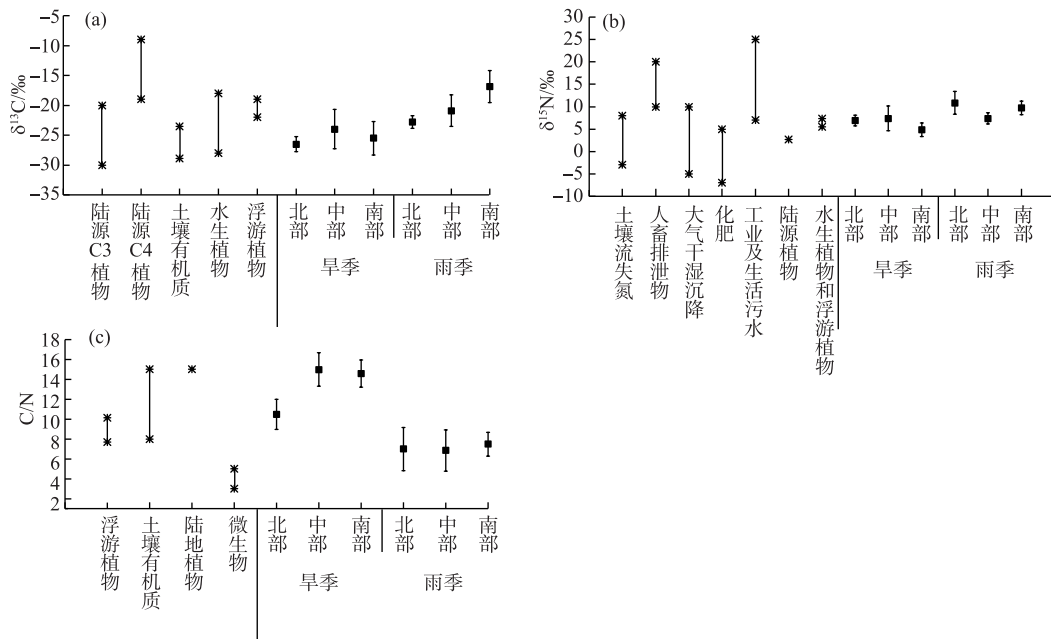


图3 洱海悬浮颗粒物 $\delta^{13}\text{C}$ (a)、 $\delta^{15}\text{N}$ (b) 和 C/N(c) 的来源分布特征^[12,33]

Fig.3 Source distributions of $\delta^{13}\text{C}$ (a), $\delta^{15}\text{N}$ (b) and C/N (c) from suspended particles of Lake Erhai^[12,33]

4.2‰); $\delta^{13}\text{C}$ 空间异质性显著 ($P < 0.05$), $\delta^{13}\text{C}$ 偏负程度为中部 ($-22.9\text{‰} \pm 1.5\text{‰}$) > 南部 ($-17.9\text{‰} \pm 1.3\text{‰}$) > 北部 ($-14.8\text{‰} \pm 0.3\text{‰}$)。因此,初步判断表层沉积物有机碳来源主要受陆源 C4、C3 植物、土壤有机质和水生植物影响。北部以陆源 C4 植物和水生植物混合为主,中部以陆源 C3 植物、土壤有机质和水生植物混合为主,南部以陆源 C4 植物为主。洱海表层沉积物 $\delta^{15}\text{N}$ 在旱、雨季差异显著 ($P < 0.05$),变化范围分别为 $1.9\text{‰} \sim 4.9\text{‰}$ (均值为 $3.6\text{‰} \pm 1.5\text{‰}$) 和 $0.7\text{‰} \sim 7.8\text{‰}$ (均值为 $4.2\text{‰} \pm 1.8\text{‰}$);北、中、南部分别为 $3.8\text{‰} \pm 0.1\text{‰}$ 、 $4.5\text{‰} \pm$

0.5‰、4.2‰±0.2‰。相比3大富营养化湖泊太湖(4.5‰~15.2‰)、巢湖(3.3‰~10.4‰)和滇池(5.2‰~11.0‰)的沉积物 $\delta^{15}\text{N}$ 范围^[30,34-35],洱海表层沉积物 $\delta^{15}\text{N}$ 变化范围较小,说明洱海沉积物受外源氮污染负荷影响相对较小。根据 $\delta^{15}\text{N}$ 值范围初步判断洱海表层沉积物氮受土壤流失、化肥、陆源植物、工业及生活污水、水生植物和浮游植物等来源共同影响。洱海表层沉积物有机质C/N在旱、雨季无显著差异($P>0.05$),变化范围分别为8.5~25.6(均值为12.8±5.3)和8.5~17.1(均值为11.4±3.2);区域性差异显著($P<0.05$),表现为北部(15.0±0.8)>南部(12.1±0.4)>中部(9.6±0.7)。先前研究认为沉积物有机质C/N>8,即被认为是受2种物源的影响,而陆源有机质所占的比例越高,C/N值越大,说明洱海表层沉积物有机质来源有一定的复杂性^[20]。

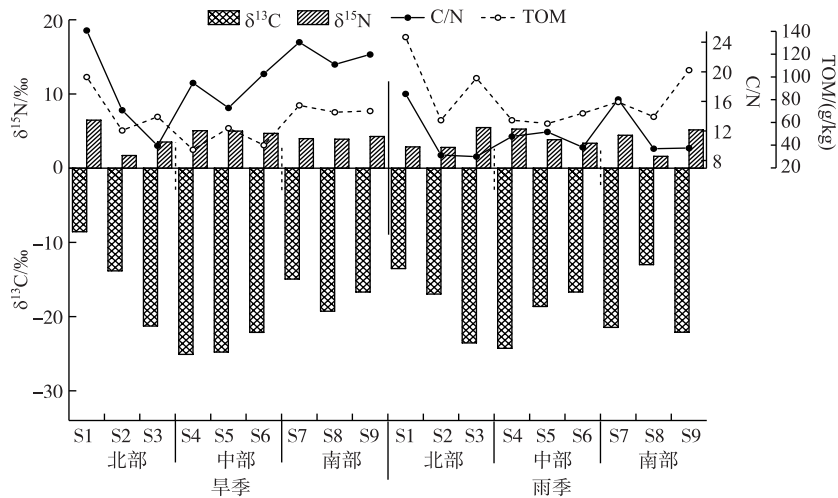


图4 洱海表层沉积物 $\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^{15}\text{N}$ 、C/N及TOM的时空分布特征

