Y2141749

摘 要

洱海正面临从中营养化向富营养化变化的关键时期，湖泊内负荷是影响富营养化的重要因素。本文以沉积物中磷形态的赋存特征和磷释放通量及其生物有效性为突破点，主要解决以下三方面内容：一是对洱海沉积物中不同粒径组分中有机和无机磷形态赋存特征；二是对有机磷矿化过程中溶解性有机磷变化及其生物有效性研究；三是对洱海全湖 17 个点位不同季度可溶性磷酸盐释放量进行调查研究。

本文的研究结果如下：

（1）洱海表层沉积物中粒径对无机磷的赋存特征具有明显的影响，除了 NH_4Cl-P 在砂粒组分中含量最高之外，其他无机磷都是在粘粒组分中含量最高。

（2）洱海表层沉积物中有机磷（活性 P_o、中活性 P_o、非活性 P_o）及其可酶解磷都是在粘粒组分中最高，粉砂粒组分中次之，砂粒组分中最低。活性磷只占总有机磷的 8~10%，活性磷的 80%都是可酶解磷；中活性磷是有机磷形态中最多的组分，占到了 51%，中活性磷的 60%是可酶解磷；非活性磷也是洱海表层沉积物中有机磷形态中比重较大的部分，达到有机磷总量的 40%，其中 30%左右为可酶解磷。

（3）pH 和有机质含量是影响有机磷释放的重要因素。沉积物对酸性溶液的缓冲能力最强，而且经过 18 天的时间，pH 基本稳定在 7~8 之间，有机质含量越高，pH 越低。pH 还影响着沉积物中 Eh 的变化，pH 越高，Eh 越小。

（4）有机质和 pH 对沉积物中有机磷释放的优先顺序与有机质矿化程度有关，在有机质矿化程度较高的区域，pH 起主导作用；在有机质矿化程度较低的区域，有机质起主导作用。

（5）洱海沉积物中的磷酸盐既起着“源”的作用，也起着“汇”的作用，所有的点位在不同的季节里表现出不同的作用。春季中大部分点位沉积物都起着“汇”的作用，从沉积物中释放的磷酸盐量也很低。洱海北部区域在夏季达到释放的最高峰，中部区域在秋季达到释放的最高峰，南部区域在冬季达到释放的最高峰。

关键词：沉积物，有机磷形态，有机磷释放，磷释放通量

ABSTRACT

Erhai lake is in the period of changing to eutrophication, inner load is the important factor of eutrophication influence. This paper study in phosphorus occurrence characteristics of sediments and phosphorus release flux and biological efficiency , mainly solve the three following questions: one is the organic and inorganic phosphorus characteristics form in erhai lake sediments in different particle size components;two is organophosphorus changes and biological effectiveness in the process of organic phosphate solubility research; Three is investigate soluble phosphate release quantity difference in 17 points of erhai lake.

The results are as follows:

(1) the particle size of erhai lake surface sediment has obvious effects on inorganic phosphorus occurrence characteristics, in addition to NH_4Cl-P in sand component is highest, others inorganic phosphorus in grain content is highest.

(2) the organophosphate (labile P_o,mid-activity P_o, non-activity P_0) and hydrolyzable organic P of erhai lake surface sediment is viscous grain component is the highest, and the powder sand component is the second, and sand component the lowest. Labile P_o accounts for only of the total 8% to 10%, 80% of all labile P_o is hydrolyzable organic P; the mid-active phosphorus is the most components in the form of organophosphorus, up to 51%, 60% of the mid-active phosphorus is hydrolyzable organic P; The non-activity P_o is a larger part of organophosphorus, up to 40%, with 30% is hydrolyzable organic P.

(3) pH and organic matter content is the important influence factor of organophosphorus release. The sediment has the most powerful buffer to acidic solution, and after 18 days, pH basic stability in 7 ~ 8, and with the high organic matter content, the pH is lower. PH still affects the change of Eh of sediments,with pH higher ,the Eh smaller.

(4) the organic matter and pH effects on sediments organophosphorus release depend on the organic matter and mineralization levels, in the high level of organic matter mineralization degree area, pH plays a leading role; in the low levels of

organic matter mineralization area, organic matter plays a leading role.

(5) erhai lake sediments phosphate both plays"source" effect, also play "collect" effect, all point reveal different effect in different season. Most of the sediment point plays "collect" role in spring, the sediments phosphate release is very low. The northern area of erhai lake reach the highest peak of phosphate release in the summer, the central area reach the release's highest peak in the autumn, with southern area in winter.

Keywords: sediments,organophosphorus form,organophosphorus release,phosphorus release flux

第 1 章 引言

1.1 绪论

洱海是云贵高原上极具特点的高原湖泊，位置优越，生态良好，被人们誉为高原明珠，一直以来都是云南大理优美的城市名片。随着沿湖经济的发展和人类活动的愈加频繁，洱海生态环境逐渐恶化，富营养化进程不断加快，对当地经济和洱海自身的可持续发展都造成了不良影响。

有资料显示，90 年代初期至 1998 年，洱海水体中 TP 值较快上升但总体处于 II 类水平，从 1999 开始，洱海水体开始步入 III 类水质水平，而且有些月份开始爆发蓝藻爆发的现象 [1-3]。事实上，我国湖泊富营养化问题不容乐观，据报道，中国重要的湖泊和河流水域如五大湖泊、三峡库区、滇池、白洋淀、南四湖、异龙湖等氮、磷富营养化问题急剧恶化，严重影响了社会正常生产和生活。例如，2007 年 5、6 月间，中国江苏的太湖爆发的严重蓝藻污染，造成无锡全城自来水污染。生活用水和饮用水严重短缺，超市、商店里的桶装水被抢购一空。

一直以来磷被认为是湖泊营营养化的控制因素，把水体中磷的浓度作为湖泊营养化现状的评定标准[4, 5]。沉积物是湖泊营养盐的“源”和“汇”，既可以吸附水体中的外源性磷，也能向上覆水体重释放磷。后一个过程因为其作用机制复杂，而且对湖泊具有“二次污染”的作用[6-8]，引起了国内外学者的重视，但是国内对洱海等湖泊内源性磷的研究主要集中在无机磷方面，而有机磷组分相对复杂，主要是有机体螯合的磷与各种含磷有机化合物[9, 10]，这些都制约了国内沉积物有机磷的研究进展，但有机磷在富营养化湖泊沉积物中占有相当大的比重，研究发现，湖泊沉积物中有机磷含量占总磷含量的范围为 20%～80%[11, 12]。因此研究有机磷在沉积物中的赋存特征和迁移转化对了解湖泊富营养化的发生机制具有重大意义。

1.2 文献综述

1.2.1 粒度与磷赋存特征的关系

一般而言，磷在细粒径中的含量更高[13]。这是由于细粒径的比表面大，对

磷的吸附能力强。王圣瑞[14]等对五里湖不同粒径沉积物磷形态分布研究表明，五里湖沉积物细颗粒中包含了 85%的各形态磷，而分布在粗砂粒中的比例均最低。李莹[15]等对西居延海（黑风口地区）样品中磷形态进行研究，结果表明，粒径是影响不同形态磷赋存特征的重要因素，沙样颗粒物越细，TP、Ca-P、Org-P、Ex-P、闭蓄态磷的含量越大。国内学者对长江中下游湖泊的研究发现，其有机质，氮，磷等化学元素的含量随着沉积物碎屑程度的增加而增加[16]。

粒径也影响了孔隙的大小，孔隙率高有利于物质在沉积物中的迁移，溶解氧也易扩散到深层沉积物。粗颗粒沉积物中因其孔隙率大，氧气含量更容易产生氧化锰，铁铝氧化物和磷酸铁。刘巧梅[17]等对海滨滩涂不同粒径沉积物中的无机形态磷的分布特征进行研究时发现沉积物中铁、铝结合磷含量随粒径变大而升高。

1.2.2 磷的生物有效性

对生物有效磷的定义，有两种不同的意见：一种方式定义为缺乏磷的藻类利用并维持其生长达 24 小时以上无机磷的量[18]；另一种是指藻类直接可利用磷加上那些通过自然发生的过程可以被藻类、植物、微生物等直接吸收利用的磷的含量[19]。前者只是考虑无机磷的存在忽视有机磷类、显然是片面、狭义的；而后者把直接可以利用的和潜在可用的磷都考虑在内，显然这个表述更为合适。这是因为水中现有的直接可利用磷往往比较少，需要依赖于悬浮物和沉积物自然释放出来的磷（内源性磷）来补充 [20]。

直接可利用磷是指水体中的磷酸盐，包括溶解态和一部分颗粒态磷酸盐，如图 1.1 所示，通常用可溶性活性磷（SRP）的量来表示。潜在可利用性磷包括大部分颗粒态磷和部分有机磷（DOP）以及聚合磷酸盐。但是，有的颗粒物中的磷很难从颗粒物中释放出来[21]。例如颗粒物中吸附在水合金属氧化物（如无定形的氧化铁/铝）表面上的磷酸盐往往不能被生物直接利用，只有在水合金属氧化物溶解时，吸附在上面的磷酸盐才能释放出来，但这个过程在实际湖泊富营养化进程中意义不大[22]。而有机磷和聚合磷酸盐在缓慢矿化过程中会分解出可被生物利用的磷，但是国内对于有机磷矿化过程中的生物有效性磷研究还未见报道[23]。其他形态包括碱土金属 Al 和 Fe 的磷酸盐通常固定在成岩矿物晶格中而很难释放出来，所以根本不能利用[24]。

在磷循环系统中，有机磷的降解是较为关键的一步[25-27]。在水环境系统中，无机磷的迁移与其被水生植物、藻类的吸收及释放有关[28]。有机磷主要有纤维糖、磷脂、核酸组成，无机磷主要由晶体态、无定形态组成，并且无机磷可能以自由态存在，或是被吸附、被络合等[29]。有机磷的生物有效性与磷酸酶的活性有关，与微生物吸收、同化的能力和数量也有较大的关系[30]。被磷酸酶水解的溶解性有机磷转化为无机磷，而且很快与 $CaCO_3$ 结合形成 Ca-P，或者与金属、胡敏酸复合物结合[31]。

实验证明，碱性磷酸酶能水解沉积物中的磷酸单酯[32]，三磷酸腺苷酶能水解沉积物中的三磷酸腺苷[33]。在碱性条件下，有机磷主要被碱性磷酸酶水解[34]，磷酸单酯酶与磷酸二酯酶均对磷酯（核酸、磷脂等）具有水解的作用[35, 36]。磷酸酶控制着湖泊沉积物中的有机磷，磷酸酶可以水解有机磷，使得有机磷以生物可利用的磷酸盐形式释放到水体。酸性磷酸酶和碱性磷酸酶分别具有最合适的 pH 条件[37]。在大部分的沉积物中，磷酸二酯酶的最适 pH 为 8.8[38]。磷酸酶的活性可能被许多因素所影响，如氟化物；银、锌、汞等金属阳离子；磷酸盐、钼酸盐、砷酸盐等多价阴离子[39]。

PHILMONBET[40, 41]等提出使用酶解的技术表征活性有机磷组分，把有机磷在外加酶的水解作用下的减少量定义为生物活性磷，研究沉积物有机磷的生物有效性。Zhongqi He [42, 43]等使用外加碱性磷酸酶和磷酸二酯酶水解研究沉积物中有机磷的活性，从实验重现性方面取得良好的结果。

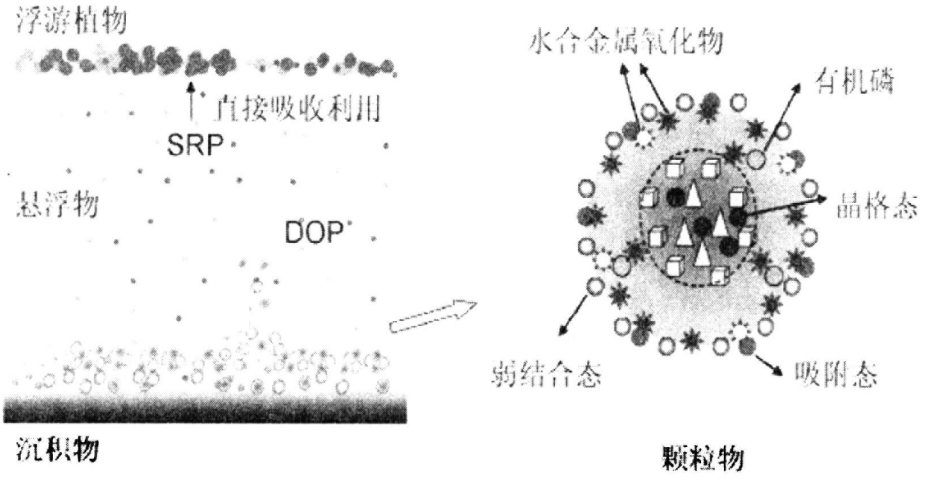


图 1.1　水环境中磷形态与生物有效性

Figure 1.1 P form and biological effectiveness in water environment

1.2.4 湖泊沉积物有机磷研究概况

以前对湖泊沉积物磷形态的研究，主要集中在无机磷形态的研究上，如 SMT 标准测试程序、SEDEX 连续提取方法螯合剂、EDTA 连续提取法等，对沉积物中有机磷的关注较少[44-46]。这些研究中有机磷仅被认为无机磷萃取后的残渣或难溶部分，但是随着研究的深入和技术的进步，人们开始认识到有机磷在富营养化过程中起着重要的作用。

王雨春等研究表明[47]对云贵高原湖区的百花湖和红枫湖沉积物有机磷含量较高，占总磷含量的 50%以上，另外许多研究发现湖泊沉积物中有机磷含量占总磷含量的范围为 20%～80%[48, 49]，可见有机磷的作用不可忽视。国外学者研究表明，有机磷能够被水体中的酶水解，细菌降解或光解等作用很快的转化成生物活性磷，维持浮游生物的生长。

通过不同的化学试剂，可以对湖泊沉积物有机磷进行分级，将有机磷分为水溶性有机磷、活性有机磷、中活性有机磷、稳性有机磷。目前对湖泊沉积物有机磷形态的研究较少，但是在土壤有机磷分级的研究中，分级方法较多，如 BOWMAN、COLE、IVANNOFF 等均对土壤有机磷分级方法进行了较多的研究[50, 51]。ZHANG[52]等利用 IVANNOFF 等的方法对 6 个富营养化水平不同的湖泊沉积物有机磷研究中发现，有机磷含量与富营养化程度有关，富营养化湖泊中有机磷含量更高。湖泊沉积物与水体有机磷可以作为生物可利用磷，湖泊沉积物与水体中水生植物、水生动物、微生物等在磷供应不足的情况下，向水体中释放磷酸酶，通过酶的水解作用将有机磷转化为无机磷，为湖泊生物提供磷素以供其生长。

1.2.5 沉积物有机磷有机磷矿化过程的研究

沉积物有机磷矿化速率受 pH、温度、有机质含量、C/P 比、Eh、微生物等因素的影响。一般沉积物有机磷的矿化速率随着温度升高而加快，当温度高于 30 ℃时，微生物活跃，矿化速率因此相当迅速，而低于 30 ℃时，矿化较慢。因为有机磷在不同 pH 条件下的溶解度不同，所以在 pH 低于 7 时，有机磷矿化速率与 pH 成正比，但当 pH 高于 7 时，有机磷矿化速率与 pH 成反比。

李楠[53]等对沉积物中有机磷在 pH 和温度影响下的矿化研究中发现，在偏酸性和高温条件下，稳性有机磷(NOP)向中活性有机磷(MLOP)的转化，中活性有机磷(MLOP)向活性有机磷(LOP)的转化呈现同步性，LOP 矿化分解很快，使其

可能成为上覆水中藻类生长的磷源，潜在影响了富营养化进程。

沉积物中 C/P 对有机磷的矿化研究尚未见报道，但是土壤学研究中一般认为 C/P 大于 300 时，土壤中只进行有机磷的生物固定作用，C/P 小于 200 时，土壤中只进行有机磷的矿化作用，当 C/P 处于这两者之间时，既不矿化也不固定。

李英军[54]等对镜泊湖沉积物中有机磷的矿化特性研究中发现，相对于灭菌处理，未灭菌处理中总磷的浓度明显提高，从而说明微生物是影响沉积物有机磷矿化的重要因素，且碱性磷酸酶的活性和水体中磷浓度存在响应关系。

1.2.6 湖泊沉积物中磷释放的季节变化

湖泊沉积物中磷的释放不是稳定持续的，会随着季节变化而变化，这主要是由不同季节里不同的水温和风浪等影响着水生生物的生长周期和微生物的繁殖速率，进而影响了沉积物中的磷向水体的释放。

丹麦科学家研究了丹麦 265 个温带不同营养化水平的湖泊，发现湖水中的 TP 的季节变化与湖泊的富营养化水平有关，在贫营养化湖泊中，当湖泊的总磷含量低于 0.05mg/L 时，TP 的季节变化较低，夏季与冬季差异不大，但在富营养化湖泊中，当 TP 含量大于 0.1mg/L 时，夏季 TP 的含量比冬季高 2-3 倍[55, 56]。Sondergaard[57]等对 16 个丹麦湖泊沉积物中磷的释放进行了长达 8 年的研究，同样发现沉积物中的磷释放有明显的季节变化：在富营养化湖泊中，磷的释放率在秋季为正值，即磷从沉积物向水体迁移，其中以 5 月和 7 月最大，而在冬季表现为磷从水体向沉积物中迁移。

杨学芬[58]等对武汉南湖沉积物中磷的季节变化研究发现，武汉南湖沉积物中 TP 的平均含量为 1.005mg/g，间隙水中 SRP 的平均含量为 0.209mg/L，11 月最高，2 月最低，而且经过相关性分析，沉积物 TP 含量不是间隙水中 SRP 含量的决定性因素。

他们认为造成这一现象可能的原因有：(1)有机质的矿化与无机磷释放速率随着温度的升高而增加；(2)富营养化湖泊中大量的水生植物强烈的光和作用导致水体中 pH 升高，使得水体呈现偏碱性，水合金属氧化物溶解，在其上吸附的磷被释放；(3)在夏季，温度的升高使得沉积物表层氧化层变薄以及活跃的微生物促进矿化过程，从而促使沉积物中对氧化还原敏感的磷从沉积物向水体中的迁移。

1.2.7 磷在沉积物-水界面的迁移和转化

沉积物磷是湖泊水体磷的重要来源。在外源性输入磷得到有效控制后，沉积物营养盐的释放作用仍会使水体“二次污染”[59, 60]。湖泊水体中的磷按照溶解性不同可以分为溶解态磷和悬浮态磷两类[61, 62]。其中的溶解态磷包括溶解态无机磷和溶解性有机磷，悬浮态磷包括颗粒态无机磷、颗粒态有机磷以及聚磷酸盐[63, 64]。湖水中的溶解态磷被水生生物吸收利用，在生物体内合成颗粒态有机磷，随着生物的死亡，其中活性颗粒态有机磷被微生物降解为无机磷又重新溶解进入水体中，而非活性有机磷不能直接被生物生长利用，以沉积物的形式沉淀下来[65]。

上覆水中颗粒的沉降和吸附作用是沉积物磷的主要来源[66]，其中活性组分通过微生物降解和自溶作用释放到间隙水中，大部分进而释放到上覆水中，被水生生物吸收利用，但也有部分在沉淀物中水合金属氧化物等组分吸附[67]。