Fig.4 Temporal and spatial distribution $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{15}\text{N}$, C/N and TOM from surface sediments in Lake Erhai

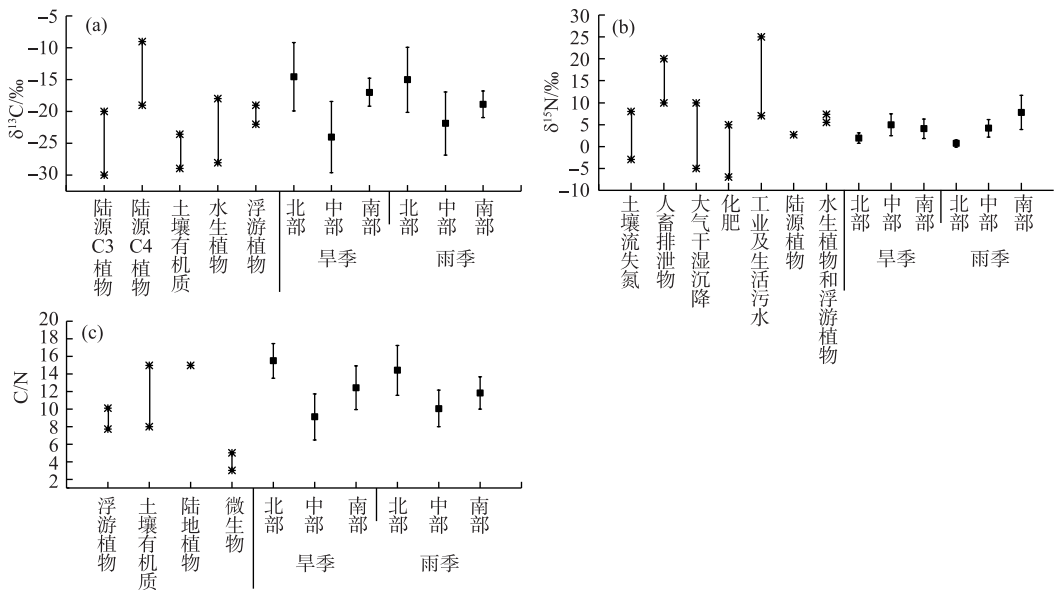


图5 洱海表层沉积物 $\delta^{13}\text{C}$ (a)、 $\delta^{15}\text{N}$ (b)和C/N(c)的来源分布特征

Fig.5 Source distributions of $\delta^{13}\text{C}$ (a), $\delta^{15}\text{N}$ (b) and C/N (c) from surface sediments in Lake Erhai

2.4 洱海悬浮颗粒物和表层沉积物有机碳与氮来源特征差异

利用 $\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^{15}\text{N}$ 和 C/N 3 种不同组合综合分析悬浮颗粒物和表层沉积物有机质来源 (图 6), 不断缩小特征范围, 降低同位素重合的部分, 从而精确悬浮颗粒物和表层沉积物有机质来源特征^[12,35]. 结果表明, 洱海悬浮颗粒物有机质旱季以水生植物和土壤有机质混合来源为主; 雨季以浮游植物来源为主. 表层沉积物来源复杂, 在旱、雨季均以水生植物、土壤有机质和陆源植物混合来源为主. 因此, 悬浮颗粒物与表层沉积物之间联系并不紧密, 雨季藻类快速繁殖对悬浮颗粒物有机质贡献较大, 其沉降过程易降解, 导致表层沉积物有机质浮游植物贡献较低, 以物理侵蚀产物或长期沉积的悬浮物为主.

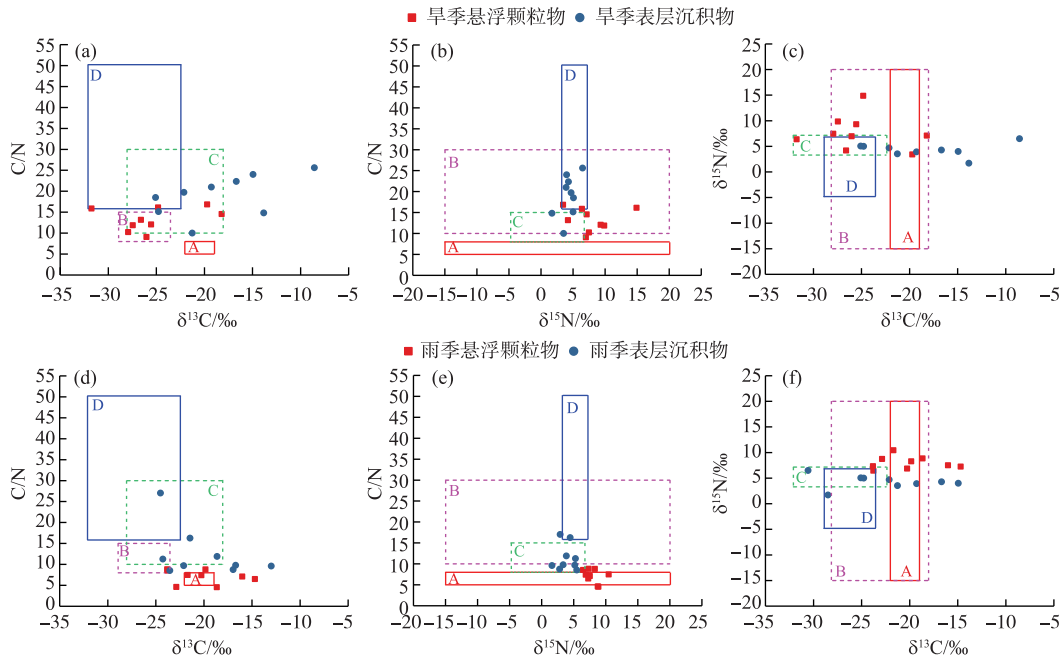


图 6 洱海旱季 (a、b、c) 和雨季 (d、e、f) 悬浮颗粒物和表层沉积物 $\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^{15}\text{N}$ 和 C/N 之间的关系 (A: 浮游植物; B: 水生植物; C: 土壤有机质; D: 陆源植物)

Fig.6 Relationship between $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{15}\text{N}$ and C/N ratios of suspended particles and surface sediments in Lake Erhai during dry season (a, b, c) and rainy season (d, e, f) (A: phytoplankton; B: aquatic plants; C: organic matter of soil; D: terrestrial plants)

利用 Iso Source 模型分别计算悬浮颗粒物和表层沉积物有机碳、氮来源端元贡献率 (图 7). 结果表明: 悬浮颗粒物有机碳来源贡献在旱季为陆源 C3 植物 (38.2% ~ 51.2%) > 水生植物 (13.0% ~ 32.9%) > 陆源 C4 植物 (2.5% ~ 20.4%) > 土壤有机质 (8.8% ~ 13.4%) > 浮游植物 (4.2% ~ 12.8%); 在雨季为浮游植物 (38% ~ 50%) > 土壤有机质 (24% ~ 27%) > 陆源 C3 (4% ~ 19%) > C4 植物 (7% ~ 17%) > 水生植物 (12% ~ 14%). 悬浮颗粒物氮来源贡献在旱季以陆源植物 (34% ~ 47%) 和工业及生活污水 (18% ~ 22%) 为主, 在雨季以水生和浮游植物 (32% ~ 45%) 以及化肥 (18% ~ 26%) 为主. 说明从旱季到雨季, 藻类等浮游植物来源的有机碳和氮贡献增大; 悬浮颗粒物氮来源由外源向内源、由点源向面源转变. 表层沉积物有机碳在旱、雨季来源均以陆源 C4 植物为主 (48.2% ± 19.1%), 氮来源旱季以陆源植物为主 (44.3% ± 10.1%) 转变为雨季以化肥为主 (30.3% ± 6.8%). 先前研究表明^[36], 2013—2014 年洱海流域种植作物主要为 C3 植物, 占总种植面积的 50% 以上, 包括稻谷、大麦、蚕豆、蔬菜等. C4 植物主要为玉米, 种植距离洱海水体较近, 约占总种植面积的 20%, 集中于洱海流域北部 (上关镇、挖色镇、双廊镇、右所镇) 和南部 (凤仪镇) (图 1), 因此, 洱海北部和南部湖区表层沉积物 C4 植物来源的有机碳较高. 北部水生植物生物量和覆盖度较大, 导致表层沉积物北部水生植物

来源有机碳(23%~32%)高于中部和南部(4%~19%);南部藻类生物量($26.9 \mu\text{g/L} \pm 2.7 \mu\text{g/L}$)高于北部($19.4 \mu\text{g/L} \pm 3.3 \mu\text{g/L}$)和中部($22.6 \mu\text{g/L} \pm 4.7 \mu\text{g/L}$)(表1),导致南部悬浮颗粒物和表层沉积物有机碳浮游植物来源贡献(14%~50%)高于北部(1%~41%)和中部(5%~38%)。表层沉积物氮来源在旱季以陆源植物为主(33%~52%),在雨季以化肥为主(25%~38%),特别是在北部(38%)高于中部和南部(25%~28%),证实雨季洱海北部受流域农业面源污染影响增大,北部流域农田密布,长期不合理施用化肥,导致大量农田氮素流失^[37]。

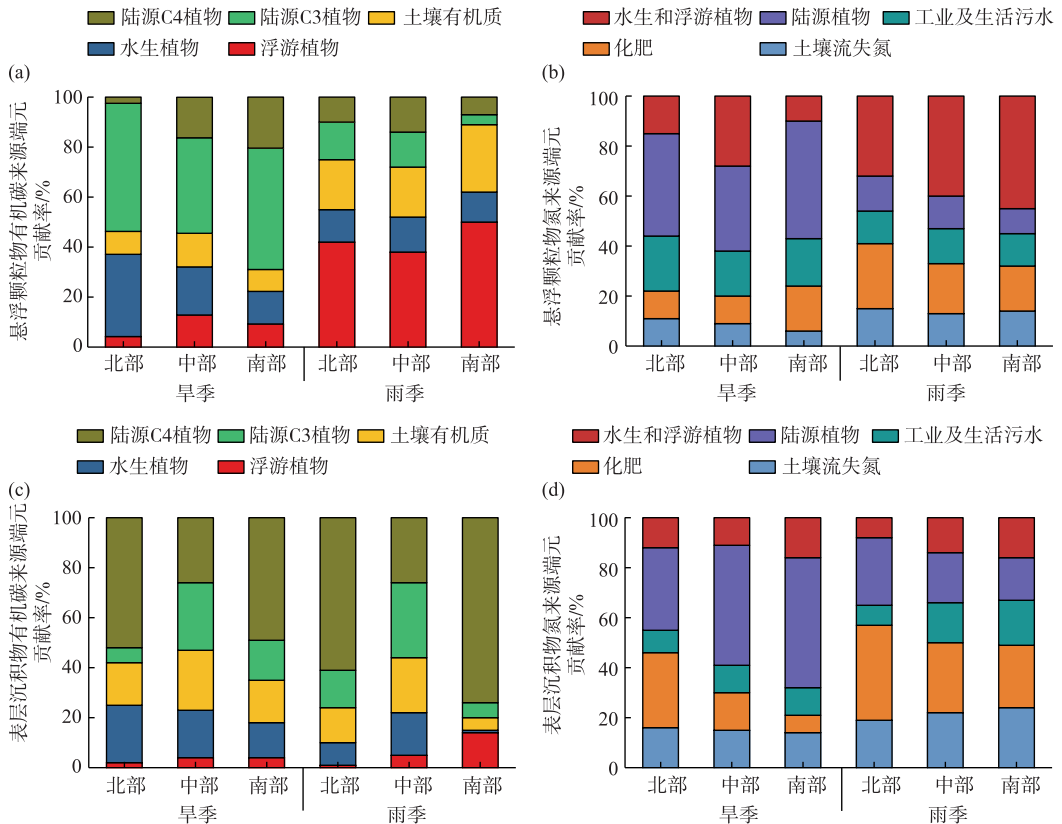


图7 不同端元物质对样品有机碳与氮的贡献率

Fig.7 Contribution of different end-members substances for organic carbon and nitrogen in samples