湖泊水土界面处磷的迁移转化过程比较复杂，主要由磷的生物循环，颗粒态磷的沉降与再悬浮，可溶性磷的吸附与解吸附，磷酸盐的沉淀与溶解等物理化学，生物过程及其相互作用[68]。沉积物磷向湖水中释放一般经过颗粒态磷的活化和溶解态磷的扩散传输两个过程，扩散的强度主要取决于沉积物间隙水中的营养物质浓度梯度，影响这一过程的还有包括温度、pH、Eh（氧化还原电位）等[69] 环境因素。

有研究表明，外源性磷的降低并不一定马上引起湖泊水体中磷营养盐的减少，这是因为当水体中磷含量变低的时候，磷盐从沉积物向水体释放的速率加快，弥补了湖泊水体外源性磷输入的不足[70]。在湖泊富营养化初期，包括贫营养化和中营养化时期，沉积物对磷的吸附量总体上大于磷的释放量，但是因为水温、风浪等原因，也会出现释放大于吸附的现象。在湖泊实际治理过程中，外源性磷得到有效控制后，湖水中磷含量开始降低之后，沉积物中磷的释放量开始大大增加，但在水体界面湖水流动缓慢、沉积物表层有大量有机碎屑的情况下，沉积物就不会因为水体中磷含量的降低而向水体释放磷[71]。

1.3 研究的目的和意义

综上所述，湖泊富营养化已经成为我国面临的一个重大环境问题。磷作为湖泊富营养化的重要限制因子，所以控制湖泊富营养化的关键是湖泊中磷元素

的控制及去除。沉积物是各种污染源的汇，也是湖泊中营养盐的源，在控制湖泊富营养化的过程中发挥着重要作用。沉积物中磷元素是沉积物一水生态系统中最为活跃的化学成分之一，在水-土界面上进行的吸附解析和在不同形态之间的互相转化对湖泊富营养化为均有显著的影响[72]。本研究依托于国家重大水专项洱海项目 05 课题（2008ZX07105-005）-"湖泊水生态、内负荷变化研究与防退化技术及工程示范"。对沉积物中磷赋存特征、释放通量及其生物有效性进行研究，为利用有机磷控制湖泊沉积物中磷的迁移转化提供具体理论依据，为进一步控制富营养化都具有重要意义。

1.3.1 洱海概况

洱海古代文献中曾称为叶榆泽、昆弥川、西洱河、西二河等，位于云南大理市区的西北，为云南省第二大淡水湖，是由西洱河塌陷形成的高原湖泊，发源于洱源县的茈碧湖，源头出自罗谷山，北有弥直河注人，东南收波罗江水，西纳苍山 18 溪水，总径流面积 2565 平方公里，蓄水量 30 亿立方米，平均水深约 11.5 米，最深为 20 米。是中国第七大淡水湖[73-75]。洱海的面积虽比滇池小，但它的蓄水量却比滇池大，相当于滇池的两倍。 苍山洱海，山水相依，北起洱源县江尾乡，南止大理下关，海拔 1972 米，南北长 41.5 公里，面积约 251 平方公里，因为湖的形状酷似人耳，故名洱海。

洱海属澜沧江水系，北有弥苴河和弥茨河注入，东南汇波罗江，西纳苍山十八溪水，水源丰富，湖水从西洱河流出，与漾江汇合注入澜沧江。洱海是大理"风花雪月"四景之一"洱海月"之所在。洱海水质优良，水产资源丰富，同时也是一个有着迤逦风光的风景区。在洱海最南端的团山有一座洱海公园，是观赏苍山洱海景色的好处所[76]。

洱海主要入湖河流有 23 条，承纳了流域内的所有来水，多年平均入湖水量为 8.25 亿立方米。洱海唯一的出湖河流为西洱河，多年平均出湖水量为 8.63 亿立方米；自 1992 年在西洱河完工"引洱济宾"工程后，每年调蓄放水约 0.5 亿立方米[77]。

根据本课题研究结果（2009 年 5 月至 2010 年 4 月），洱海湖体总磷变化如图 1.2 所示。洱海水体总磷在 0.017-0.047mg/L 之间，平均值为 0.029mg/L，1-4 月满足 II 类，5-12 月满足III类水水平，但 7、8 月份已经接近Ⅳ类。

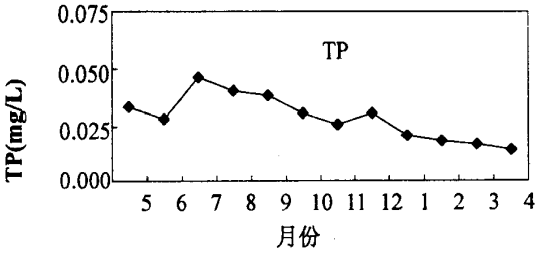


图 1.2 洱海水体总磷 2009 年 5 月-2010 年 4 月变化

Figure 1.2 the change of erhai lake water total phosphorus in May 2009-April 2010

1.3.2 研究内容

（1）粒度对不同污染程度沉积物有机磷形态分布影响的研究

粒径组成是沉积物非常重要的特征之一，不同粒径的沉积物颗粒具有不同的比表面积和质量，因而具有不同的特征，对磷营养盐在水土界面上交换的影响存在差异，而且随着工业的发展和人类生活水平的提高，浅水湖泊受到越来越多地有机污染[78]，有机磷在湖泊富营养化中的作用越来越重要。因此对湖泊沉积物不同粒级中有机磷的存赋形态进行研究，对于了解有机磷在湖泊生态系统中的循环机理具有重要的意义。本实验选取洱海不同区域的 5 个湖泊沉积物样品，对其不同粒级中各形态有机磷含量进行分析，以期揭示湖泊沉积物粒级组成与有机磷存赋形态之间的关系，为进一步探明湖泊沉积物与水体间磷循环机理提供科学依据。

（2）沉积物矿化过程中的有机磷释放特征

沉积物是有机磷在湖泊沉积物中的主要载体，有机磷会随着有机质的矿化逐渐转移分解，其含量及其组分也随之改变，这是影响湖泊沉积物有机磷释放变化的又一原因。国内外对于沉积物的矿化过程对有机磷的生物有效性变化机制鲜有研究[79]。因此，从沉积物矿化角度研究有机磷的释放特征具有重大意义。本实验选取洱海 2 个极具代表性的湖泊沉积物样品，对其沉积物矿化过程中有机磷含量进行分析，以期揭示湖泊沉积物沉积物矿化过程中有机磷的变化。

（3）洱海磷释放通量的时空变化

磷释放通量代表着水土界面中磷的迁移，洱海不同季节和不同点位的沉积物释放通量是不同的。释放通量的高低直接表明沉积物中营养盐向水体中迁移的多少和快慢[80]。因此研究洱海磷释放通量的时空变化很有必要。本实验选取

洱海 17 个点位，按照四个季度采集柱状样品，测定表层沉积物和上覆水中磷酸盐浓度之差，并计算出磷的释放速率。

1.3.3 研究思路

在室内分析了沉积物不同粒径组分有机磷形态分布后，利用温箱模拟浅水湖泊生态系统，在不同的条件下培养洱海湖泊沉积物，并在洱海现场监测不同季度不同区域水-土界面磷的释放通量。通过对沉积物中有机磷含量及其形态组成的分析，揭示粒度、含氧量、pH 等条件对有机磷迁移、转化的影响。方案思路流程图如下：

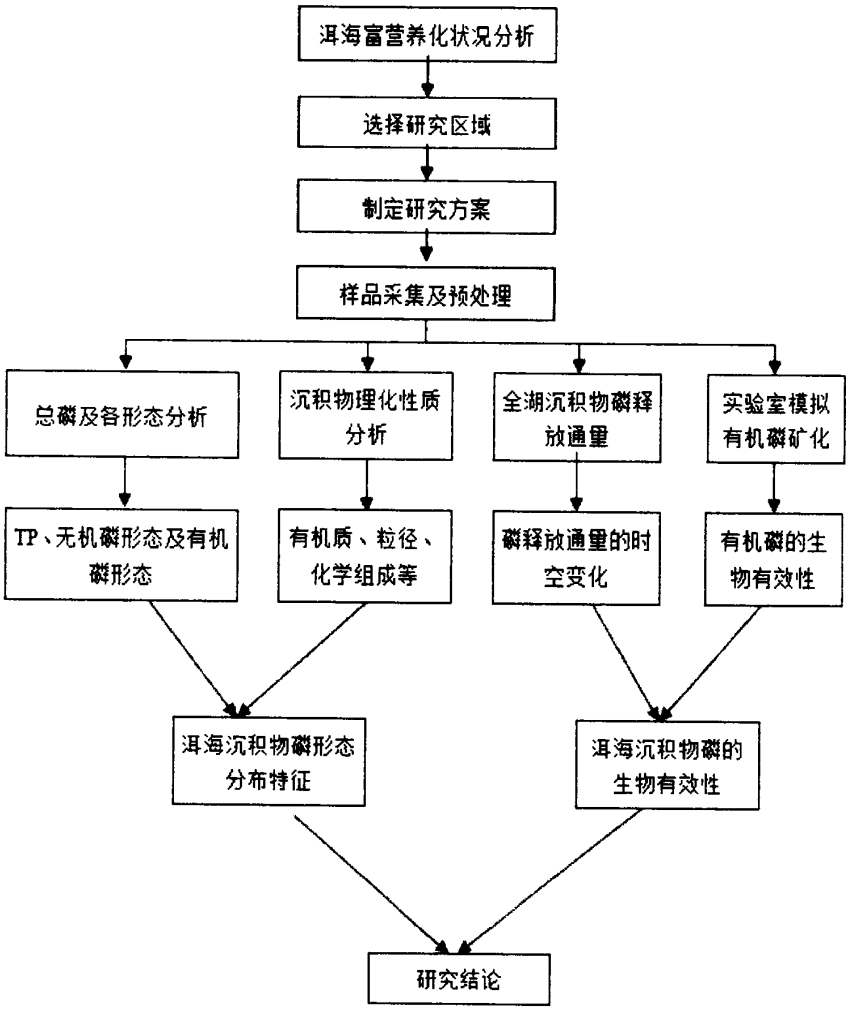


图 1.3 研究思路图

Figure 1.3 research ideas figure

第 2 章　洱海表层沉积物不同粒径组分中磷形态赋存特征

沉积物中磷的释放是影响湖泊上覆水体中磷浓度的重要因素，也是水体富营养化的主要内源，而粒径组成是沉积物非常重要的特征之一，不同粒径的沉积物颗粒具有不同的比表面积和质量，因而具有不同的特征，对磷营养盐在水土界面上交换的影响存在差异[81]。因此，研究沉积物不同粒径组分中磷的赋存形态、含量分布及其对生物地球化学循环，对阐明湖泊中磷的迁移转化过程，以及水体富营养化机理研究、控制和管理有重要的意义。

2.1 材料与方法

2.1.1 沉积物样品的采集

作为国家水专项洱海项目第 5 课题（2008ZX07105-005）的一部分，本研究选择洱海 5 个点位的样品作为研究对象。采样点分布如图 2.1 所示。

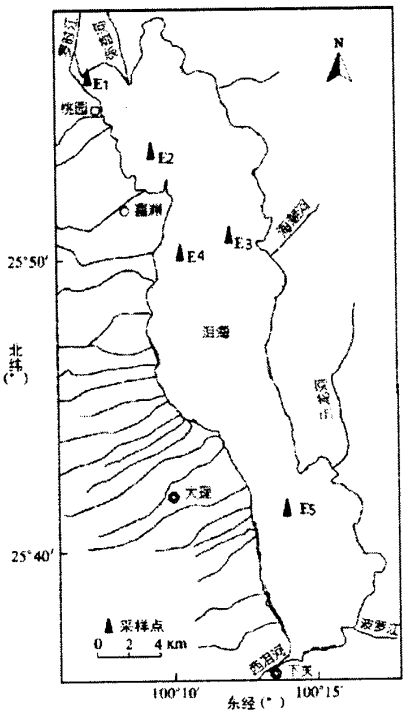


图 2.1 洱海沉积物采样点分布图

Figure 2.1 erhai lake sediment sample point distribution

用彼得森采泥器采集 2010 年 10 月表层 0-10cm 沉积物，装入塑封袋内，碾压空气后密封后，置于恒湿箱中带回实验室用 250 目筛进行粒径分级后冷冻干燥，研磨过筛，备用。

2.1.2 实验方法

洱海沉积物磷形态的研究，分为无机磷形态研究和有机磷形态研究同时进行。

2.1.2.1 无机磷形态

无机磷形态分级采用 Psenner 提出的连续提取法，此方法已被很多国内外的学者采纳[82, 83]。无机磷形态提取步骤见图 2.2。

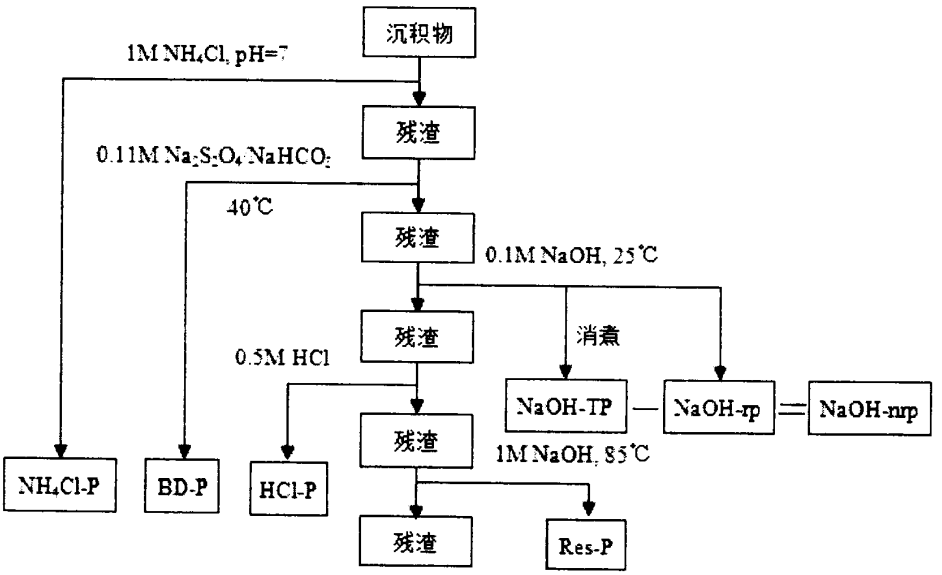


图 2.2 沉积物磷形态分级提取流程图

Figure 2.2 P form sediment classification extraction flow chart

（1）弱吸附态磷（NH_4Cl-P），主要指被沉积物矿物颗粒表面吸附的磷酸盐。NH4Cl-P 的含量虽然很小，但当沉积物环境条件发生变化或受到扰动时，被沉积物弱吸附的活性磷最容易进人水体中[84]，水体中的可溶性活性磷酸盐进人沉积物最初也是弱吸附的形态存在。

（2）铁锰螯合态磷（BD-P），主要是被铁锰氧化物胶膜所包裹的可还原性磷酸盐[85]。BD-P 含量在沉积物中的转化主要是化学键的断裂与合成，受环境因子（Eh）影响较大。

（3）铁铝氧化态磷（NaOH-rp），主要是颗粒物中的铁、铝水合氧化物吸附的磷，及一部分铁铝磷酸盐[86]。这部分磷受 pH 的影响较大，当 pH 较高时，水体中的 OH^-能与磷酸根发生置换或竞争氢氧化物中的吸附位点，而生成更稳定的 $Fe(OH)_3$ 或 $Al(OH)_3$，而导致这部分磷的释放。

（4）NaOH-nrp，主要指 NaOH 提取的有机磷和腐殖酸磷，这部分磷的含量是 NaOH 提取的总磷与活性磷的差值[87]。

（5）钙磷（HCl-P），主要指碳酸盐，磷灰石结合的磷及微量的水解有机磷，是沉积磷中相对稳定的组分，对磷在沉积物中长期埋藏有帮助[88]。在酸性环境中，这部分磷能从沉积物中释放出来。

（6）惰性磷（Res-P），这部分磷是所有磷形态中最为稳定的部分，一般湖泊生态环境的变化，也很难从沉积物中释放出来[89]。

其中 NH_4Cl-P，BD-P，NaOH-rp 三部分磷的总和被称为潜在生物可利用磷[90]，在一定条件下能互相转化。

2.1.2.2 有机磷形态

有机磷形态分级采用改进后的 Ivanoff et al.（1998）[91]方法，增加了每种有机磷组分可酶解磷的测定，以此来准确确定有机磷组分中的生物可利用磷。有机磷形态提取步骤见图 2.3。

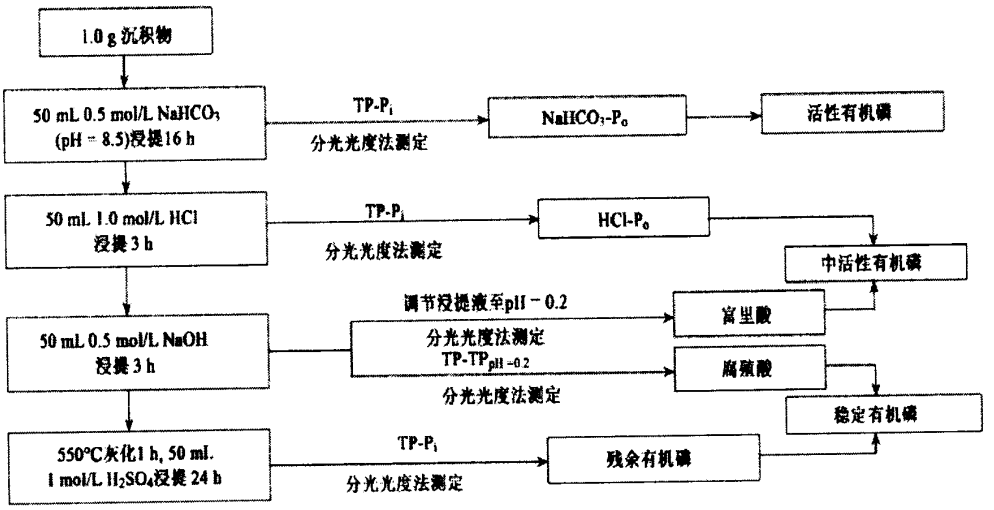


图 2.3　有机磷分级方法

Figure 2.3 organophosphorus classification method

可酶解磷的测定采用外加碱性磷酸酶和磷酸二酯酶的方法[92, 93]。碱性磷酸酶

可以水解易反应的单酯磷，磷酸二酯酶可以水解二酯磷。多种酶混合以下列方法进行：碱性磷酸酶每毫升一个单位活性(相当于在 20mL0.1mol/LTris-HCl，pH 值为 8 的缓冲液中加人 0.1mg 酶)，磷酸二酯酶 0.03 单位活性(20mg 酶置入 20mL0.1mol/LTris-HCl，pH 值 8.8 缓冲液)。所有缓冲液中都加人 1ml2mmol/L 的 $MgCl_2$ 活化剂。在 15mL 的具塞玻璃管中加入连续提取液 4.5ml，再加人 0.25ml0.1mol/L 的叠氮化钠(防止微生物干扰)，然后分别加人 0.25ml 酶的混合物，37℃恒温培养 16h。空白组加人高温灭菌的去离子水，磷钼蓝比色法测定。

2.2 结果与讨论

2.2.1 洱海表层沉积物不同粒径组分无机磷形态分布特征

2.2.1.1 TP 分布特征分布

洱海表层沉积物不同粒径组分无机磷形态分布特征见图 2.4。通过对全湖不同点位表层沉积物不同粒径组分中总磷的测定，发现原样中 TP 含量在 539~1061mg/kg 之间，平均值为 820.72mg/kg；粘粒组分中 TP 含量在 807.28~1130.29mg/kg 之间，平均值为 967.02mg/kg；粉砂粒组分中 TP 含量在 563.03~1091.85mg/kg 之间，平均值为 896.90mg/kg；砂粒组分中 TP 含量在 607.80~1004.99mg/kg 之间，平均值为 839.24mg/kg。