悬浮颗粒物和表层沉积物有机碳、氮来源特征差异性(图8)表现为:悬浮颗粒物有机碳旱季以陆源C3植物(46%)和雨季以浮游植物(44%)为主转变为表层沉积物有机碳在旱、雨季均以陆源C4植物(48%~58%)和土壤有机质(17%~26%)为主,表明悬浮颗粒物在沉降过程中浮游植物和陆源C3植物来源有机碳易降解,参与水体营养盐循环,而陆源C4植物和土壤有机质来源有机碳易沉积,对水质影响相对较小。雨季悬浮颗粒物氮以水生和浮游植物来源(40%)为主转变为表层沉积物氮以化肥(30%)、土壤流失(22%)和陆源植物(21%)来源为主,推断悬浮颗粒物在沉降过程中水生和浮游植物来源氮易降解,而陆源植物、土壤流失和化肥氮易沉降累积。此外,C/N是能量-物质传输效率的一个关键指标^[38]。悬浮颗粒物沉降过程中有机氮优先矿化降解导致表层沉积物C/N(11.4 ± 3.2)高于悬浮颗粒物C/N(7.1 ± 1.6)。表层沉积物C/N升高可能降低跨营养水平能量传递效率^[39],在一定程度上控制沉积物营养盐释放,对水质影响较小。表层沉积物 $\delta^{15}\text{N}$ 值明显低于悬浮颗粒物也表明 ^{15}N 消耗是悬浮颗粒物沉降过程中N循环过程的重要组成部分^[40-41]。先前研究也证实洱海表层沉积物有机质矿化程度低,以结构复杂的腐殖质为主^[42]。

悬浮颗粒物与表层沉积物 $\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^{15}\text{N}$ 、C/N没有显著相关性(表2),进一步证实表层沉积物来源于降解

转化后长期沉积的悬浮物或者物理侵蚀的产物^[20],局部环境的改造作用也使悬浮颗粒物和表层沉积物有机质 $\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^{15}\text{N}$ 、C/N 产生差异^[39]. 因此,悬浮颗粒物和表层沉积物有机碳和氮来源特征差异性揭示不同来源端元有机碳和氮迁移的转化和降解特征(图 8),记录和反映其生物地球化学循环.

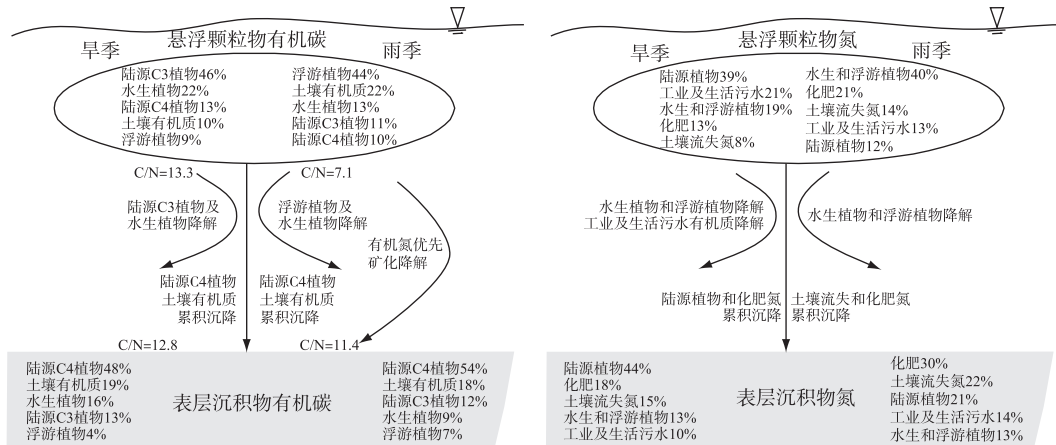


图 8 悬浮颗粒物和表层沉积物有机碳与氮来源贡献差异分析

Fig.8 Source differences in organic carbon and nitrogen in suspended particles and surface sediments

2.5 洱海悬浮颗粒物和表层沉积物有机碳与氮来源特征对水质的指示意义

洱海悬浮颗粒物 $\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^{15}\text{N}$ 、C/N 与水质指标具有良好的响应关系(表 2). $\delta^{13}\text{C}$ 与 DO 浓度呈显著负相关($P<0.01$),与 WT 呈显著正相关性($P<0.01$). C/N 分别与 DO 浓度和 Eh 呈显著正相关($P<0.01$),与 WT 呈显著负相关($P<0.01$),说明洱海水环境变化与悬浮颗粒有机碳、氮同位素密切相关,即雨季较高水温促进浮游植物的快速生长繁殖,使悬浮颗粒 $\delta^{13}\text{C}$ 偏正,C/N 降低;藻源性有机质死亡降解消耗水体中 DO,释放出各种有机物质,如糖类、酚类、有机酸和酶等,从而改变微环境的氧化还原电位^[43-44],与有机质结合的还原性氮、磷被释放到水体,调控湖泊生态系统氮、磷循环^[45]. Chl.a 浓度与 $\delta^{13}\text{C}$ 呈显著正相关,与 C/N 呈显著负相关,这一结果与南海湖的研究相似^[20],悬浮颗粒物 $\delta^{13}\text{C}$ 变化不仅与浮游植物生物量有关,还与浮游植物群落结构有关.洱海从旱季到雨季蓝藻门增加 62%,绿藻门增加 33%,9—10 月份微囊藻(*Microcystis*)成为绝对优势种^[14,46].洱海悬浮颗粒物 $\delta^{13}\text{C}$ 与 TOC、TN、TP、 $\text{NO}_3\text{-N}$ 浓度呈显著相关($P<0.05$); $\delta^{15}\text{N}$ 与 $\text{NH}_3\text{-N}$ 、DON 浓度呈显著正相关($P<0.05$);C/N 比值与 TOC 浓度呈显著负相关、与 TN 浓度呈显著正相关($P<0.05$).因此,悬浮颗粒物有机质外源与生物作用的同位素效应与水体碳、氮、磷循环过程密切相关;而表层沉积物 $\delta^{13}\text{C}$ 和 C/N 与水质指标的相关性不显著($P>0.05$).

随机森林预测变量重要性估计表明(图 9),影响水体多营养循环指标的主导因子是悬浮颗粒物 $\delta^{13}\text{C}$ 和 C/N,重要度分别为 6.9%和 5.7%,其次是水环境因子中 ORP 和 WT,重要度分别为 4.3%和 4.0%;影响 Chl.a 浓度最重要的指标是 WT,重要度为 10.7%,其次是 POM 和 C/N,重要度分别为 9.5%和 9.3%;表层沉积物有机质及其碳、氮同位素对水体多营养循环指标和 Chl.a 影响程度最小,说明 POM 来源特征结合环境因子显著影响水质,而表层沉积物有机质来源对水质无显著影响.洱海 POM 来源变化特征与水质波动具有良好的响应关系,其水质的指示意义为:从旱季到雨季,洱海 POM 浓度增加,且有机碳与氮来源由以陆源植物为主转变为以浮游植物为主, $\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^{15}\text{N}$ 均呈现增大趋势,这是因为藻类大量繁殖,当水体中溶解性 CO_2 和硝酸盐无法满足藻类需求时,浮游植物开始富集 ^{13}C 、 ^{15}N ,随着水体中碳酸盐和硝酸盐的减少,有机质 $\delta^{13}\text{C}$ 、 $\delta^{15}\text{N}$ 逐渐偏正^[47].悬浮颗粒与表层沉积物有机碳与氮来源特征差异表明浮游植物来源的 POM 在沉降过程易降解释放溶解态营养盐,是重要的营养盐源,导致水体 $\rho(\text{DON})$ 、 $\rho(\text{TOC})$ 、 $\rho(\text{TN})$ 和 $\rho(\text{TP})$ 增大(表 1), $\rho(\text{SRP})$ 和 $\rho(\text{NH}_3\text{-N})$ 降低是由于 SRP 和 $\text{NH}_3\text{-N}$ 被藻类大量吸收利用,从而影响水体营养盐循环;由于 POM 矿化作用消耗 DO,ORP 值降低,处于还原性环境(表 1),利于厌氧菌的繁殖^[27],导致水体恶性循环.先前研

究证实 POM 中有机氮通过矿化作用释放氨氮,同时 O₂ 消耗刺激碱性磷酸酶活性促进磷释放,从而驱动藻华暴发^[48]. 有机氮优先矿化导致 C/N 比值增加,所以 POM 矿化分解影响 Chl. *a* 浓度^[4]. 由此可见,湖泊浮游植物来源 POM 增加驱动了水体营养盐循环,造成严重的水质问题,对藻华暴发具有重要指示意义,需引起关注. 洱海表层沉积物主要来源于长期沉积降解转化后的悬浮物、难降解的陆源植物或者土壤侵蚀物,有机质结构较稳定,对水质影响相对较小. 先前研究也证实洱海沉积物有机质比长江中下游湖泊有机质含量高,但其结构稳定,不易降解,生物有效性较低^[49-50].

表 2 洱海悬浮颗粒物和表层沉积物有机碳、氮来源特征与水质的相关关系

Tab.2 Pearson correlation between source characteristics of organic carbon and nitrogen in suspended particles and surface sediments and water quality in Lake Erhai

参数	悬浮颗粒物				表层沉积物			
	POM	δ ¹³ C	δ ¹⁵ N	C/N	TOM	δ ¹³ C	δ ¹⁵ N	C/N
TOC	0.868 **	0.673 **	0.093	-0.651 **	0.280	-0.185	-0.070	-0.254
DO	-0.947 **	-0.631 **	0.008	0.789 **	-0.241	0.157	0.098	0.276
pH	-0.896 **	0.134	-0.076	0.002	-0.419	0.164	-0.498 *	-0.346
WT	0.843 **	0.528 *	0.095	-0.856 **	0.448 *	0.008	-0.180	-0.100
Eh	-0.876 **	-0.316	0.010	0.539 **	-0.274	-0.055	0.260	0.029
TN	0.404	-0.476 *	-0.065	0.426 *	0.170	0.032	0.016	0.116
NH ₃ -N	-0.433	-0.226	0.451 *	0.301	-0.138	0.510 *	-0.052	0.502 *
NO ₃ ⁻ -N	-0.371	-0.459 *	-0.141	0.073	-0.096	0.021	0.343	0.293
DON	-0.172	-0.291	0.550 *	0.231	0.152	-0.101	0.118	-0.018
TP	0.551 *	0.466 *	-0.156	-0.485 *	0.015	0.086	-0.38	-0.208
SRP	0.365	0.282	-0.016	-0.423 *	-0.051	0.106	0.009	0.250
DOP	0.331	0.176	-0.031	-0.454 *	0.031	-0.06	-0.018	-0.194
Chl. <i>a</i>	0.948 **	0.629 **	0.086	-0.723 **	0.354	0.045	-0.133	-0.121
悬浮颗粒物	δ ¹³ C	0.694 **	1	-0.063	-0.434	0.205	-0.127	0.087
	δ ¹⁵ N	0.068	-0.063	1	-0.077	0.033	-0.146	0.123
	C/N	-0.814 **	-0.434	-0.077	1	-0.358	0.036	0.125

* 表示显著性水平 ≤ 0.05, ** 表示显著性水平 ≤ 0.01. 样品数 n = 36.

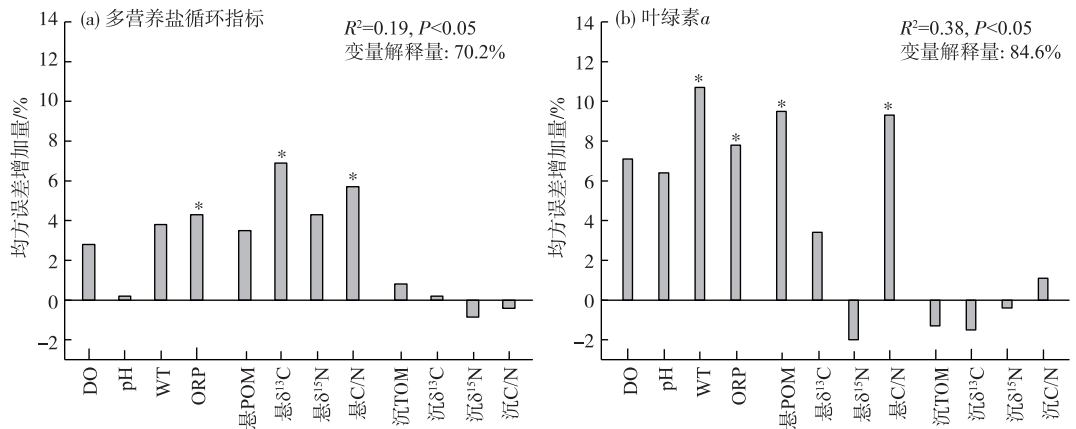


图 9 基于随机森林模型的多营养盐循环指标(a)和叶绿素 *a*(b)的主要预测因素 (* 表示 0.05 水平下变量对模型的贡献显著. 悬表示悬浮颗粒物,沉表示表层沉积物)

Fig.9 Main predictors of multi-nutrient cycling index (a) and the chlorophyll-*a* (b) based on random forest models (* indicates significance level ≤ 0.05)

根据洱海有机碳和氮来源端元贡献的时空差异,对洱海保护提出针对性管理措施.在加强控制外源负荷的同时(如提高洱海流域植被覆盖率,减少土壤流失;重点削减北部农业面源及周边村落生活污染源等),雨季还需重点采取除藻措施,不仅有效地控制藻生物量,而且对阻断藻-水质内源恶性循环,防止“二次水华”暴发也具有积极作用.