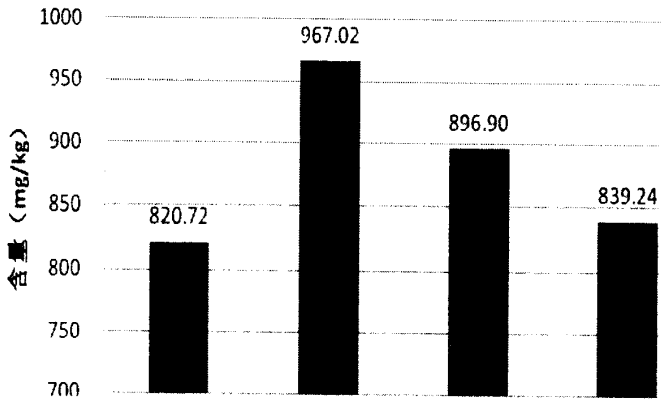


图 2.4 不同粒径组分中 TP 的含量分布图

Figure 2.4 different particle size component of the TP content distribution

从上图可以看出，不同粒径组分中 TP 含量差异明显，呈现出粘粒组分最多，粉砂粒次之，砂粒最少的趋势，与长江中下游湖泊沉积物的情况类似。由于不同粒级颗粒物具有不同的比表面积和质量，因而具有不同的特征，较细的粘粒

和粉砂粒对污染物有较强的吸附能力和再悬浮能力，所以，细颗粒所占比例较高的沉积物，污染程度一般较高。

2.2.1.2 NH_4Cl-P 分布特征

洱海表层沉积物不同粒径组分 NH_4Cl-P 含量分布及所占比例见图 2.5，其在原样中的分布范围为 2.08~4.49mg/kg，平均值为 2.88mg/kg；在粘粒组分中含量分布范围为 1.12~3.21mg/kg，平均值为 1.96mg/kg；在粉砂粒组分中含量分布范围为 0.80~3.21mg/kg，平均值为 2.40mg/kg；在砂粒组分中含量分布范围为 2.41~4.65mg/kg，平均值为 3.27mg/kg。NH_4Cl-P 占总磷的比例在 1%以内。

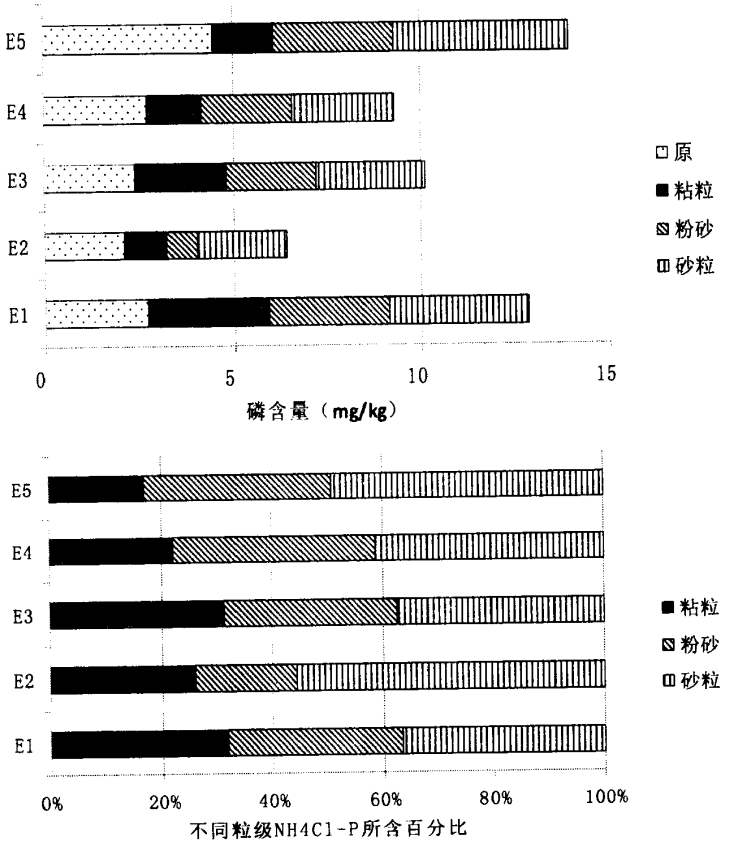


图 2.5 NH_4Cl-P 在不同组分中的含量分布及所占比例

Figure 2.5 NH_4Cl-P in different components of the content and distribution proportion

弱吸附结合态磷含量的高低在一定程度上反应了沉积物的污染程度，从上图可以看出洱海南部湖心平台处 NH_4Cl-P 含量最高；洱海北部河流入湖口和洱海最深处 NH_4Cl-P 在粘粒组分中分布最多，而西部苍山十八溪和南部湖心平台

NH_4Cl-P 在砂粒组分中分布最多。通常，在湖泊沉积物中，随着沉积物碎屑程度的增加，有机质、N、P 的含量会随之上升。但上图结果表明，NH_4Cl-P 含量只在洱海北部的 E1 和水深最深处的 E3 不同粒径沉积物的变化符合这个规律，其他点位粘粒组分反而含量最低。这可能是由于洱海复杂的水流运动所导致的。

弱吸附结合态磷是无机磷分级中最活跃的部分，它随时可以直接被沉水植物和浮游生物等吸收利用。

2.2.1.3 BD-P 分布特征

洱海表层沉积物不同粒径组分 BD-P 含量分布及所占比例见图 2.6。

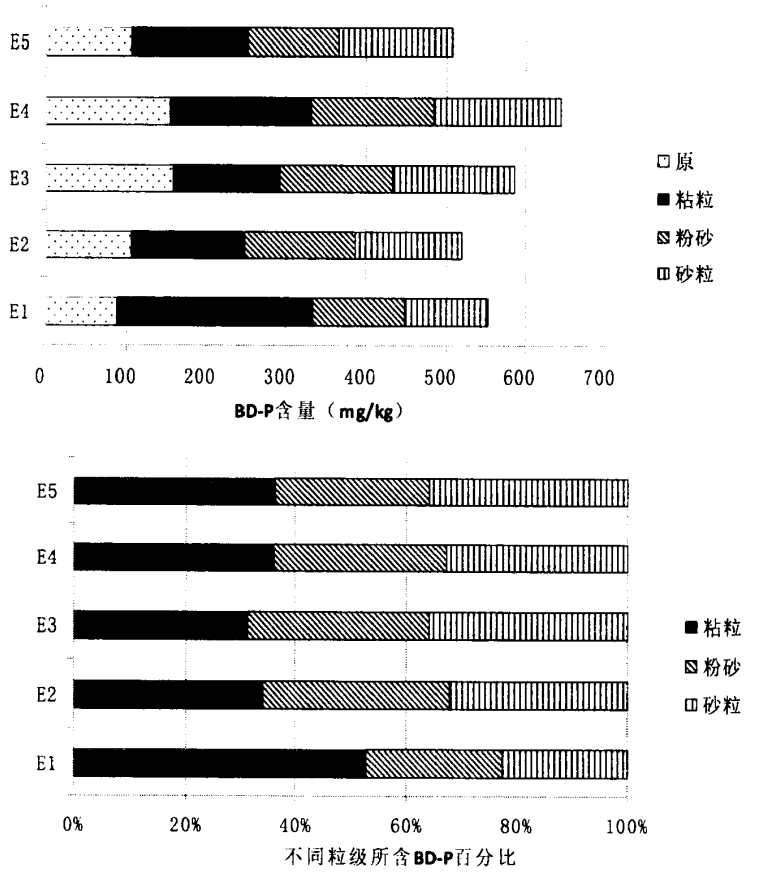


图 2.6 BD-P 在不同组分中的含量分布及所占比例

Figure 2.6 BD-P in the different components of the content and distribution proportion

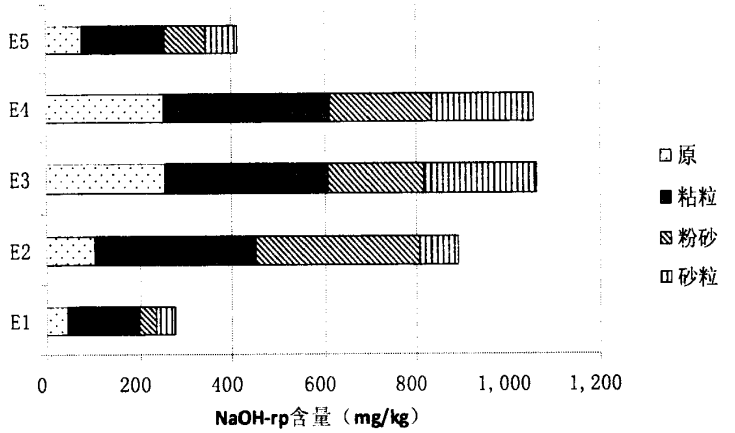
其在原样中的分布范围为 89.7~158.65mg/kg，平均值为 123.09mg/kg；在粘粒组分中含量分布范围为 133.81~243.78mg/kg，平均值为 168.17mg/kg；在粉砂粒组分中含量分布范围为 113.01~153.89mg/kg，平均值为 132.40mg/kg；在砂粒

组分中含量分布范围为 104.21~159.50mg/kg，平均值为 138.34mg/kg。BD-P 占总磷的比例在 14%~17%之间。

沉积物中的铁锰螯合物结合磷是与磷在湖泊环境中迁移转化联系最为密切的磷形态，既是流域土壤向湖泊沉积物迁移的主要形式，也对湖泊中磷的最终沉积起着决定作用。从空间分布上来看，洱海中部和西部铁锰螯合物结合磷含量最高，这是因为该区域沉积物矿物成分（Fe）高，吸附了水体中的大量的磷；洱海北部含量最少。从粒径分布上来看，铁锰螯合物结合磷的分布趋势为粘粒组分＞砂粒组分＞粉砂粒，但是差别不大。

2.2.1.4 NaOH-rp 分布特征

洱海表层沉积物不同粒径组分 NaOH-rp 含量分布及所占比例见图 2.7。其在原样中的分布范围为 42.05~256.41mg/kg，平均值为 146.26mg/kg；在粘粒组分中含量分布范围为 156.37~360.57mg/kg，平均值为 277.73mg/kg；在粉砂粒组分中含量分布范围为 38.08~356.56mg/kg，平均值为 183.12mg/kg；在砂粒组分中含量分布范围为 38.08~244.44mg/kg，平均值为 132.65mg/kg。NaOH-rp 占总磷的比例在 16%~29%之间。



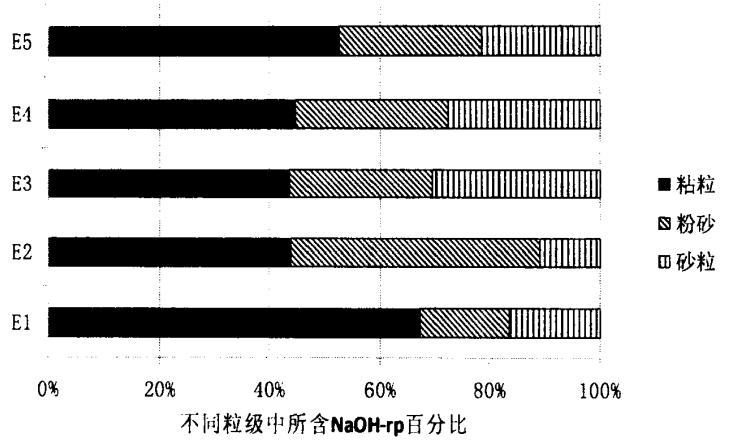


图 2.7　NaOH-rp 在不同组分中的含量分布及所占比例

Figure 2.7 NaOH-rp in different components of the content and distribution proportion

NaOH 提取态无机磷即是铁铝氧化物结合态磷，它的含量高低主要由沉积物中铁、铝、锰等金属矿化物的量决定。从空间分布来看，铁铝氧化物结合态磷在洱海中部地区约是北部地区的 5 倍，约是南部地区的 3 倍，这是由于水流冲击作用使得中部沉积物矿化程度较高，对磷的吸附量更大。从粒径分布来看，铁铝氧化物结合态磷在粘粒组分中含量最高，粉砂粒组分中次之，砂粒组分中最少，说明粒径是影响铁铝氧化物结合态磷分布的重要因素。

2.2.1.5 NaOH-nrp 分布特征

洱海表层沉积物不同粒径组分 NaOH-nrp 含量分布及所占比例见图 2.8。其在原样中的分布范围为 64.11~102.21mg/kg，平均值为 82.14mg/kg；在粘粒组分中含量分布范围为 122.19~220.52mg/kg，平均值为 169.53mg/kg；在粉砂粒组分中含量分布范围为 80.17~146.23mg/kg，平均值为 102.59mg/kg；在砂粒组分中含量分布范围为 88.15~120.23mg/kg，平均值为 100.59mg/kg。NaOH-nrp 占总磷的比例在 11%~17%之间。

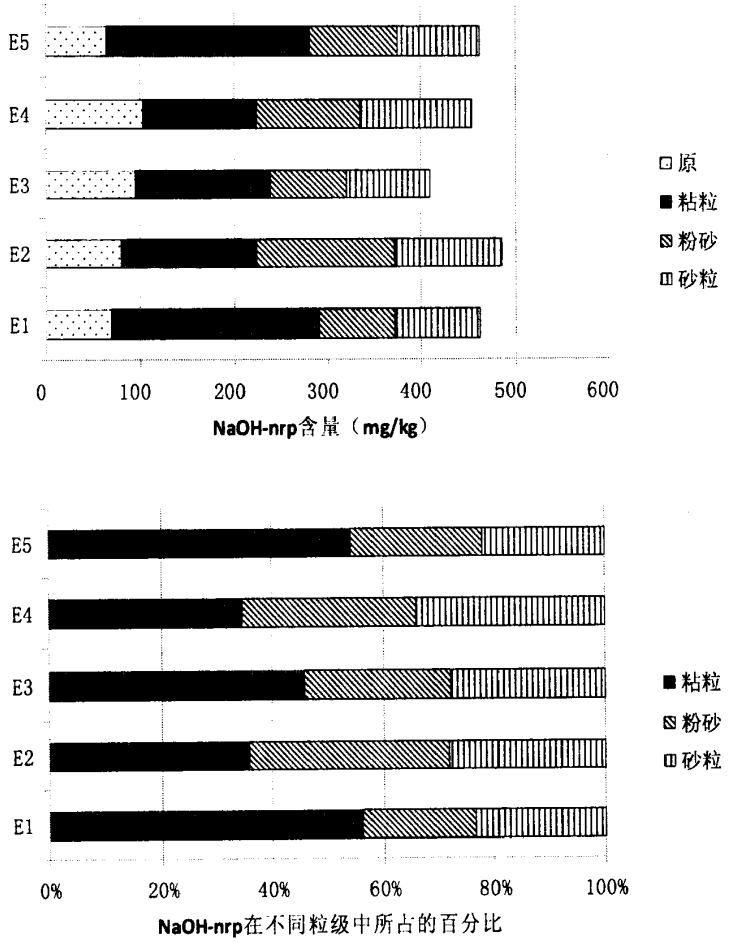


图 2.8　NaOH-nrp 在不同组分中的含量分布及所占比例

Figure 2.8 NaOH-nrp in different components of the content and distribution proportion

NaOH 提取态有机磷提取了大部分有机磷，可以用来粗略表征有机磷的生物可利用量。从空间上来看，NaOH 提取态有机磷在洱海中部略微高于南部和北部；从粒径上来看，NaOH 提取态有机磷在粘粒组分中含量最高，粉砂粒组分中其次，砂粒组分中最少。

2.2.1.6 HCl-P 分布特征

洱海表层沉积物不同粒径组分 HCl -P 含量分布及所占比例见图 2.9。其在原样中的分布范围为 142.15~286.57mg/kg，平均值为 245.63mg/kg；在粘粒组分中含量分布范围为 110.17~232.55mg/kg，平均值为 149.90mg/kg；在粉砂粒组分中含量分布范围为 138.22~312.59mg/kg，平均值为 234.83mg/kg；在砂粒组分中含

量分布范围为 174.35~312.56mg/kg，平均值为 243.66mg/kg。HCl-P 占总磷的比例在 16%~30%之间。

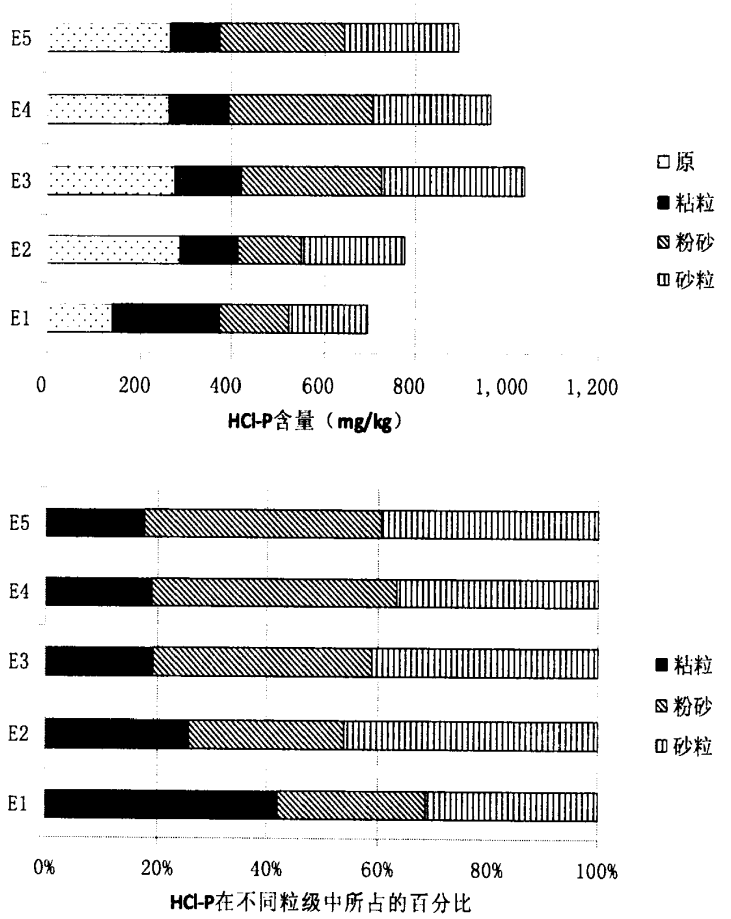


图 2.9　HCl-P 在不同组分中的含量分布及所占比例

Figure 2.9 HCl-P in different components of the content and distribution proportion

HCl 提取态磷主要是沉积物中与自生磷灰石和碳酸钙结合态磷，洱海属于高原石灰质湖泊，沉积物中 $CaCO_3$ 含量较高，沉积物中的 $CaCO_3$ 吸附水体中的磷酸盐，首先是形成无定形的钙-磷酸盐，然后逐渐转化为结晶态，最终形成磷灰石。全湖钙磷分布从空间上来看，北部永安江、罗时江入湖冲积扇最少，其他湖区含量几乎相同。从粒径上来看，洱海不同区域的分布情况差异较大，北部粘粒组分含量最高，而中部和南部粉砂粒组分中含量最高，这或许与洱海复杂的地质地貌有关。

2.2.1.7 Res-P 分布特征

惰性磷含量是洱海沉积物中磷的主要赋存形态，这部分磷在沉积物各形态磷中是最稳定的，而惰性磷中含有很大一部分难溶性有机磷。洱海表层沉积物 Res-P 含量及百分比分布见图 2.10。其在原样中的分布范围为 96.10~220.44mg/kg，平均值为 168.30mg/kg；在粘粒组分中含量分布范围为 148.23~228.54mg/kg，平均值为 181.16mg/kg；在粉砂粒组分中含量分布范围为 96.21~316.53mg/kg，平均值为 209.98mg/kg；在砂粒组分中含量分布范围为 116.23~288.48mg/kg，平均值为 185.95mg/kg。HCl-P 占总磷的比例在 22%左右。

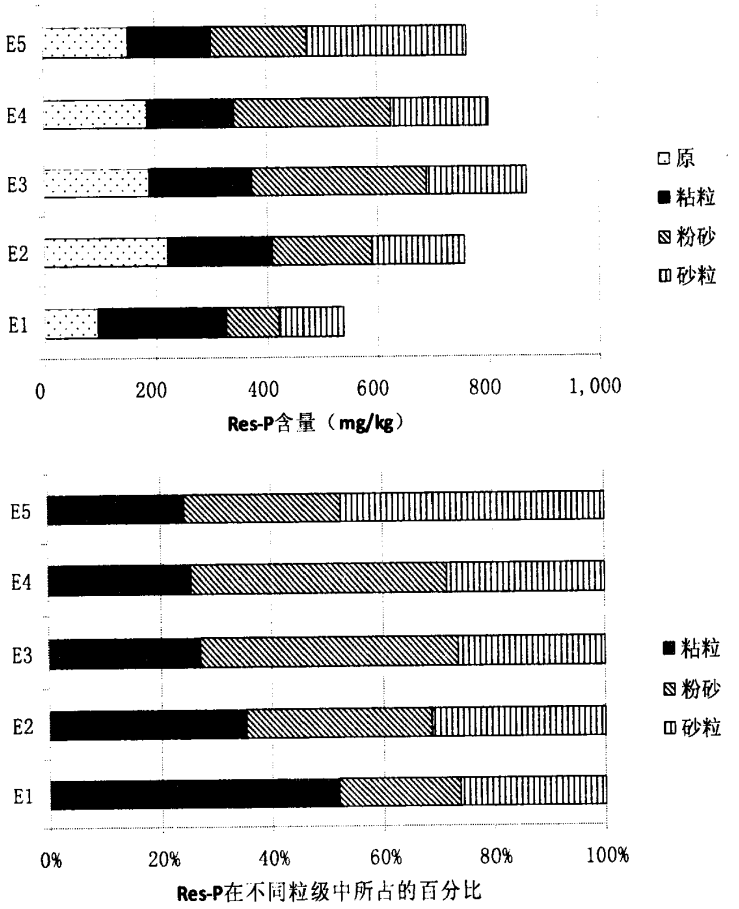


图 2.10　HCl-P 在不同组分中的含量分布及所占比例

Figure 2.10 HCl-P in different components of the content and distribution proportion

惰性磷从空间分布来看，洱海北部含量最少，最高值出现在中部区域，从粒径分布来看，粘粒组分和粉砂粒组分中惰性磷含量最多，砂粒组分中含量较少。

2.2.2 洱海沉积物有机磷形态分布比较

2.2.2.1 活性 P_o 分布特征

洱海表层沉积物不同粒径组分活性 P_o 及可酶解磷含量分布见图 2.11。活性 P_o 是有机磷组分中最活跃的组分，具有极高的生物有效性，其中可被酶解的量占到总量的 80%左右，但是这一部分磷也是有机磷形态中最少的，只占到 8%~10%。

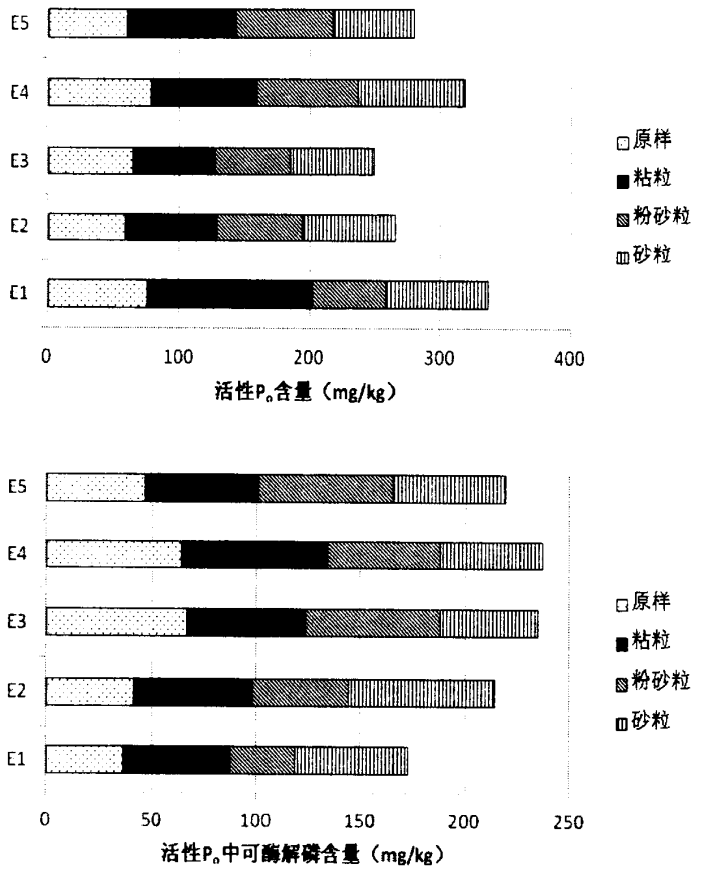


图 2.11 活性 P_o 及其可酶解磷含量

Figure 2.11 activity Po and enzyme phosphate-solubilizing content

原样中的活性 P_o 分布范围为 57.86~77.87mg/kg，平均值为 66.74mg/kg，其中可酶解磷在 36.09~67.04mg/kg 之间，平均为 51.03mg/kg；粘粒组分中的活性 P_o 含量分布范围为 62.76~127.15mg/kg，平均值为 84.87mg/kg，其中可酶解磷在 51.49~69.52mg/kg 之间，平均为 57.70mg/kg；粉砂粒组分中的活性 P_o 含量分布范

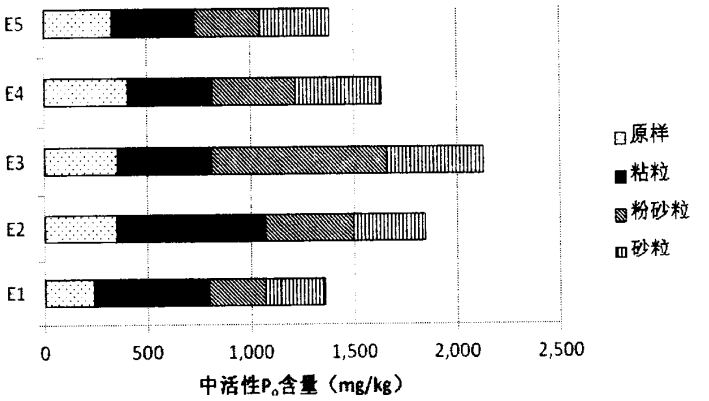
围为 56.67~78.10mg/kg，平均值为 66.53mg/kg 其中可酶解磷在 30.90~64.46mg/kg 之间，平均为 52.05mg/kg；砂粒组分中的活性 P_o 含量分布范围为 64.04~81.83mg/kg，平均值为 71.32mg/kg，其中可酶解磷在 46.37~69.57mg/kg，平均为 54.62mg/kg。

从空间分布来看，洱海北部和西部活性 P_o 含量高于其他区域，可酶解磷在洱海中部和西部的含量最高；从粒径分布来看，活性 P_o 含量在粘粒中含量最多，其次是砂粒组分，粉砂粒中最少，可酶解磷与活性 P_o 含量分布保持一致。

2.2.2.2 中活性 P_o 分布特征

洱海表层沉积物不同粒径组分中活性 P_o 及可酶解磷含量分布见图 2.12。中活性 P_o 是有机磷组分中较活跃的组分，具有一定的生物有效性，其中可被酶解的量占到总量的 60%左右，这一部分磷也是有机磷形态中最多的，占到 51%左右。原样中的中活性 P_o 分布范围为 237.62~405.27mg/kg，平均值为 336.31mg/kg，其中可酶解磷在 165.90~271.89mg/kg 之间，平均为 216.70mg/kg；粘粒组分中的中活性 P_o 含量分布范围为 397.36~718.98mg/kg，平均值为 507.86mg/kg，其中可酶解磷在 210.87~362.49mg/kg 之间，平均为 292.15mg/kg；粉砂粒组分中的中活性 P_o 含量分布范围为 270.56~844.39mg/kg，平均值为 450.76mg/kg 其中可酶解磷在 142.48~293.34mg/kg 之间，平均为 219.26mg/kg；砂粒组分中的中活性 P_o 含量分布范围为 289.44~471.30mg/kg，平均值为 373.79mg/kg，其中可酶解磷在 162.06~281.23mg/kg，平均为 228.04mg/kg。

从空间分布来看，中活性 P_o 及其可酶解磷含量都是中部最高，北部最低；从粒径分布来看，中活性 P_o 及其可酶解磷含量在粘粒组分中最高，粉砂粒组分中次之，砂粒组分最少。



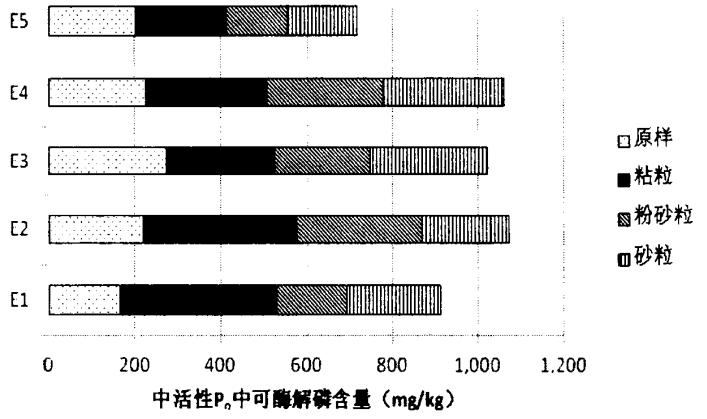


图 2.12 中活性 P_o 及其可酶解磷含量

figure 2.12 mid-activity Po and enzyme phosphate-solubilizing content

2.2.2.3 非活性 P_o 分布特征

洱海表层沉积物不同粒径组分非活性 P_o 及可酶解磷含量分布见图 2.13。非活性 P_o 是有机磷组分中最不活跃的组分，生物有效性很低，其中可被酶解的量占到总量的 30%左右，这一部分磷占到有机磷总量的 40%左右。原样中的中非活性 P_o 分布范围为 134.71~354.59mg/kg，平均值为 280.26mg/kg，其中可酶解磷在 44.74~112.04mg/kg 之间，平均为 73.97mg/kg；粘粒组分中的非活性 P_o 含量分布范围为 233.91~688.25mg/kg，平均值为 459.36mg/kg，其中可酶解磷在 87.18~254.69mg/kg 之间，平均为 171.08mg/kg；粉砂粒组分中的非中活性 P_o 含量分布范围为 201.86~457.87mg/kg，平均值为 318.21mg/kg 其中可酶解磷在 46.31~213.52mg/kg 之间，平均为 122.21mg/kg；砂粒组分中的中活性 P_o 含量分布范围为 172.31~335.07mg/kg，平均值为 273.63mg/kg，其中可酶解磷在 17.73~167.52mg/kg，平均为 81.18mg/kg。

从空间分布来看，非活性 P_o 及其可酶解磷含量都是以中部地区最高，北部地区最低；从粒径分布来看，非活性 P_o 及其可酶解磷含量随着粒径的增大而降低，粘粒组分中含量最高，砂粒组分中含量最低。

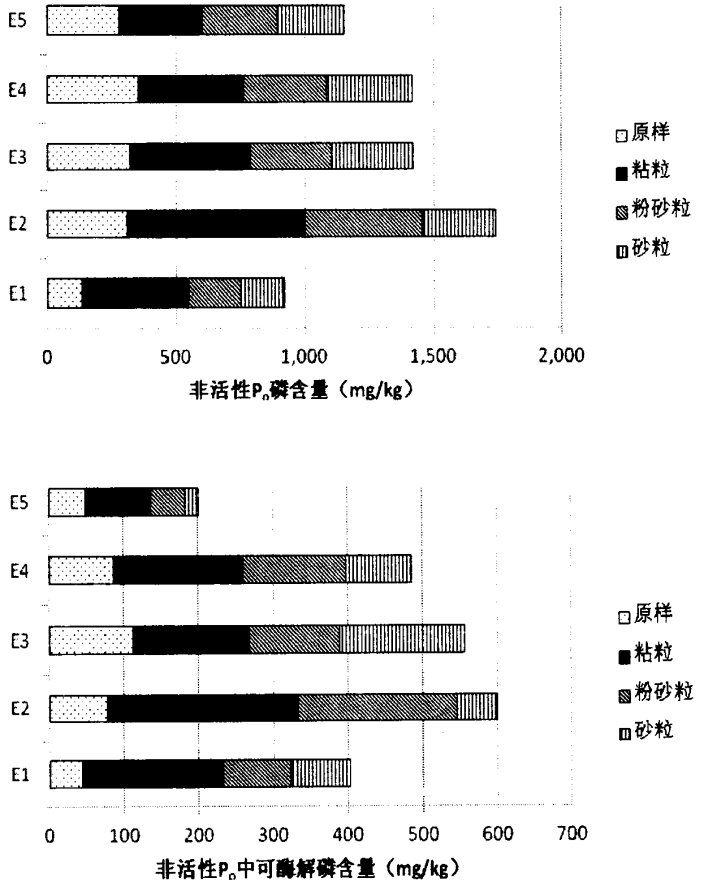


图 2.13 非活性 P_o 及其可酶解磷含量

Figure 2.13 the non-activity Po and enzyme phosphate-solubilizing content

2.3 小结

（1）2010 年 10 月采集的洱海表层沉积物 TP 含量随着粒径的增大而降低，粘粒组分中含量最高。除了 NH_4Cl-P 在砂粒组分中含量最高之外，其他无机磷分级组分磷都是在粘粒组分中含量最高，但是 NH_4Cl-P 只占到总磷的不到 1%，所以粒径对无机磷的赋存特征具有明显的影响。

（2）洱海表层沉积物中有机磷（活性 P_o、中活性 P_o、非活性 P_o）及其可酶解磷都是在粘粒组分中最高，粉砂粒组分中次之，砂粒组分中最低。活性磷只占总有机磷的 8~10%，活性磷的 80%都是可酶解磷；中活性磷是有机磷形态中最多的组分，占到了 51%，中活性磷的 60%是可酶解磷；非活性磷也是洱海表

层沉积物中有机磷形态中比重较大的部分，占到有机磷总量的 40%，其中 30%左右为可酶解磷。

第 3 章　洱海沉积物有机磷矿化特征

有机磷是洱海表层沉积物中磷的重要形态，有机磷在矿化过程中会逐步释放到上覆水体中，从而造成湖泊富营养化[94]。因此有必要研究沉积物中有机磷在矿化过程中的变化特征，这对于我们了解掌握沉积物中有机磷对湖泊富营养化的作用机制，提出应对措施具有重大意义。

3.1 材料与方法

3.1.1 样品采集

根据中国环境科学研究院的调查数据，选取洱海全湖中磷含量最高的 A 点和磷含量最低的 B 点，用彼得森采泥器采集 2011 年 3 月份 0~10cm 表层沉积物，所有沉积物样品现场装入塑封袋置于恒温箱内，带回实验室冷冻干燥，研磨过筛，备用。采样点如图 3.1 所示。A 点位于沙坪湾洱海北部入湖口，此处沉积物中有机质含量丰富而磷含量较低；B 点位于海舌的喜州湾附近，磷含量高而有机质少。

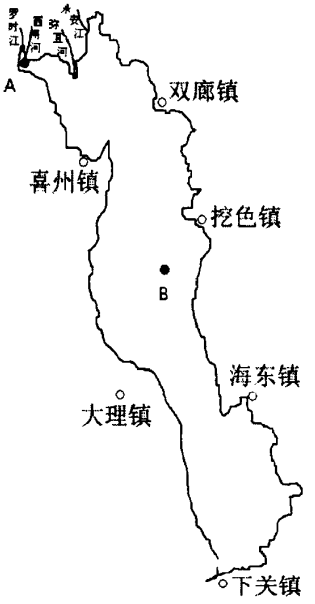


图 3.1 有机磷矿化研究采样图

Figure 3.1 organic phosphate research sample figure

3.1.2 实验方法

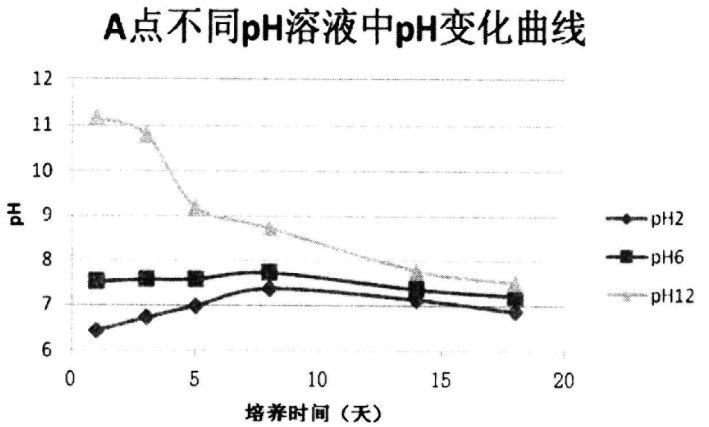
取洱海 3 月份 21#点和 93#点沉积物样品，碾碎后，每份取 25g，按水/土比 10:1 加入 pH 为 2、6、12 的酸碱溶液、葡萄糖溶液（0mg/L、50mg/L、100mg/L、200mg/L），置于具塞三角瓶进行厌氧条件下培养（充氮气，封口膜密封，培养箱内 25°C 静置避光培养）。分别在培养后第 1 天、3 天、6 天、10 天、14 天、17 天取样。用水质分析仪测上覆水中的 pH 和 Eh；钼锑抗比色法测上覆水体中的溶解性总磷和可溶性磷酸盐；氯仿熏蒸法测培养前后沉积物中微生物磷[95-97]；酶解方法测水体中的可酶解磷[98]。

3.2 结果与讨论

3.2.1 培养过程中 pH 的变化

1）培养过程中不同 pH 溶液 pH 的变化

添加不同 pH 溶液的沉积物培养过程中 pH 变化如图 3.2 所示。从图中可以看出 A 点三种不同 pH 溶液中的 pH 经过逐步增大或者减小，最终稳定在 7 左右。其中 pH=2 的溶液中呈现出先迅速增加后逐渐稳定的过程，而且在加入溶液后的第二天溶液 pH 就到达 6.43，这是因为洱海属于石灰质湖泊，对酸性溶液反应敏感。pH=6 的溶液在与沉积物混合在一起之后，很快 pH 变为 7.52，并且一直在 7 到 8 之间稳定。加入 pH=12 溶液的沉积物变化比较缓慢，随着时间的增加，pH 逐渐降低，最终稳定在 7.5。