3 结论

洱海悬浮颗粒物和表层沉积物有机碳与氮同位素时空变化特征提供了其来源信息,研究结果为洱海水华期水质变化的解析提供了新的视角,并为提出针对性管理措施提供了理论依据.主要研究结论如下:

1) 悬浮颗粒物和表层沉积物有机碳与氮来源差异明显.悬浮颗粒物有机碳来源早季以陆源 C3 植物为主($46.0\% \pm 6.9\%$)转变为雨季以浮游植物为主($43.3\% \pm 6.1\%$),氮来源早季以陆源植物为主($40.7\% \pm 6.5\%$)转变为雨季以水生和浮游植物为主($39.9\% \pm 6.6\%$);表层沉积物有机碳在旱、雨季来源均以陆源 C4 植物为主($48.2\% \pm 19.1\%$),氮来源早季以陆源植物为主($44.3\% \pm 10.1\%$)转变为雨季以化肥为主($30.3\% \pm 6.8\%$).两者有机碳与氮来源差异揭示水生和浮游植物来源的有机碳、氮易降解,对水质影响较大,而陆源 C4 植物和土壤来源的有机碳和化肥氮易沉积,对水质影响相对较小.

2) POM 来源差异($\delta^{13}\text{C}$ 、C/N)、ORP 和 WT 是影响水体多营养循环指标的重要因子,POM、C/N 和 WT 是影响 Chl.a 浓度的重要因子,说明 POM 来源特征结合水环境因子显著影响水质,对水华暴发具有重要指示意义,需引起关注.而表层沉积物有机碳与氮来源特征对水质影响不显著.从旱季到雨季,WT 升高,浮游植物快速生长,浮游植物来源 POM 增加, $\delta^{13}\text{C}$ 偏负程度降低,C/N 值下降,其易降解,成为重要的营养盐源,进而影响水体营养盐循环,促进藻类“二次”暴发;由于 POM 矿化降解耗氧,改变水体 ORP,造成水质恶性循环.

3) 对于洱海保护,根据洱海有机碳与氮来源贡献的时空差异,提出针对性的管理措施.除加强外源负荷控制,雨季还应重点控制浮游植物生物量,避免“二次”水华发生.

4 参考文献

- [1] Zhao W, Xu QJ, Xi BD *et al.* On the role of organic matter in lake water environment. *Agricultural Environment and Development*, 2011, **28**(3): 1-5 [赵伟, 许秋瑾, 席北斗等. 论有机质在湖泊水环境中的作用. *农业环境与发展*, 2011, **28**(3): 1-5.]
- [2] Leenheer JA, Croué JP. Characterizing aquatic dissolved organic matter. *Environmental Science & Technology*, 2003, **37**(1): 18A-26A.
- [3] Elsbury KE, Paytan A, Ostrom NE *et al.* Using oxygen isotopes of phosphate to trace phosphorus sources and cycling in Lake Erie. *Environmental Science & Technology*, 2009, **43**(9): 3108-3114. DOI: 10.1021/es8034126.
- [4] Gao XF, Chen HH, Gu BH *et al.* Particulate organic matter as causative factor to eutrophication of subtropical deep freshwater: Role of typhoon (tropical cyclone) in the nutrient cycling. *Water Research*, 2021, **188**: 116470. DOI: 10.1016/j.watres.2020.116470.
- [5] Gu BH, Schelske CL, Waters MN. Patterns and controls of seasonal variability of carbon stable isotopes of particulate organic matter in lakes. *Oecologia*, 2011, **165**(4): 1083-1094. DOI: 10.1007/s00442-010-1888-6.
- [6] Kendall C, Silva SR, Kelly VJ. Carbon and nitrogen isotopic compositions of particulate organic matter in four large river systems across the United States. *Hydrological Processes*, 2001, **15**(7): 1301-1346. DOI: 10.1002/hyp.216.
- [7] Lehmann MF, Bernasconi SM, McKenzie JA *et al.* Seasonal variation of the $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{15}\text{N}$ of particulate and dissolved carbon and nitrogen in Lake Lugano: Constraints on biogeochemical cycling in a eutrophic lake. *Limnology and Oceanography*, 2004, **49**(2): 415-429. DOI: 10.4319/lo.2004.49.2.0415.
- [8] Ni ZK, Wang SR, Zhao HC *et al.* The sources of organic carbon and nitrogen of suspended particulate matter in inflow river of Erhai Lake. *Research of Environmental Sciences*, 2013, **26**(3): 287-293. DOI: 10.13198/j.res.2013.03.66.nizhk.014. [倪兆奎, 王圣瑞, 赵海超等. 洱海入湖河流水体悬浮颗粒物有机碳氮来源特征. *环境科学研究*, 2013, **26**(3): 287-293.]
- [9] Xu J, Li S, Xie P. Differences in $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{15}\text{N}$ of particulate organic matter from the deep oligotrophic Lake Fuxian con-

- nected with the shallow eutrophic Lake Xingyun, People's Republic of China. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 2005, **74**(2): 281-285. DOI: 10.1007/s00128-004-0581-z.
- [10] Wang ML, Zhang DL, Lai JP *et al.* Distribution and sources of stable organic carbon and nitrogen isotopes in suspended particulate organic matter of Poyang Lake. *China Environmental Science*, 2014, **34**(9): 2342-2350. [王毛兰, 张丁苓, 赖建平等. 鄱阳湖水体悬浮有机质碳氮同位素分布特征及来源探讨. 中国环境科学, 2014, **34**(9): 2342-2350.]
- [11] Dawson JJC, Adhikari YR, Soulsby C *et al.* The biogeochemical reactivity of suspended particulate matter at nested sites in the Dee basin, NE Scotland. *Science of the Total Environment*, 2012, **434**: 159-170. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2011.08.048.
- [12] Ogrinc N, Markovics R, Kanduč T *et al.* Sources and transport of carbon and nitrogen in the River Sava watershed, a major tributary of the River Danube. *Applied Geochemistry*, 2008, **23**(12): 3685-3698. DOI: 10.1016/j.apgeochem.2008.09.003.
- [13] Zheng GQ, Yu XX, Jiang N *et al.* The cause for Chang of water quality of Erhai Lake and prediction of water quality. *Journal of Northeast Forestry University*, 2004, **32**(1): 99-102. [郑国强, 于兴修, 江南等. 洱海水质的演变过程及趋势. 东北林业大学学报, 2004, **32**(1): 99-102.]
- [14] Wang Z, Wang YC, Hu MM *et al.* Succession of the phytoplankton community in response to environmental factors in north Lake Erhai during 2009 - 2010. *Fresenius Environmental Bulletin*, 2011, **20**(9): 2221-2231.
- [15] Lu SY, Zhang WT, Xing Y *et al.* Spatial distribution of water quality parameters of rivers around Erhai Lake during the dry and rainy seasons. *Environmental Earth Sciences*, 2015, **74**(11): 7423-7430. DOI: 10.1007/s12665-015-4725-8.
- [16] Ji NN, Wang SR, Zhang L. Characteristics of dissolved organic phosphorus inputs to freshwater lakes: A case study of Lake Erhai, southwest China. *Science of the Total Environment*, 2017, **601/602**: 1544-1555. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2017.05.265.
- [17] Wang C, Hou ZY, Chu ZS *et al.* Vertical distribution of *Microcystis* and its influence factors in Lake Erhai during high risk period for algal bloom. *Research of Environmental Sciences*, 2018, **31**(7): 1250-1257. [汪偲, 侯泽英, 储昭升等. 藻华高风险期微囊藻在洱海中的垂直分布特征及其影响因素. 环境科学研究, 2018, **31**(7): 1250-1257.]
- [18] Zhao HC, Wang SR, Jiao LX *et al.* Space-time evolution trends of water nitrogen in Lake Erhai. *China Environmental Science*, 2013, **33**(5): 874-880. [赵海超, 王圣瑞, 焦立新等. 洱海上覆水不同形态氮时空分布特征. 中国环境科学, 2013, **33**(5): 874-880.]
- [19] Editorial Board of "Monitoring and analysis methods of water and wastewater", Ministry of Environmental Protection of the People's Republic of China ed. *Monitoring and analysis methods of water and wastewater; fourth edition*. Beijing: China Environmental Science Press, 2002. [国家环境保护总局《水和废水监测分析方法》编委会. 水和废水监测分析方法: 第4版. 北京: 中国环境科学出版社, 2002.]
- [20] Yang WH, Zhou ML, Shen H *et al.* Organic carbon and nitrogen isotopes of lakes in cold and arid region during the frozen period. *China Environmental Science*, 2020, **40**(2): 789-797. [杨文煊, 周明利, 申涵等. 寒旱区湖泊冰封期有机碳氮同位素研究. 中国环境科学, 2020, **40**(2): 789-797.]
- [21] Liang Y, Xiao HY, Liu XZ *et al.* Carbon and nitrogen stable isotopes tracing nitrogen pollution in major flooding season in Lake Bang, Lake Poyang Basin. *J Lake Sci*, 2018, **30**(4): 957-966. DOI: 10.18307/2018.0409. [梁越, 肖化云, 刘小真等. 碳氮稳定同位素示踪鄱阳湖流域蚌湖丰水期的氮污染. 湖泊科学, 2018, **30**(4): 957-966.]
- [22] Hopkins JB, Ferguson JM. Estimating the diets of animals using stable isotopes and a comprehensive Bayesian mixing model. *PLoS One*, 2012, **7**(1): e28478. DOI: 10.1371/journal.pone.0028478.
- [23] Moore JW, Semmens BX. Incorporating uncertainty and prior information into stable isotope mixing models. *Ecology Letters*, 2008, **11**(5): 470-480. DOI: 10.1111/j.1461-0248.2008.01163.x.
- [24] Delgado-Baquerizo M, Maestre FT, Reich PB *et al.* Microbial diversity drives multifunctionality in terrestrial ecosystems. *Nature Communications*, 2016, **7**: 10541. DOI: 10.1038/ncomms10541.
- [25] Jiao S, Chen WM, Wang JL *et al.* Soil microbiomes with distinct assemblies through vertical soil profiles drive the cycling of multiple nutrients in reforested ecosystems. *Microbiome*, 2018, **6**(1): 1-13. DOI: 10.1186/s40168-018-0526-0.
- [26] Svetnik V, Liaw A, Tong C *et al.* Random forest: A classification and regression tool for compound classification and QSAR modeling. *Journal of Chemical Information and Computer Sciences*, 2003, **43**(6): 1947-1958. DOI: 10.1021/ci034160g.