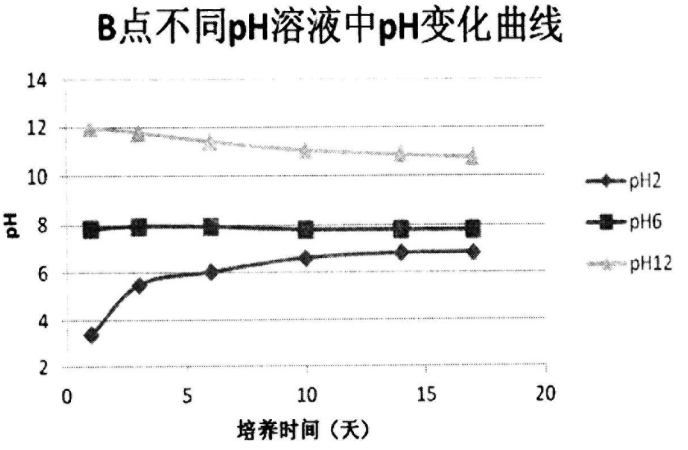


图 3.2　不同 pH 溶液中 pH 变化曲线图

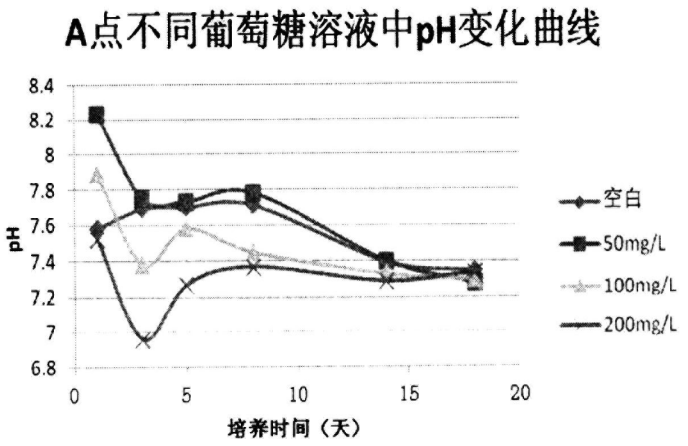
Figure 3.2 different pH solution pH change curve

与 A 点 pH 大幅变化不同，B 点不同 pH 溶液中的 pH 变化相对平缓。添加 pH2 溶液的沉积物中 pH 经过前期迅速升高后，缓慢上升逐渐稳定在 7.8；添加 pH6 溶液的沉积物中 pH 一直稳定在 7.8~7.9 之间；添加 pH12 溶液的沉积物中 pH 变化缓慢下降，因为培养时间的原因，pH 还没有最终稳定，但是通过下降趋势来看，pH 应该稳定在 8.0 左右。

从 A、B 两个点添加不同 pH 溶液的沉积物 pH 变化规律来看，不同 pH 溶液对沉积物 pH 变化的影响明显不同，沉积物对酸性溶液的缓冲能力最强，而且经过 18 天的时间，pH 基本稳定在 7~8 之间。

2）培养过程中不同葡萄糖溶液 pH 的变化

添加不同葡萄糖溶液的沉积物培养过程中 pH 变化如图 3.3 所示。



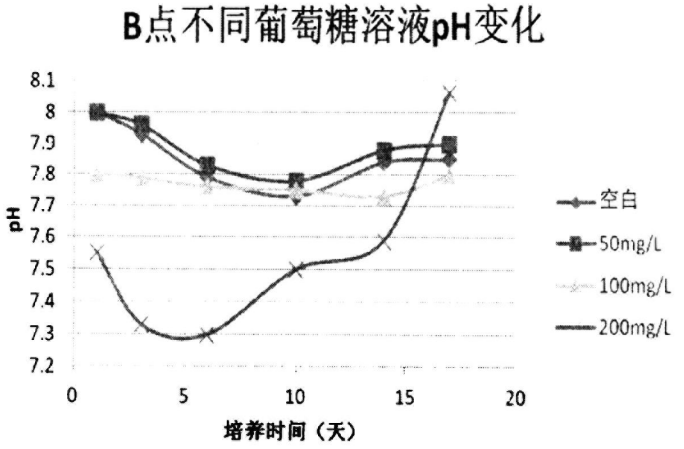


图 3.3 不同葡萄糖溶液中 pH 变化曲线图

Figure 3.3 different glucose solution pH change in the graph

与不同 pH 溶液中的 pH 变化相比，添加不同量葡萄糖溶液的沉积物中 pH 变化比较复杂。A 点在培养期间，没有添加葡萄糖的空白样品中 pH 呈现出先缓慢上升后缓慢下降最终趋于平衡的过程，变化范围在 7.5±0.2 之间。添加葡萄糖的样品变化呈现出先急剧下降然后小幅上升，最后稳定在 7.3 左右，并且随着添加葡萄糖质量的增加，pH 呈现出更大的变化幅度。

B 点在培养过程中不同样品之间都经历了先下降后上升的变化趋势。其中葡萄糖含量为 50mg/L 的沉积物比空白组 pH 要稍微高一点，100mg/L 和 200mg/L 组比空白组低。而且除了 200mg/L 组外，其他组 pH 都变化范围都不大，比较稳定。这可能是高有机质在分解过程中影响了沉积物中的 pH。

3.2.2 培养过程中 Eh 的变化

1）培养过程中不同 pH 溶液中 Eh 的变化

添加不同 pH 溶液的沉积物培养过程中 Eh 变化如图 3.4 所示。

沉积物氧化还原电位的高低，取决于沉积物溶液中氧化态和还原态物质的相对浓度，一般采用铂电极和饱和甘汞电极电位差法进行测定。影响沉积物氧化还原电位的主要因素有：（1）沉积物通气性。（2）沉积物水分状况。（3）微生物的生理代谢作用。（4）沉积物中易分解的有机质含量[99]。

A 点不同 pH 溶液中 Eh 的变化都是降低然后趋于稳定，下降的速度是前期快后期慢，而且随着 pH 的升高，Eh 值变的越小。说明在厌氧和避光的培养条

件下，沉积物会呈现还原性，这与洱海比长江中下游湖泊水深的特点相符。

B 点不同 pH 溶液中 Eh 变化与 A 点有三处不同点。一是在培养初期有一个短暂的上升过程，上升范围在 15~30mv 不等；二是培养中期有一个小幅度的上升，范围在 5~20mv 之间；三是后期稳定的数值范围在-45~-70mv 之间，明显大于 A 点-160~-200mv 的范围。造成这种现象的原因，主要是与 A、B 两点之间有机质含量的不同有关，A 点有机质含量高于 B 点，所以 A 点大量的有机质在分解过程中消耗大量的溶解氧，使得氧化还原电位迅速降低。

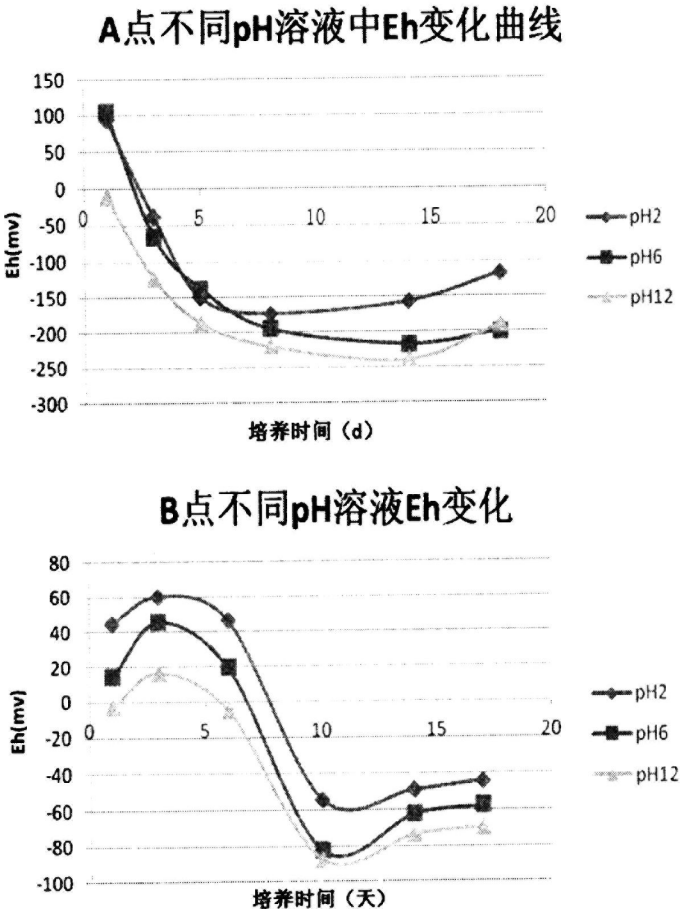


图 3.4 不同 pH 溶液中 Eh 变化曲线

Figure 3.4 different pH solution curve of Eh

2）培养过程中不同葡萄糖溶液中 Eh 的变化

添加不同浓度葡萄糖溶液的沉积物培养过程中 Eh 变化如图 3.5 所示。

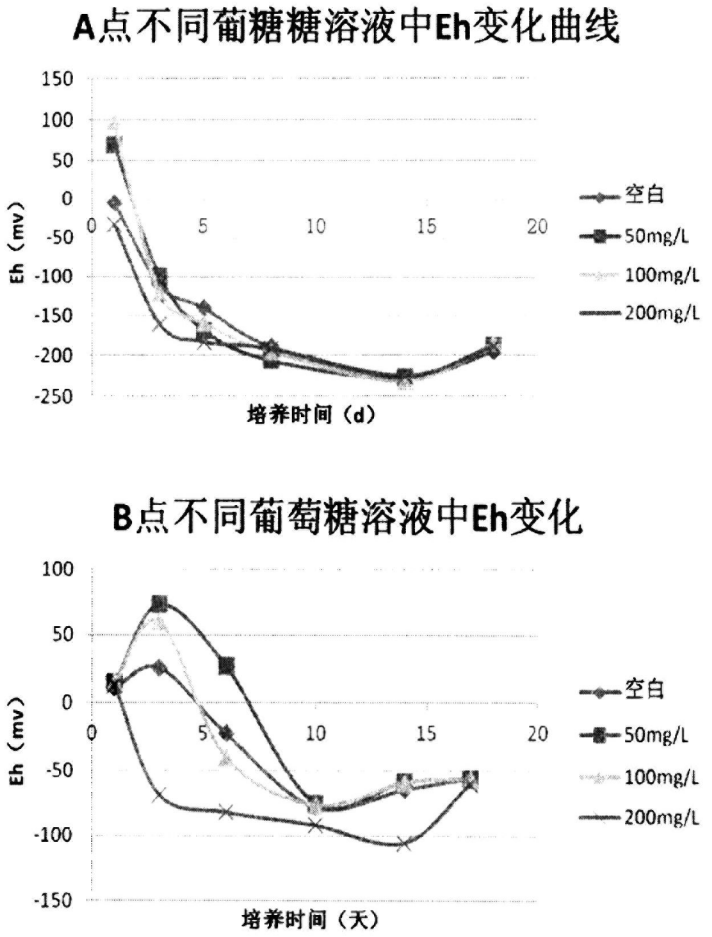


图 3.5 不同葡萄糖溶液中 Eh 变化曲线

Figure 3.5 different Eh curve in glucose solution

因为 A 点沉积物中有机质含量很高，添加不同浓度葡萄糖溶液的沉积物中 Eh 的区别不大，变化趋势也相同，都是快速下降然后趋于稳定。与 A 点沉积物高有机质含量不同，B 点有机质含量较低，因此添加不同浓度葡萄糖溶液后，Eh 发生了不同的变化，低浓度的葡萄糖溶液对沉积物 Eh 的影响不明显，但是高浓度的（200mg/L）葡萄糖溶液能够加速 Eh 的下降速度。通过对 A、B 两点的对比发现，沉积物中的有机质含量影响着 Eh 的变化，高有机质会促进 Eh 下降，使沉积物从氧化性向还原性转变。

3.2.3 培养过程中 SRP 的变化

1）培养过程中不同 pH 溶液 SRP 的变化

添加不同 pH 溶液的沉积物培养过程中 SRP 变化如图 3.6 所示。

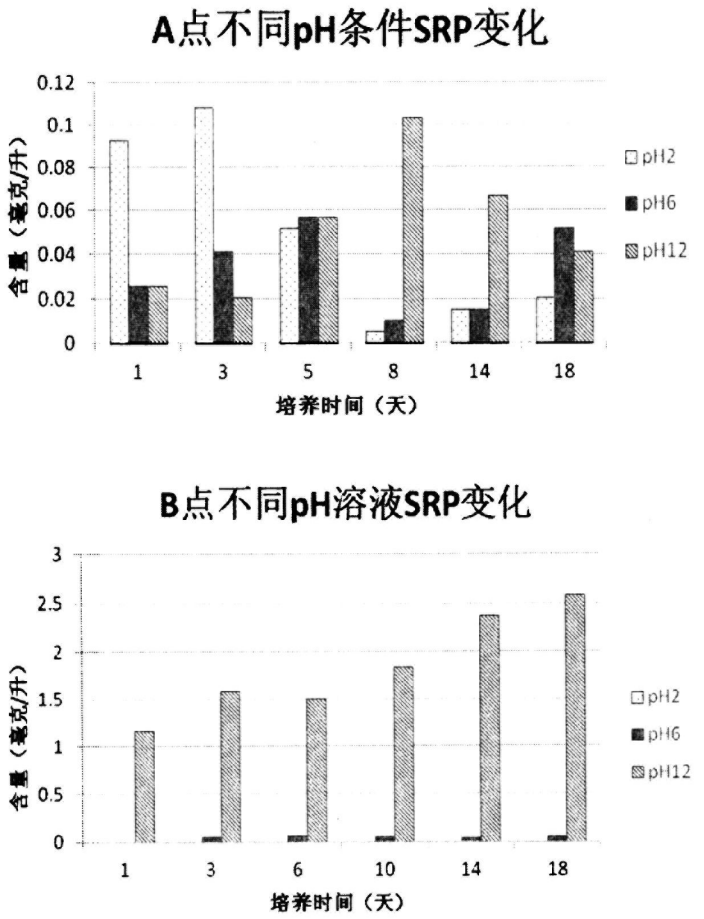


图 3.6 不同 pH 溶液中 SRP 变化

Figure 3.6 SRP changes in different pH solution

对 A、B 两点的可溶性磷酸盐变化进行对比，我们发现只有 B 点符合一般性规律，即随着 pH 的升高，磷的释放量增大；而 A 点 SRP 变化不规律。由此我们认为，pH 对可溶性磷酸盐的释放量的影响只在有机质含量较低时才明显，当有机质含量较高时，pH 对可溶性磷酸盐的释放影响不明显。

2）培养过程中不同葡萄糖溶液 SRP 的变化

添加不同浓度葡萄糖溶液的沉积物培养过程中 SRP 变化如图 3.7 所示。

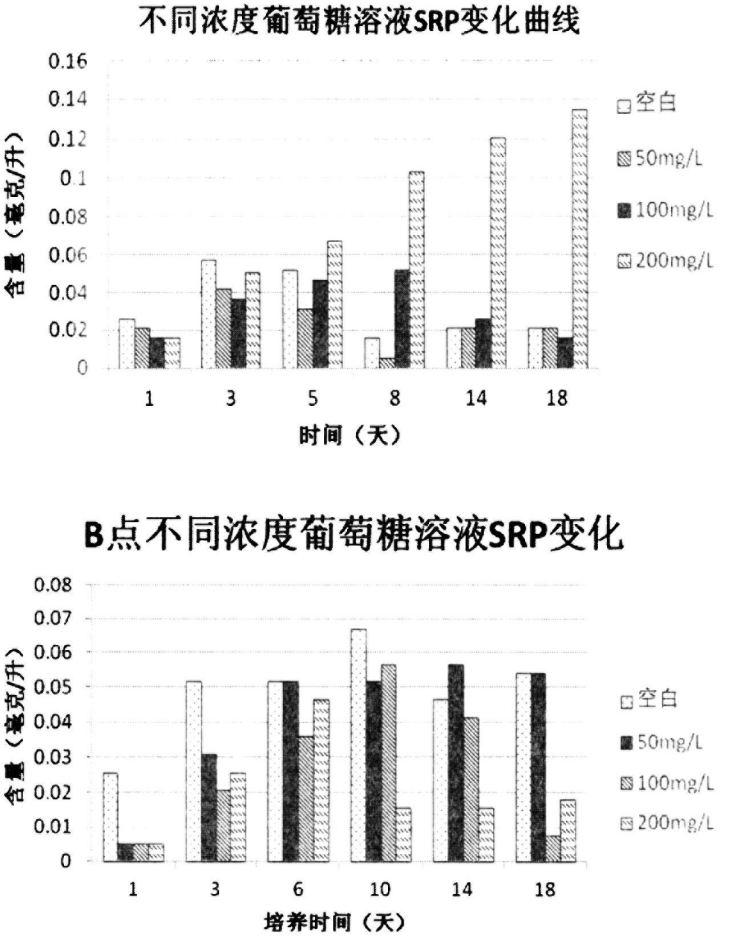


图 3.7 不同浓度葡萄糖溶液中 SRP 变化

Figure 3.7 SRP changes in different concentration of glucose solution

通过对 A、B 两点 SRP 不同的变化发现，A 点 SRP 的释放量随着添加葡萄糖浓度的增加而增大，而 B 点 SRP 的释放量与葡萄糖浓度关系不明显，但总的趋势是 SRP 释放量随着添加葡萄糖浓度的增加而减小。

由此，我们得出结论：A 点沉积物中 SRP 释放量与有机质关系明显，高有机质含量能够促进 SRP 的释放；B 点沉积物中 SRP 释放量与 pH 关系明显，高 pH 值能够促进 SRP 的释放。

3.2.4 培养过程中 DOP 的变化

1）培养过程中不同 pH 溶液 DOP 的变化

添加不同 pH 溶液的沉积物培养过程中 DOP 变化如图 3.8 所示。

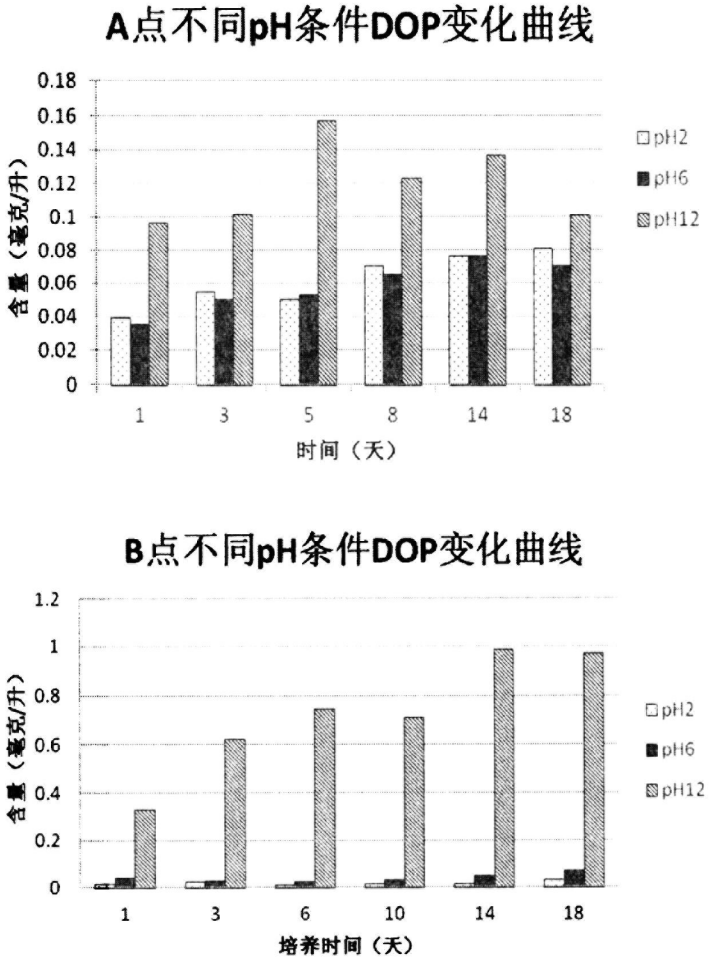


图 3.8 不同 pH 溶液中 DOP 变化

Figure 3.8 DOP changes in different pH solution

对 A、B 两点不同 pH 溶液中 DOP 的变化进行比较，我们发现，DOP 释放量随着培养时间的增加而增大，B 点的释放量明显大于 A 点，而且 B 点对于 pH 变化的响应比 A 点明显，B 点 DOP 在 pH12 溶液的释放量是 pH6 中的 20 倍左右，是 pH2 中的 60 倍左右。A 点 DOP 在 pH12 溶液的释放量是 pH6 中的 1.5 倍左右，在 pH2 溶液中的释放量与 pH6 溶液中的释放量大致相同。

2）培养过程中不同葡萄糖溶液 DOP 的变化

添加不同含量葡萄糖溶液的沉积物培养过程中 DOP 变化如图 3.9 所示。

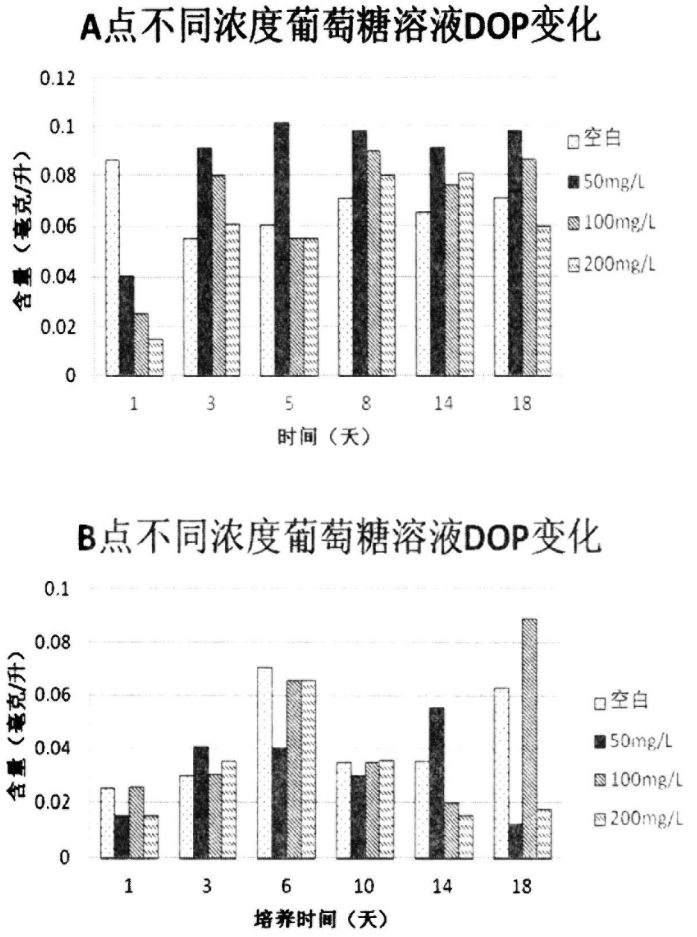


图 3.9 不同葡萄糖溶液中 DOP 变化

Figure 3.9 DOP change in different glucose solution

通过对 A、B 两点添加不同浓度葡萄糖溶液的沉积物 DOP 释放量的变化进行比较可知，A 点 DOP 的释放量与添加葡萄糖的浓度成反比，即添加的葡萄糖含量越高，DOP 释放量越少；与 A 点不同，B 点 DOP 的释放量与葡萄糖含量没有明显的关系，这应该是因为 B 点沉积物中本底有机质含量不如 A 点高，加入少量的葡萄糖溶液后对有机质矿化过程中有机磷的释放没有起到明显的促进作用。

3.2.5 培养过程中可酶解磷的变化

1）培养过程中不同 pH 溶液中可酶解磷含量的变化

添加不同 pH 溶液的沉积物培养过程中可酶解磷含量的变化如图 3.10 所示。

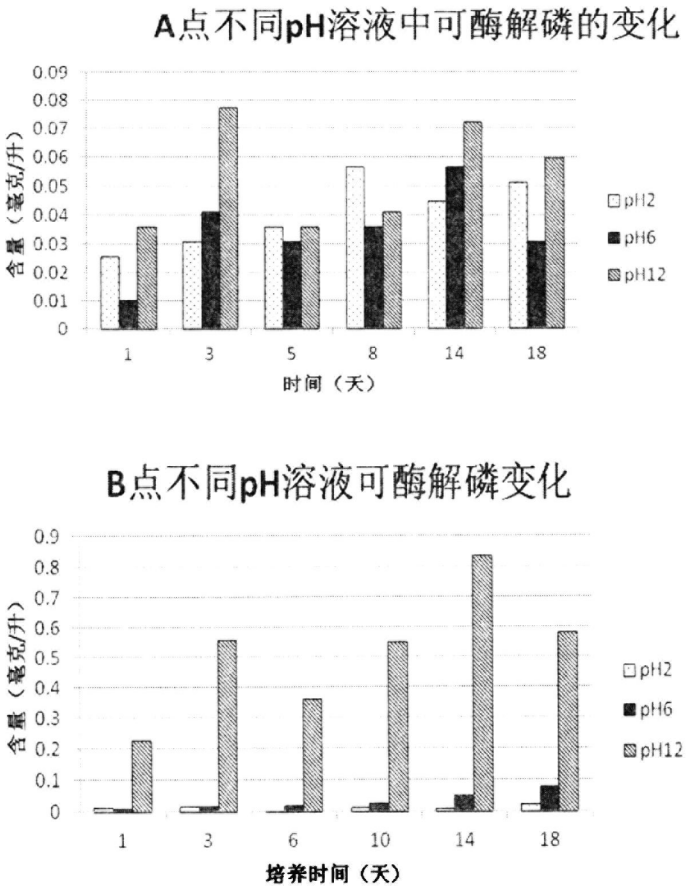


图 3.10 不同 pH 溶液中可酶解磷变化

Figure 3.10 changes of enzyme phosphate-solubilizing in different pH solution

水体中可酶解磷含量可用来表征水体中有机磷的生物有效性，可酶解磷含量的高低直接影响着湖泊富营养化水平。通过对 A、B 两点可酶解磷的释放量比较可知，A 点不同 pH 溶液中可酶解磷在不同 pH 溶液中的释放量差别不明显，但总的趋势是随着培养时间的增加，释放量也随之增加。B 点沉积物在不同 pH 溶液中可酶解磷的释放量呈现明显的差异性，pH12 的溶液中释放量最高，pH2 的溶液中释放量最低，同样的，随着培养时间的增加，可酶解磷的含量也逐渐升高。

2）培养过程中不同葡萄糖溶液中可酶解磷含量的变化

添加不同浓度葡萄糖溶液的沉积物培养过程中可酶解磷含量的变化如图 3.11 所示。

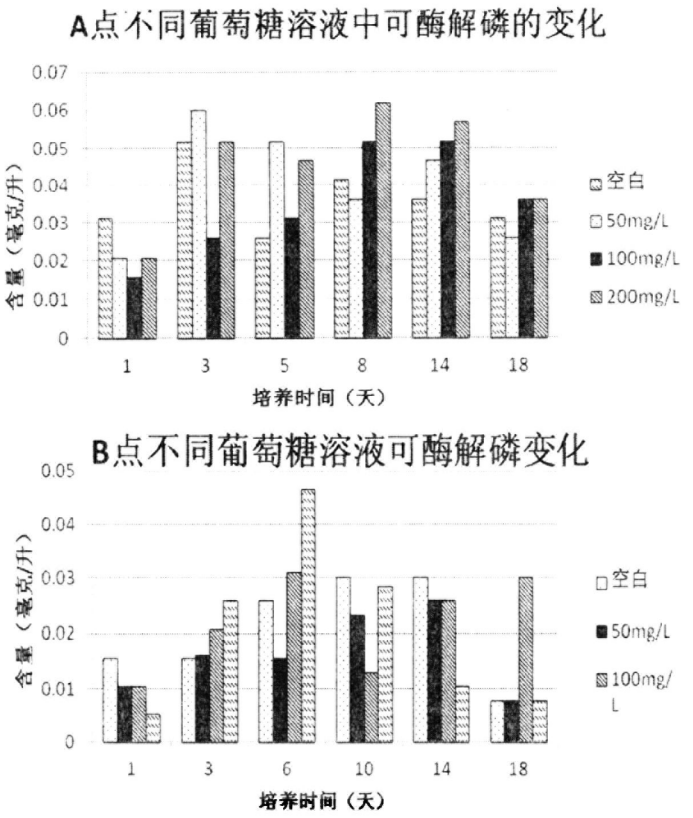


图 3.11 不同浓度葡萄糖溶液中可酶解磷的变化

Figure 3.11 change of the phosphate-solubilizing enzymes in different concentration of glucose solution

通过对 A、B 两个点沉积物在加入不同浓度葡萄糖溶液后释放的可酶解磷含量的比较，我们发现，A 点在培养时间内空白组和 50mg/L 的葡萄糖溶液中可酶解磷释放量在第三天达到最大值，然后逐渐减小，而 100mg/L 和 200mg/L 的葡萄糖溶液中可酶解磷的释放量是随着时间的增加而增加，在第 14 天时达到最大值。因此我们认为，在 A 点添加 100mg/L 和 200mg/L 的葡萄糖溶液能够明显促进沉积物中可酶解磷的释放量。B 点添加不同浓度葡萄糖溶液的沉积物释放的可酶解磷在第 6 天左右达到最大值，而且添加 200mg/L 葡萄糖的样品中的释放量最高，我们认为高有机质能够促进沉积物中可酶解磷的释放。

3.2.6 培养过程中 DOP 中可酶解磷的比重变化

1）培养过程中不同 pH 溶液 DOP 中可酶解磷的比重变化（可酶解磷/DOP×100%）

添加不同 pH 溶液的沉积物培养过程中 DOP 中可酶解磷的比重变化如图 3.12 所示。

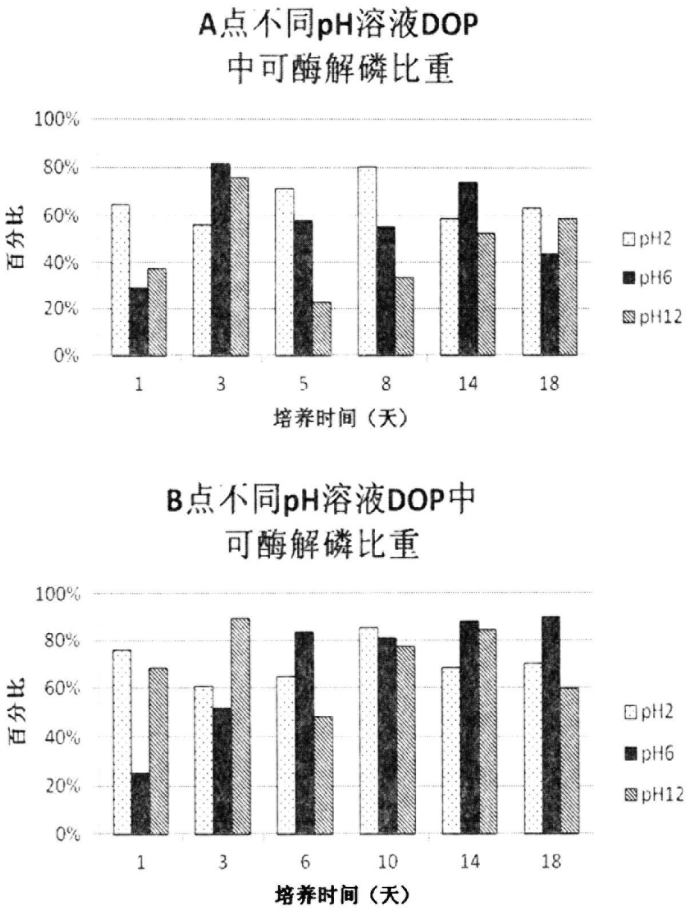


图 3.12 不同 pH 溶液中 DOP 中可酶解磷的比重变化

Figure 3.12 change of enzyme DOP phosphate-solubilizing proportion in different pH solution

对 A、B 两点在不同 pH 溶液中可酶解磷/DOP 的变化进行比较。我们发现 A 点可酶解磷/DOP 的比值在 pH2 的溶液中最高，平均为 66%，而 pH6 和 pH12 的溶液中在第三天达到一个最高值，在全部培养过程中，pH6 和 pH12 溶液中可酶解磷/DOP 的平均值分别是 57%和 47%。B 点中 pH2 溶液中可酶解磷的比重起伏不大，pH6 溶液中可酶解磷的比重是一个稳定上升的趋势，从开始的 25%一直上升到后来的 90%，pH12 溶液中可酶解磷的比重在 60%~84%之间。三种不同 pH 溶液中可酶解磷的比重都在 70%。

2）培养过程中不同葡萄糖溶液 DOP 中可酶解磷的比重变化（可酶解磷

/DOP×100%）

添加不同浓度葡萄糖溶液的沉积物培养过程中 DOP 可酶解磷的比重变化如图 3.13 所示。

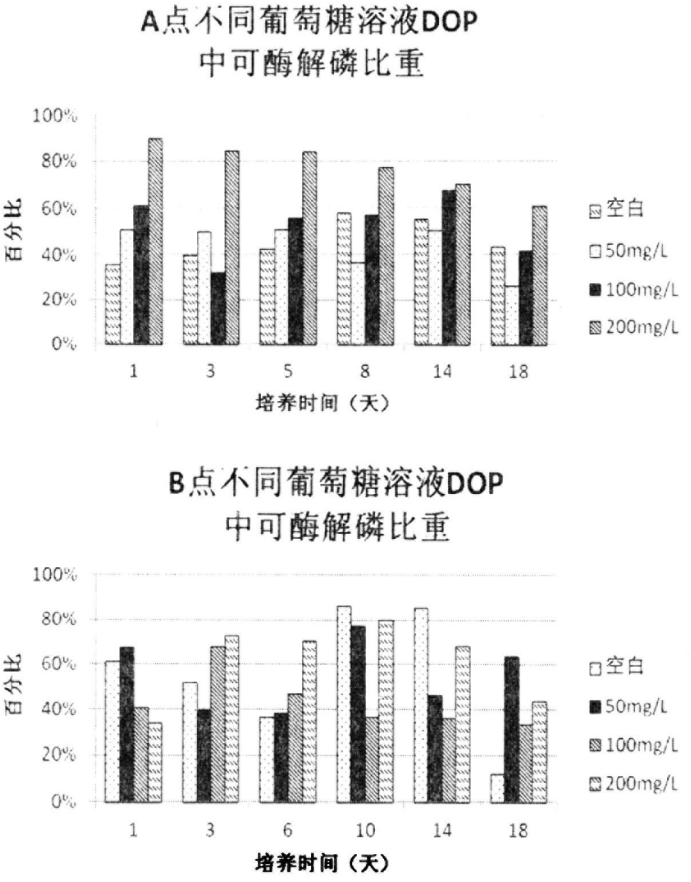


图 3.13 不同葡萄糖溶液中 DOP 中可酶解磷比重

Figure 3.13 enzyme phosphate-solubilizing proportion of DOP in different glucose solution

A 点空白组沉积物释放的 DOP 中可酶解磷的比重变化是经历了一个缓慢上升，到达一个峰值后，又有所回落，平均比重为 46%，添加 50mg/L 葡萄糖溶液的样品与空白组差别不大，而添加 100mg/L 和 200mg/L 葡萄糖溶液的样品与空白组相比，200mg/L 葡萄糖溶液组明显比值更大，也即说明在外加葡萄糖浓度达到一定水平之后，沉积物释放的 DOP 中可酶解磷所占的比重会随之增加。

B 点沉积物释放的 DOP 中可酶解磷的比重在不同浓度葡萄糖溶液中的差别主要是在 200mg/L 组中比重略大于其他组，不过各组变化比较混乱，没有明显的规律可循。

3.2.7 培养过程中微生物磷的变化

沉积物中微生物既是沉积物有机质转化的执行者，也是水生植物、浮游植物营养元素的活性库[100]。沉积物微生物量及其周转对沉积物中有效养分起着“库”和“源”的作用，对沉积物有机磷的生物有效性及在湖泊生态系统中的循环有着深刻的影响[101]。磷是水生植物生长所必需的营养元素之一，但由于沉积物矿物对其有强烈的吸附和固定作用，沉积物磷不能被充分利用。沉积物中有相当数量的微生物具有将难溶解性的磷转化为植物可利用性磷的能力。微生物磷因其周转速率快，并且能释放为活性态磷而被视为生物有效性磷供应的重要来源[102]。

培养前后不同 pH 溶液的沉积物中微生物磷的变化

添加不同 pH 溶液的沉积物中微生物磷的变化如图 3.14 所示。

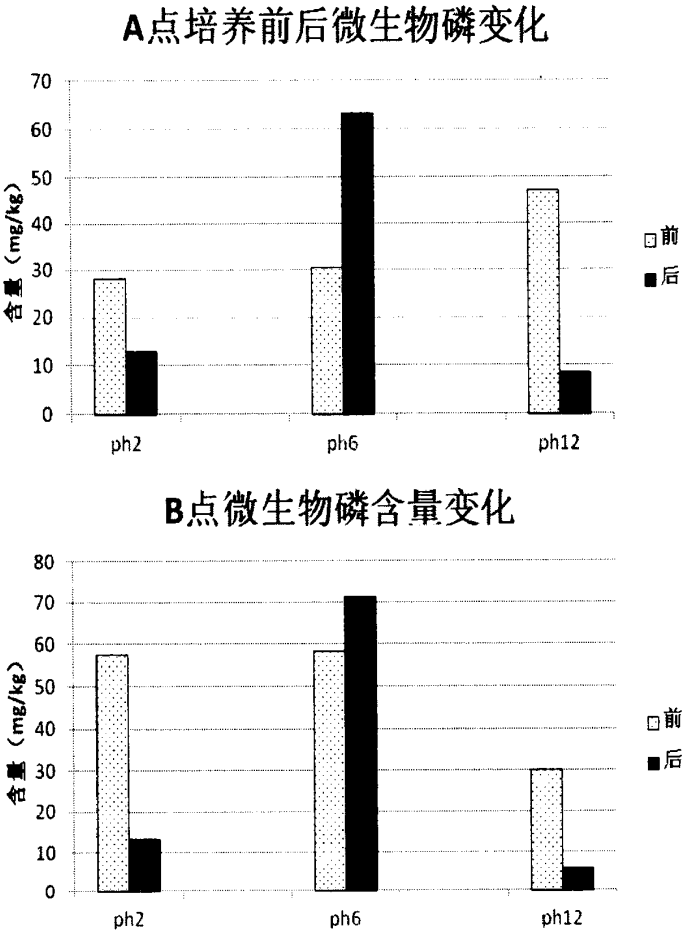


图 3.14 添加不同 pH 溶液的沉积物中微生物磷的变化

Figure 3.14 change of microbial phosphorus in adding different pH solution

从两图可以看出，除了添加 pH6 溶液的沉积物培养后的微生物磷含量大于培养前之外，其他两种 pH 溶液的沉积物培养后的微生物磷含量均小于培养前。这说明添加 pH2 和 pH12 溶液的沉积物中微生物的生长受到抑制，而按照微生物磷来估算添加 pH6 溶液的沉积物中微生物生长量，在培养时间内，A 点微生物比培养前生长了 1 倍，而 B 点微生物只比培养前生长了 0.2 倍。