- [27] Zhang YQ, Feng YP, Liu Y. Study on oxidation-reduction potential method for scaling ozone-produce-oxidants in seawater. *Fishery Modernization*, 2006, **33**(3): 12-14. [张延青, 冯亚鹏, 刘鹰. 用氧化还原电位法测定臭氧处理海水生成氧化物的研究. 渔业现代化, 2006, **33**(3): 12-14.]
- [28] Bai XH, Cao T, Ni LY *et al.* Seasonal variation of water column optical parameters in Lake Erhai, China. *Journal of Hydroecology*, 2016, **37**(2): 10-16. DOI: 10.15928/j.1674-3075.2016.02.002. [摆晓虎, 曹特, 倪乐意等. 洱海水体光学特性的季节变化及其影响因素分析. 水生态学杂志, 2016, **37**(2): 10-16.]
- [29] Zhou ZH, Liu CQ, Li J *et al.* Record of ecosystem evolution processes provided by $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ and $\delta^{15}\text{N}$ values in Chaohu Lake sediments. *Environmental Science*, 2007, **28**(6): 1338-1343. DOI: 10.13227/j.hjcx.2007.06.030. [周志华, 刘丛强, 李军等. 巢湖沉积物 $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ 和 $\delta^{15}\text{N}$ 记录的生态环境演化过程. 环境科学, 2007, **28**(6): 1338-1343.]
- [30] Zhang JP. Using stable Nitrogen and Oxygen isotope to identify the distribution and sources of nitrogen in Taige canal [Dissertation]. Huainan: Anhui University of Science & Technology, 2015. [张俊萍. 利用 N、O 同位素技术研究太淝运河中氮的分布特征及来源[学位论文]. 淮南: 安徽理工大学, 2015.]
- [31] Brenner DL, Amundson R, Baisden WT *et al.* Soil N and ^{15}N variation with time in a California annual grassland ecosystem. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2001, **65**(22): 4171-4186. DOI: 10.1016/S0016-7037(01)00699-8.
- [32] Moore TR, Trofymow JA, Prescott CE *et al.* Nature and nurture in the dynamics of C, N and P during litter decomposition in Canadian forests. *Plant and Soil*, 2011, **339**(1/2): 163-175. DOI: 10.1007/s11104-010-0563-3.
- [33] Vuorio K, Meili M, Sarvala J. Taxon-specific variation in the stable isotopic signatures ($\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{15}\text{N}$) of lake phytoplankton. *Freshwater Biology*, 2006, **51**(5): 807-822. DOI: 10.1111/j.1365-2427.2006.01529.x.
- [34] Fang JD, Wu FC, Xiong YQ *et al.* Organic geochemical characteristics of free lipids in Lake Dianchi sediments. *Geochimica*, 2009, **38**(1): 96-104. DOI: 10.19700/j.0379-1726.2009.01.011. [房吉敦, 吴丰昌, 熊永强等. 滇池湖泊沉积物中游离类脂物的有机地球化学特征. 地球化学, 2009, **38**(1): 96-104.]
- [35] Wu JL, Lin L, Liu JJ *et al.* Environmental significance and stable isotope signatures from sedimented organic matter in Lake Taihu. *Marine Geology & Quaternary Geology*, 2005, **25**(2): 25-30. [吴敬禄, 林琳, 刘建军等. 太湖沉积物碳氮同位素组成特征与环境意义. 海洋地质与第四纪地质, 2005, **25**(2): 25-30.]
- [36] Zhang H. Water environment effect of agricultural development in Erhai River Basin [Dissertation]. Wuhan: Central China Normal University, 2016. [张辉. 洱河流域农业发展的水环境效应[学位论文]. 武汉: 华中师范大学, 2016.]
- [37] He ZJ, Cai JJ, Ni ZK *et al.* Seasonal characteristics of nitrogen sources from different ways and its contribution to water nitrogen in Lake Erhai. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2018, **38**(5): 1939-1948. DOI: 10.13671/j.hjkxxb.2018.0034. [何宗健, 蔡静静, 倪兆奎等. 洱海不同途径氮来源季节性特征及对水体氮贡献. 环境科学学报, 2018, **38**(5): 1939-1948.]
- [38] Sardans J, Rivas-Ubach A, Peñuelas J. The elemental stoichiometry of aquatic and terrestrial ecosystems and its relationships with organismic lifestyle and ecosystem structure and function: A review and perspectives. *Biogeochemistry*, 2012, **111**(1/2/3): 1-39. DOI: 10.1007/s10533-011-9640-9.
- [39] Chen QW, Shi WQ, Huisman J *et al.* Hydropower reservoirs on the upper Mekong River modify nutrient bioavailability downstream. *National Science Review*, 2020, **7**(9): 1449-1457. DOI: 10.1093/nsr/nwaa026.
- [40] Herczeg AL, Smith AK, Dighton JC. A 120 year record of changes in nitrogen and carbon cycling in Lake Alexandrina, South Australia: C:N, $\delta^{15}\text{N}$ and $\delta^{13}\text{C}$ in sediments. *Appl Geochem*, 2001, **16**(1): 73-84. DOI: 10.1016/S0883-2927(00)00016-0.
- [41] Guo QJ, Wang CY, Zhu GX *et al.* Research on the source and migration process of organic matter of lake sediments using nitrogen isotope—A case study in Beijing. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 2015, **34**(3): 532-538. [郭庆军, 王春雨, 朱光旭等. 氮同位素研究城市湖泊沉积物有机质来源和迁移过程——以北京为例. 矿物岩石地球化学通报, 2015, **34**(3): 532-538.]
- [42] Shi LL, Zhang L, Wang SR *et al.* Releasing characteristics of sediment dissolved organic nitrogen (DON) from Erhai Lake and its environmental impact mechanism. *China Environmental Science*, 2017, **37**(7): 2715-2722. [史玲珑, 张莉, 王圣瑞等. 洱海沉积物溶解性有机氮释放及环境影响机制. 中国环境科学, 2017, **37**(7): 2715-2722.]
- [43] Kjellberg Christensen K, Wigand C. Formation of root plaques and their influence on tissue phosphorus content in *Lobelia dortmanna*. *Aquatic Botany*, 1998, **61**(2): 111-122. DOI: 10.1016/S0304-3770(98)00067-9.
- [44] Lei ZX, Xu DL, Gu JG *et al.* Distribution characteristics of aquatic macrophytes and their effects on the nutrients of water

- and sediment in Taihu Lake. *Journal of Agro-Environment Science*, 2008, **27**(2): 698-704. [雷泽湘, 徐德兰, 顾继光等. 太湖大型水生植物分布特征及其对湖泊营养盐的影响. 农业环境科学学报, 2008, **27**(2): 698-704.]
- [45] Zhu YR, Wu FC, He ZQ *et al.* Influence of natural organic matter on the bioavailability and preservation of organic phosphorus in lake sediments. *Chemical Geology*, 2015, **397**: 51-60. DOI: 10.1016/j.chemgeo.2015.01.006.
- [46] Dyrman ST, Chappell PD, Haley ST *et al.* Phosphonate utilization by the globally important marine diazotroph *Trichodesmium*. *Nature*, 2006, **439**(7072): 68-71. DOI: 10.1038/nature04203.
- [47] Stuiver M. Climate versus changes in ^{13}C content of the organic component of lake sediments during the Late Quarternary. *Quaternary Research*, 1975, **5**(2): 251-262. DOI: 10.1016/0033-5894(75)90027-7.
- [48] Ma SN, Wang HJ, Wang HZ *et al.* High ammonium loading can increase alkaline phosphatase activity and promote sediment phosphorus release: A two-month mesocosm experiment. *Water Research*, 2018, **145**: 388-397. DOI: 10.1016/j.watres.2018.08.043.
- [49] Zhang RY, Wu FC, Liu CQ *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**(2): 366-372. DOI: 10.1016/j.envpol.2007.06.024.
- [50] Zhu YR, Wu FC, He ZQ *et al.* Characterization of organic phosphorus in lake sediments by sequential fractionation and enzymatic hydrolysis. *Environmental Science & Technology*, 2013, **47**(14): 7679-7687. DOI: 10.1021/es305277g.