与培养前相比，A 点 pH2 和 pH12 组分别减少了 54%和 82%，B 点 pH2 和 pH12 组分别减少了 77%和 81%。这说明 pH12 溶液更不适宜微生物的生长。

培养前后不同葡萄糖溶液的沉积物中微生物磷的变化

添加不同浓度葡萄糖溶液的沉积物中微生物磷的变化如图 3.15 所示。

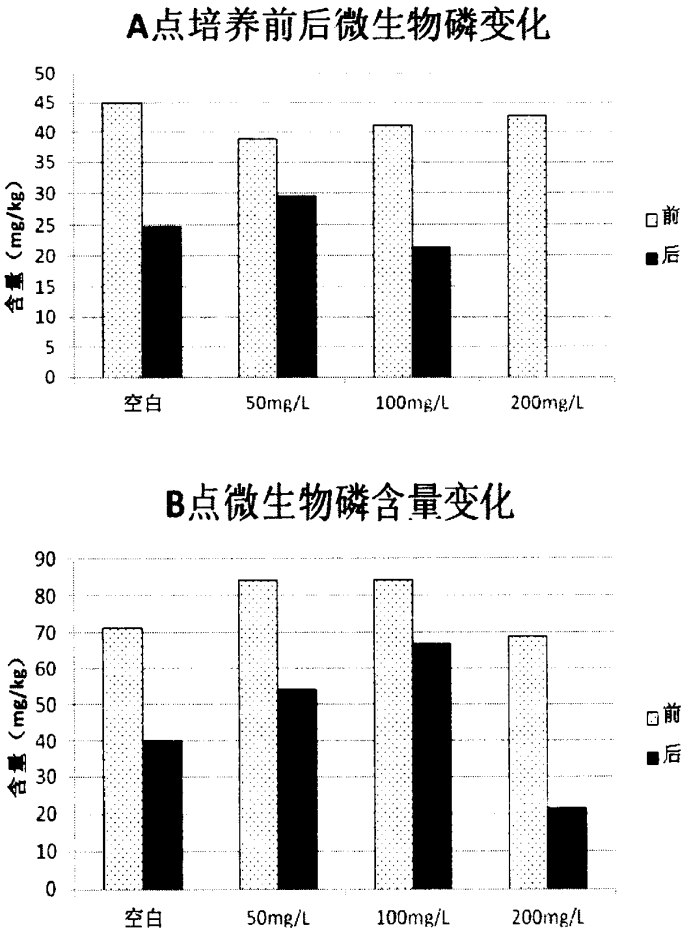


图 3.15 添加不同葡萄糖溶液的沉积物中微生物磷的变化

Figure 3.15 changes of microbial phosphorus in adding different glucose solution

A、B 两点空白样品中微生物磷量均有所降低，说明微生物在厌氧培养过程中会被抑制；A、B 两点中 200mg/L 葡萄糖组中微生物磷含量减少的幅度最大，说明在 200mg/L 葡萄糖溶液中微生物生长受到的抑制作用最强；A 点中 50mg/L 葡萄糖组微生物磷含量减少的幅度最小，B 点中 100mg/L 葡萄糖组微生物磷含量减少的幅度最小，而且这两个样品比空白样品减少的幅度还要小，说明添加适当的葡萄糖能够促进微生物的生长。

3.3 小结

（1）pH 和有机质是沉积物矿化过程中影响有机磷释放的重要因素，不同 pH 溶液对沉积物 pH 变化的影响明显不同，沉积物对酸性溶液的缓冲能力最强，而且经过 18 天的时间，pH 基本稳定在 7~8 之间；不同浓度的葡萄糖溶液中 pH 变化随着葡萄糖浓度的增加，pH 随之变得越低。Eh 的变化与溶液中 pH 的含量和葡萄糖浓度也有明显的关系，pH 越高，Eh 越小，葡萄糖浓度在一定范围内会使的 Eh 升高，不过高浓度的葡萄糖则会是 Eh 降低。

（2）pH 和有机质含量对沉积物矿化过程中磷的释放具有重要的影响。有机质矿化程度不高的沉积物中磷的释放量与 pH 关联不大，但是与有机质含量有明显的关系，即随着外加葡萄糖含量的增加，磷的释放量也随之增加；有机质矿化程度较充分的沉积物中磷的释放量受 pH 的影响更大，随着 pH 的增加，磷的释放量也越大，同时添加的葡萄糖浓度在一定范围内时可以促进磷的释放，而高浓度的葡萄糖则会抑制磷的释放。

（3）添加葡萄糖的样品中，微生物在厌氧培养过程中会逐渐减少，其减少的量与葡萄糖的浓度成正比，即随着添加葡萄糖浓度的增大，微生物磷随之减少。添加不同 pH 溶液的样品中，只有添加 pH6 溶液的沉积物微生物磷比培养前多，添加其他 pH 溶液的沉积物微生物磷都有 54%以上的减少。

第 4 章　洱海沉积物磷释放通量的时空变化

在湖泊富营养化治理方面，磷的内源释放一直是比较关注的问题，也是治理的难点。而为了减少磷的内源负荷，就必须对湖泊水体和沉积物之间的物质交换和输送的规律有明确的了解。调查洱海沉积物磷释放通量的空间分布及季节变化对于洱海这样的大型高原湖泊具有重大的意义。

4.1 材料与方法

4.1.1 样品采集

采用配备直径为 12cm 硬质塑料管的自由落体沉积物柱状样采样器采集洱海全湖 17 个点位四个季度柱状样，所取样品沉积物柱和上覆水柱界面清晰，采集完样品后用橡胶塞密封塑料管两端，冷藏带回实验室用于试验。用虹吸管采集泥水界面 3cm 的上覆水，用分泥板取 2cm 的泥水界面处的沉积物放于干净的聚乙烯塑料袋中，冷冻保存。

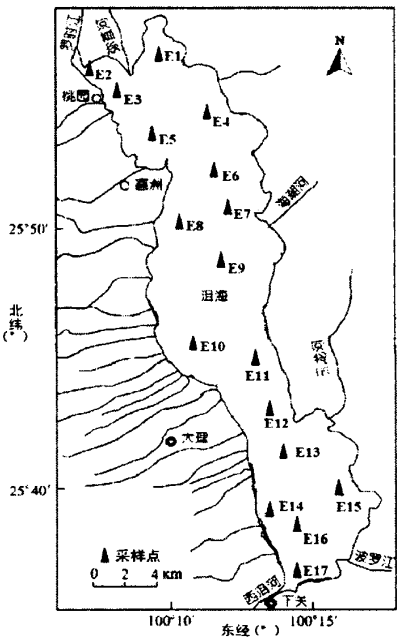


图 4.1 磷释放通量采样图

Figure 4.1 phosphorus release flux sampling figure

4.1.2 实验方法

实验前将沉积物柱状样解冻后，在 5000r/min 的转速下离心 10min，离心所得上清液用 0.45μm 的混纤膜抽气过滤，钼锑抗比色法测定溶液中的可溶性磷酸盐(SRP)。

4.1.3 分析方法

运用 Fick 第一定律：$Fm=\Phi_0 D_s (dc/dx)_{x=0}$ 对水土界面处间隙水和上覆水中磷酸盐的浓度梯度进行计算。其中，Fm 为分子扩散通量[mg·（m^2·d）$^{-1}$]；Φ_0 为表层沉积物孔隙度（%）；D_s 为经孔隙度校正的有效分子扩散系数（m^2/s），校正公式为 $D_s=D_0+\varphi^2$（$\varphi>0.7$ 时）和 $D_s=D_0+\varphi$（$\varphi<0.7$ 时），其中 D_0 为理想状态下的扩散系数，取 $7.0\times10^{-6}cm^2\cdot s^{-1}$；$(dc/dx)_{x=0}$ 为表层沉积物孔隙水与上覆水间营养盐的浓度梯度[mg·（L·cm）$^{-1}$][103]。

4.2 结果与讨论

4.2.1 洱海 17 个点位水体各指标分布特征

通过对洱海 1988 年到 2009 年的上覆水各指标的分析可知，洱海水体的总氮含量（TN）、总磷含量（TP）、pH 值等主要指标呈增加趋势，水体的化学需氧量（COD_{Mn}）升高，透明度(SD)下降。2009-2010 年时，洱海水质已处于III类水平，水质下降趋势明显，并且全湖水生植物退化严重，生态系统较脆弱，洱海由中营养向富营养化转变，已处于富营养化初期。但洱海水质条件要好于我国东部平原区域湖泊，如表 4.1 所示，洱海水体由北向南，由西向东，TN、TP、DTP 均呈降低趋势，透明度增加，与洱海水体的流向相一致。

表 4.1 采样点水体基本数据

Table 4.1 sample point water basic data

点位编号 Number	总氮 TN(mg/L)	总磷 TP(mg/L)	溶解性总磷 DTP(mg/L)	溶解反应性磷 SRP(mg/L)	化学需氧量 COD_{Mn}(mg/L)	透明度 Depth(m)	溶解氧 DO(mg/L)
E01	0.82	0.0515	0.0200	0.0020	4.62	1.10	7.62
E02	0.82	0.0258	0.0103	0.0020	4.80	2.00	7.46
E03	0.71	0.0258	0.0103	0.0020	4.88	1.30	7.36
E04	0.99	0.0258	0.0198	0.0172	4.36	1.00	7.18
E05	0.75	0.0361	0.0196	0.0010	4.55	1.45	8.42
E06	0.56	0.0309	0.0199	0.0030	4.45	1.30	6.93

点位编号 Number	总氮 TN(mg/L)	总磷 TP(mg/L)	溶解性总磷 DTP(mg/L)	溶解反应性磷 SRP(mg/L)	化学需氧量 COD_{Mn}(mg/L)	透明度 Depth(m)	溶解氧 DO(mg/L)
E07	0.70	0.0206	0.0158	0.0030	5.00	1.30	7.37
E08	0.31	0.0412	0.0155	0.0030	4.18	1.80	7.06
E09	0.66	0.0515	0.0103	0.0071	4.09	1.50	7.23
E10	0.65	0.0258	0.0052	0.0040	3.91	1.70	6.98
E11	0.64	0.0258	0.0199	0.0010	4.45	1.50	6.96
E12	0.60	0.0464	0.0103	0.0010	4.64	1.40	6.98
E13	0.48	0.0155	0.0158	0.0020	4.45	1.30	6.97
E14	0.55	0.0567	0.0052	0.0040	4.64	1.60	6.39
E15	0.39	0.0155	0.0154	0.0020	4.73	1.40	6.28
E16	0.68	0.0206	0.0156	0.0061	5.00	1.50	6.32
E17	0.62	0.0052	0.0052	0.0010	5.00	1.60	6.40

注明：数据为 2009 年 10 月洱海 17 个采样点水体基本指标.

4.2.2 洱海水动力特征

洱海由南到北呈条形分布，南北长，东西窄，由北到南湖面形成三个明显的宽阔区，两个狭窄区即喜州海舌至挖色和才村至东岸陡岸带。洱海湖流以风生流为主，吞吐流为辅。由于山脉的影响，洱海风向多为西南风，在湖区存在三个逆时针环流，同时在洱海西岸还存在从南向北的沿岸湖流。湖泊吞吐流由北向南流动，北部呈辐射状，南部呈聚合状。模拟效果图见图 4.2 所示。

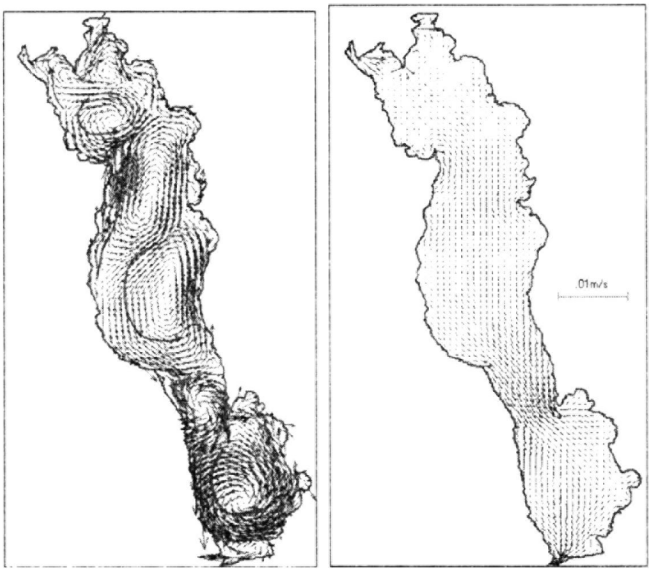


图 4.2 洱海湖流模拟效果图（左为风生流，右为吞吐流）

Figure 4.2 erhai lake flow simulated pictures (left is wind drift，right is stimulation flow)

4.2.3 洱海 17 个点位磷释放速率季节性变化

春季以 2 月份为例，17 个点位磷的释放速率如图 4.3 所示。

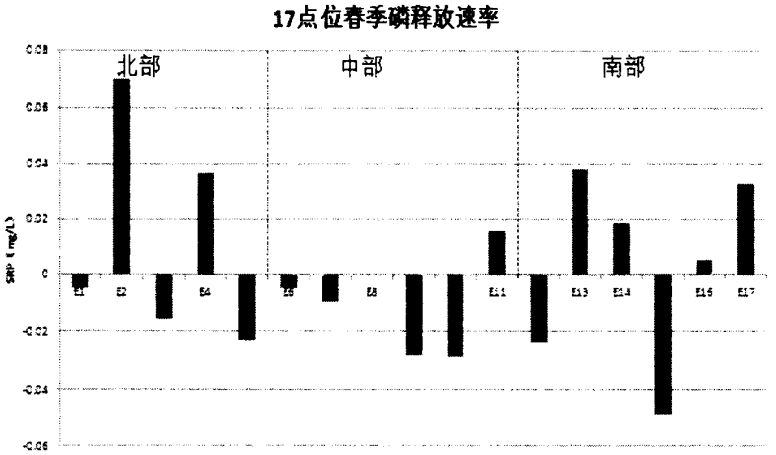


图 4.3 春季 17 个点位磷释放速率

Figure 4.3 phosphorus release of 17 point rate in spring

图中正值代表磷酸盐从沉积物向上覆水中释放，负值代表磷酸盐从上覆水吸附上覆水中的磷酸盐。从上图我们可以看出洱海中部以吸附为主，其他大部分区域也是以吸附为主。

夏季以 5 月份为例，17 个点位磷的释放速率如图 4.4 所示。

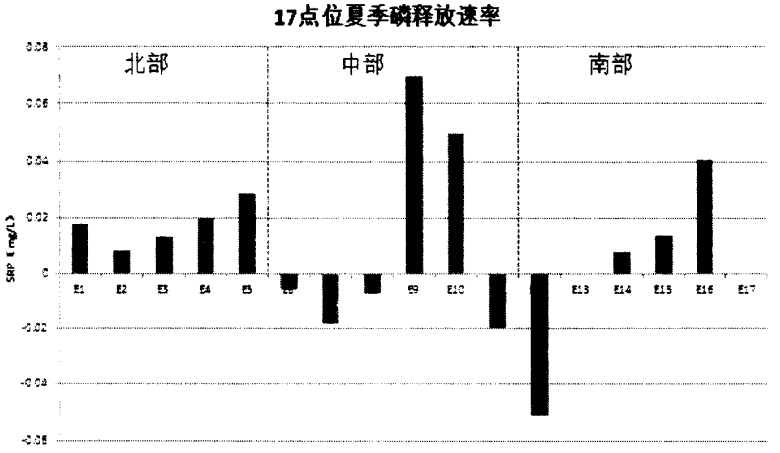


图 4.4 夏季 17 个点位磷释放速率

Figure 4.4 phosphorus release of 17 point rate in summer

从上图可以看出，北部区域全部为沉积物向上覆水中释放磷酸盐，南部 5/6

的点位为沉积物向上覆水中释放，中部只有两个点位为释放状态，但是释放速率却是全湖最高。

秋季以 8 月份为例，17 个点位磷的释放速率如图 4.5 所示。

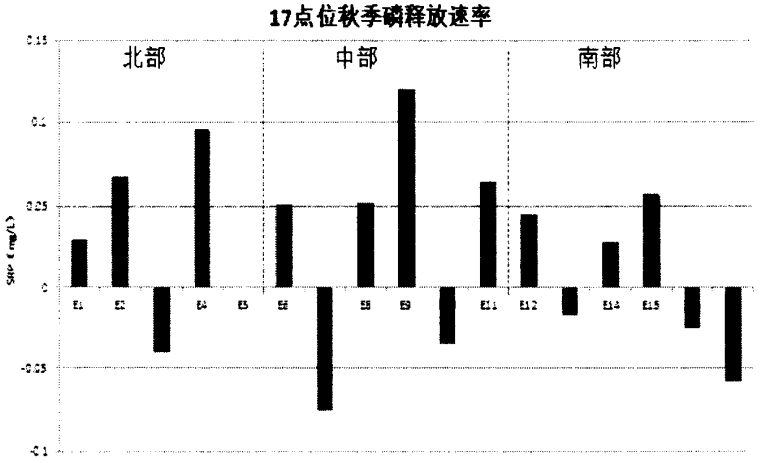


图 4.5 秋季 17 点位磷释放速率

Figure 4.5 phosphorus release of 17 point rate in autumn

从上图可以看出，全湖 17 点位有 10 个点位为释放状态，而且释放速率比夏季还要高。从呈现释放状态的点位数量上来看，北部和南部比夏季少，而中部比夏季多。这说明洱海不同区域磷释放通量的高峰期并不一致。

冬季以 11 月份为例，17 个点位磷的释放速率如图 4.6 所示。

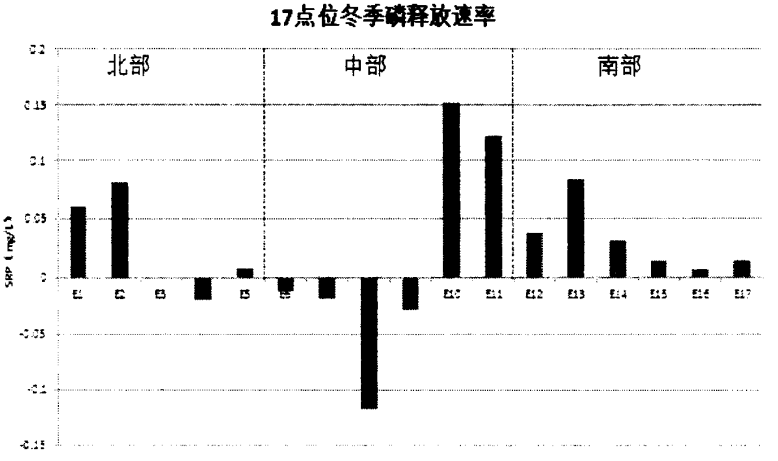


图 4.6 冬季 17 点位磷释放速率

Figure 4.6 phosphorus release of 17 point rate in winter

从上图可以看出，全湖释放速率最高的点位为 E10，其次为 E11，吸附速率

最高的点位 E8，这三个点都位于洱海中部区域；南部区域全部为释放状态。北部有三个点位为释放状态。

综上所述，洱海沉积物中的磷酸盐既起着“源”的作用，也起着“汇”的作用，所有的点位在不同的季节里表现出不同的作用。洱海不同区域表现“源”和“汇”的时间也不尽相同，其中北部区域在夏季达到释放的最高峰，中部区域在秋季达到释放的最高峰，南部区域在冬季达到释放的最高峰，春季中大部分点位沉积物都起着“汇”的作用，从沉积物中释放的磷酸盐量也很低。这与洱海独具特点的湖流作用和风向有重要关系，因为夏季洱海多盛行南风，而冬季多盛行北风，这在一定程度上影响了沉积物中磷的释放。

同时，全湖释放的最高点位于洱海中部的 E10 和 E11 两个点，这两个点是全湖水深最深的点，沉积物中有机质矿化比较充分， 细粒径组分全湖最高，这从一定程度上促进了沉积物中磷酸盐的释放。

E7 点是全湖 17 个点位中唯一一个四个季度全都表现沉积物从上覆水中吸附磷酸盐的点位，这与 E7 号点位沉积物中磷含量比其他点位要高的现实相符。这可能是因为 E7 号特殊的地理位置和沉积物特性有关。

4.3 小结

（1）洱海沉积物中的磷酸盐既起着“源”的作用，也起着“汇”的作用，所有的点位在不同的季节里表现出不同的作用。春季中大部分点位沉积物都起着“汇”的作用，从沉积物中释放的磷酸盐量也很低。洱海北部区域在夏季达到释放的最高峰，中部区域在秋季达到释放的最高峰，南部区域在冬季达到释放的最高峰。

（2）洱海中部 E10 和 E11 两个点位沉积物中的磷释放通量是全湖最高，E7 点沉积物长期从上覆水中吸附磷酸盐。

第 5 章　结论与建议

5.1 主要结论

5.1.1 洱海表层沉积物不同粒径组分中磷形态分布特征

（1）2010 年 10 月采集的洱海表层沉积物 TP 含量随着粒径的增大而降低，粘粒组分中含量最高。除了 NH_4Cl-P 在砂粒组分中含量最高之外，其他无机磷分级组分磷都是在粘粒组分中含量最高，但是 NH_4Cl-P 只占到总磷的不到 1%，所以粒径对无机磷的赋存特征具有明显的影响。

（2）洱海表层沉积物中有机磷（活性 P_o、中活性 P_o、非活性 P_o）及其可酶解磷都是在粘粒组分中最高，粉砂粒组分中次之，砂粒组分中最低。活性磷只占总有机磷的 8~10%，活性磷的 80%都是可酶解磷；中活性磷是有机磷形态中最多的组分，占到了 51%，中活性磷的 60%是可酶解磷；非活性磷也是洱海表层沉积物中有机磷形态中比重较大的部分，达到有机磷总量的 40%，其中 30%左右为可酶解磷。

5.1.2 洱海沉积物中有机磷矿化特征

（1）pH 和有机质是沉积物矿化过程中影响有机磷释放的重要因素，不同 pH 溶液对沉积物 pH 变化的影响明显不同，沉积物对酸性溶液的缓冲能力最强，而且经过 18 天的时间，pH 基本稳定在 7~8 之间；不同浓度的葡萄糖溶液中 pH 变化随着葡萄糖浓度的增加，pH 随之变得越低。Eh 的变化与溶液中 pH 的含量和葡萄糖浓度也有明显的关系，pH 越高，Eh 越小，葡萄糖浓度在一定范围内会使的 Eh 升高，不过高浓度的葡萄糖则会是 Eh 降低。

（2）pH 和有机质含量对沉积物矿化过程中磷的释放具有重要的影响。有机质矿化程度不高的沉积物中磷的释放量与 pH 关联不大，但是与有机质含量有明显的关系，即随着外加葡萄糖含量的增加，磷的释放量也随之增加；有机质矿化程度较充分的沉积物中磷的释放量受 pH 的影响更大，随着 pH 的增加，磷的释放量也越大，同时添加的葡萄糖浓度在一定范围内时可以促进磷的释放，而高浓度的葡萄糖则会抑制磷的释放。

（3）添加葡萄糖的样品中，微生物在厌氧培养过程中会逐渐减少，其减少

的量与葡萄糖的浓度成正比，即随着添加葡萄糖浓度的增大，微生物磷随之减少。添加不同 pH 溶液的样品中，只有添加 pH6 溶液的沉积物微生物磷比培养前多，添加其他 pH 溶液的沉积物微生物磷都有 54%以上的减少。

5.1.3 洱海沉积物磷释放通量的时空变化

（1）洱海沉积物中的磷酸盐既起着“源”的作用，也起着“汇”的作用，所有的点位在不同的季节里表现出不同的作用。春季中大部分点位沉积物都起着“汇”的作用，从沉积物中释放的磷酸盐量也很低。

（2）洱海北部区域在夏季达到释放的最高峰，中部区域在秋季达到释放的最高峰，南部区域在冬季达到释放的最高峰，春季中大部分点位沉积物都起着“汇”的作用，从沉积物中释放的磷酸盐量也很低。

（3）洱海中部 E10 和 E11 点位沉积物中的磷释放通量是全湖最高，E7 点沉积物长期从上覆水中吸附磷酸盐。

5.2 建议与展望

研究了洱海表层沉积物不同粒径组分中无机和有机磷形态分布特征、沉积物矿化过程中有机磷的变化以及洱海磷释放通量的时空变化，揭示了沉积物中磷的迁移转化机制，为洱海富营养化的治理与工程示范提供指导和理论依据。但是因为研究周期较短，以及洱海研究基地实验条件的限制，研究仍存在一定的不足：

（1）表层沉积物不同粒径组分磷形态研究过程中，因为缺少有机质具体组成成分、粒度分布、矿物组成及其他一些基本理化指标。后期如能利用高科技仪器，准确得到上述数据的话，把各种磷形态与这些指标进行相关性分析，相信可以进一步确定磷形态分布的机制。

（2）在对沉积物矿化过程中有机磷的研究过程中，由于时间关系，未能对沉积物中有机磷形态进行研究。如果能得到沉积物中的有机磷数据和有机质等理化指标的话，就可以和培养过程中的数据组合起来，对有机磷的矿化研究将会更加细致彻底。

（3）对洱海沉积物磷释放通量的研究过程中，因为工作量的关系，没有进行逐月的研究和 TP 等指标的测定，如果可以把这些工作补充完整的话，那洱海沉积物磷释放通量的时空变化将会更加系统。

致 谢

三年的硕士生涯在这个季节即将划上一个句号，而于我的人生却只是一个逗号，我将面对又一次征程的开始。三年的求学生涯在师长、亲友的大力支持下，走得辛苦却也收获满囊，在论文即将付梓之际，思绪万千，心情久久不能平静。伟人、名人为我所崇拜，可是我更急切地要把我的敬意和赞美献给一位平凡的人，我的导师董瑞斌。我不是您最出色的学生，而您却是我最尊敬的老师。您治学严谨，学识渊博，思想深邃，视野雄阔，为我营造了一种良好的精神氛围。授人以鱼不如授人以渔，置身其间，耳濡目染，潜移默化，使我不仅接受了全新的思想观念，树立了宏伟的学术目标，领会了基本的思考方式，从论文题目的选定到论文写作的指导，经由您悉心的点拨，再经思考后的领悟，常常让我有“山重水复疑无路，柳暗花明又一村”。

另外我要感谢的是中国环境科学研究院的王圣瑞研究员、北方学院的赵海超老师以及焦立新博士。是你们在工作中给予了我明智的指导，让我少走了很多弯路，你们严谨务实的作风让我记忆犹新。

感谢我的爸爸妈妈，焉得谖草，言树之背，养育之恩，无以回报，你们永远健康快乐是我最大的心愿。

最后再一次感谢所有在毕业设计中曾经帮助过我的良师益友和同学，以及在设计中被我引用或参考的论著的作者！

本硕士论文承蒙国家重大水专项洱海项目课题“湖泊水生态、内负荷变化研究与防退化技术及工程示范”（2008ZX07105-005）的资助，特此感谢！

高佃涛

2012 年 4 月

参考文献

[1] 彭文启，王世岩，刘晓波，洱海水质评价，中国水利水电科学研究院学报，2005 年 9 月第 3 期 第三卷

[2] 郑国强，于兴修，洱海水质的演变过程及趋势，东北林业大学学报，2004 年 1 月第 1 期第 32 卷

[3] 韩涛，彭文启，李怀恩，毛占坡，洱海水体富营养化的演变及其研究进展，中国水利水电科学研究院，2005 年 3 月第 1 期第三卷

[4] 金相灿，刘鸿亮．中国湖泊富营养化[M]．北京：中国环境科学出版社，1990：89-91．

[5] Golterman H L， de Oude N T. In: Hutzinger， O. (Ed.).The Handbook of Environmental Chemistry， vol. 5A. Springer，Berlin-Heidelberg， 1995， 79～124.

[6] Auer M T，Johnson N A，Penn M R et al. Measurement and verification of rates of sediment phosphorus release for a hypereutrophic urban lake [J]. Hydrobiologia，1993，253， 301～309.

[7] Søndergaard M， Jensen J， Jeppesen E. Internal loading in shallow Danish lakes [J]. Hydrobiologia， 1999，408/409，145～152.

[8] Gardner W S， Yang L， Cotner J B et al. Nitrogen dynamics in sandy freshwater sediments (Saginaw Bay， Lake Huron)[J].Journal of Great Lakes Research， 2001，27， 84～97.

[9] Nürnberg G K. A comparison of internal phosphorus loads in lakes with anoxic hypolimnia: laboratory incubation versus in situ hypolimnetic phosphorus accumulation [J]. Limnology and Oceanography，1987， 32， 1160～1164.

[10] CARMAN R，EDLUND G，DAMBERG C．Distribution of organic and inorganic phosphorus compounds in marine and lacustrine sediments：a 31P NMR study[J]．Chemical Geology，2000，163：101-114．

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

[12] 夏学惠，张灼．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，2002，20（3）：416-420．

[13] 王圣瑞，赵海超，周小宁，五里湖与贡湖不同粒径沉积物中有机质、总氮和磷形态分布研究，环境科学研究，Vol.17，Suppl.，2004

[14] 韩璐，黄岁梁，王乙震，海河干流柱芯不同粒径沉积物中有机质和磷形态分布研究，农业环境科学学报，2010，29(5):955-962

[15] 李莹，杨宏伟，杨小红，西居延海（黑风口地区）不同粒径颗粒物中磷的化学形态分析，内蒙古师范大学学报，2008 年 11 月，第 37 卷第 6 期，808-811

[16] 翁焕新，刘云峰.滨海沉积物和间隙水中的磷研究—以美国墨西哥湾为例[J].环境科学学报，1997 ，17（2）：148～153.

[17] 刘巧梅，刘敏，许世远等.上海滨岸潮滩不同粒径沉积物中无机形态磷的分布特征[J]. 海洋环境科学，2002，21（3）：29～33.

[18] Sonzogni，W.C.，Chapra，S. C.，Armstrong，D.E. and Logan，T.J. Bioavailability of phosphorus inputs to lakes. J. Environ. Qual.，1982，11:555 — 563.

[19] Bostrom，B.，Persson，G. and Broberg，B. Bioavailability of Different Phosphorus Form in Freshwater Systems，Hydrobiologia，1988，170:133-155

[20] Lehtola，M.J.，Miettinen，LT.，Vartianen，T. and Martikainen，P.J.. A new sensitive bioassay for determination of microbially available phosphorus in water.Appl. Environ. Microbiol.，1999，65(5): 2032-2034.

[21] Gonsiorczyk，T.，Casper，P. and Koschel，R. Phosphorus-binding forms in the sediment of an oligotrophic and an eutrophic hardwater lake of the Baltic Lake district (German). Water Soienoe&Teohnolog}，1998，37(3): 51 — 58

[22] Reynolds，C.S. and Davies fractions in freshwaters: a P. S. Sources and bioavailability of phosphorus British perspective. Biological Reviews of the Cambridge Philosophical Society，2001，76(1): 27-64.

[23] Golterman，H .L.Fractionation and bioavailability of phosphorus in lacustrine sediments: a review. Limnetica，2001，20(1): 15-29.

[24] Reynolds，C.S. and Davies fractions in freshwaters: a P. S. Sources and bioavailability of phosphorus British perspective. Biological Reviews of the Cambridge Philosophical Society，2001，76(1): 27-64.

[25] WETZEL R G. Organic phosphorus mineralization in soils and sediments Phosphorus Biogeochemistry in Subtropical Ecosystems[J]. Lewis Publishers，1999，14：225-245.

[26] FRANSSON A M ，Jones D L. Phosphatase activity does not limit the microbial use of low molecular weight organic-P substrates in soil[J]. Soil Biol. Biochem，2007，39：1213-1217.

[27] WANG J，PANT H K. Identification of organic phosphorus compounds in the Bronx River bed sediments by phosphorus-31 nuclear magnetic resonance. spectroscopy[J] Environ. Monit. Assess，2009，10：1274-1280

[28] ANDERSEN G. Nucleic acids，derivatives，and organic phosphates[M]. Soil Biology，1967，1：67-90.

[29] BERG A S，JOERN B C. Sorption dynamics of organic and inorganic phosphorus compounds in soil[J]. Environ. Qual，2006，35：1855-1862.

[30] DEBUSK T A ，GRACE K A，DIERBERG F E，JACKSON S D. An investigation of the limits of phosphorus removal in wetlands：a mesocosm study of a shallow periphyton-dominated treatment system[J]，2004，23：1-14.

[31] REID T W，WILSON I B E. coli alkaline phosphatase[M]. Soil Biology，1971，4：373-415.

[32] PANT.H.K，REDDY.K.R，DIERBERG.F.E. Bioavailability of organic phosphorus in a submerged aquatic vegetation-dominated treatment wetland[J]. Environ. Qual，2002，31：1748-1756.

[33] HE X，REN L，LIN Y，TIAN X，ZHANG P. Dynamics of water-extractable phosphorus during the degradation of Microcystis aeruginosa by four bacteria species[J]. Ecol. Eng，2009，35：570-575.

[34] CHRISTMAS M，WHITTON B A. Phosphorus and aquatic bryophytes in the Swale-Ouse river system，north-east England. 2. Phosphomonoesterase and phosphordiesterase activities of Fontinalis antipyretica[J]. Sci. Total. Environ.，1998，210/211：401-409.

[35] ELLWOOD N T W，HAILE S M，WHITTON B A. Aquatic plant nutrients，moss phosphatase activities and tissue composition in four upland streams in northern England[J]. J. Hydrol，2008，350：246-260.

[36] TABATABAI M A. Soil enzymes Chemical and Microbiological Properties American society of Agronomy[J]. Inc Publisher Madison，1982，33：903-947.

[37] BROWMAN M G，TABATABAI M A. Phosphodiesterase activity of soils[J]. Soil Sci. Soc.，1978，42：284-290.

[38] JANSSON M，OLSSON H. PETTERSSON K. Phosphatase：origin，characteristics and function in lakes[J]. Hydrobiologia，1988，170：157-175.

[39] CROUSE D A，MIKKELSEN R L，WOLLUM A G. Monitoring phosphorus mineralization from poultry manure using phosphatase assays and phosphorus-31 nuclear magnetic resonance spectroscopy[J]. Commun. Soil Sci. Plan，2002，33：1205-1207.

[40] PHILMONBET，IAND . M C K E LV I E ， A Protocol to Assess the Enzymatic Release of Dissolved OrganicPhosphorus Species in Waters under Environmentally Relevant Conditions，Environ. Sci. Technol. 2007， 41， 7479-7485

[41] Thanh H. Dao， Ligands and Phytase Hydrolysis of Organic Phosphorus in Soils Amended with Dairy Manure， American Society of Agronomy，2004，1188-1195

[42] Zhongqi He， Zachary N. Senwo， Regine N. Mankolo， Phosphorus fractions in poultry litter characterized by sequential fractionation coupled with phosphatase hydrolysis，Journal of Food， Agriculture & Environment Vol.4 (1): 3 0 4 - 3 1 2 . 2 0 0 6

[43] Zhongqi He，Ann-Marie Fortuna，Zachary N. Senwo，Irenus A. Tazisong，Hydrochloric Fractions in Hedley Fractionation May Contain Inorganic and Organic Phosphates， Soil Science Society of America， April 19， 2006

[44] RUTTENBERG K C. Development of a seqential extraction method for different rorms of phosphorus in marine sediments[J]. Limnology & Oceanography，1992，37：87-95.

[45]GOLTERMAN H L. Fractionation of sediment phosphate with chelating compounds：a simplfication，and comparsion with other methods[J]. Hddrobiolagia，1996，335：87-95.

[46] 韩沙沙，温琰茂. 富营养化水体沉积物中磷的释放及其影响因素[J]. 生态学报，2004，23（2）：98-101.

[47] 王雨春，马梅，万国江，等. 贵州红枫湖沉积物磷赋存形态及沉积历史[J]. 湖泊科学，2004，16（1）：21-27.

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

[49] 夏学惠，张灼．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，2002，20（3）：416-420.

[50] BOWMAN R A，COLE C V. An exploratory method for fractionation of organic phosphorus from grassland soils[J]. Soil Science，1978，125：95-101.

[51] IVANOFF D B，REDDY K R，ROBINSON S. Chemical fractionation of organic phosphorus in selected histosols[J]. Soil Science，1998，163：36-45.

[52] ZHANG R Y，WU F C，LIU C Q，et al. Characteristics of organic phosphorus fractions in different trophic sediments of lakes from the middle and lower reaches of Yangtze River region and Southwestern Plateau，China[J]. Environmental Pollution，2008，152：366-372.

[53] 李楠，单保庆，张洪，沉积物中有机磷在 pH 和温度影响下的矿化机制，环境科学，2011 年 04 期

[54] 李英军，熊善高，魏自民，张斌，镜泊湖沉积物中有机磷的矿化特性研究，东北农业大学学报，2011 年 8 期

[55] Hansen K，Mouridsen S，Kristensen E.The impact of Chironomus plumosus larvae on organic matter decay and nutrient(N，P)exchange in a shallow eutrophic lake sediment following a phytoplankton sedimentation.Hydrobiologia，1997，364 (1)65-74.

[56] Eckerrot A，Pettersson K.Pore water phosphorus and iron concentrations in a shallow，eutrophic lake2indications of bacterial regulation.Hydrobiologia，1993，253(1–3)：165–177.

[57] Devai G.Ecological background and importance of the change of chironomid fauna (Diptera: Chironomidae) in shallow Lake Balaton.Hydrobiologia，1990，191:189–198.

[58] 杨学芬，熊邦喜，杨明生，武汉南湖水体及沉积物不同形态磷的季节变化，应用生态学报，Sep 2008 19(9):2029—2034

[59] Lawrence R P，Smith E E，Carol M G.The exchange of phosphate between estuarine and sediments[J]. Limnology and Oceanography，1965，21(2):167-172.

[60] Sundby B，Gobeil C，Silberberg N.The phosphorus cycle in coastal marine sediments[J].Limnology and Oceanography，1992，37(6):1129-1145.

[61] David L C.The role of phosphorus in the eutrophication of receiving water:a review[J].J Environ Qaul，1998，27，261–266.

[62] 彭近新，陈慧君.水质富营养化与防治[M].北京:中国环境科学出版社，1988，45-62.

[63] 王雨春，万国江.红枫湖、百花湖沉积物中磷的存在形态研究[J].矿物学报.2000，20(3):273～277.

[64] 李任伟，李禾，李原.黄河三角洲沉积物重金属、氮和磷污染研究[J].沉积学报.2001，19(4):623～629.

[65] 东野脉兴.湖泊中磷的循环与沉积作用[J].化工矿产地质.1996 18(4):258-262.

[66] Chang SC，Jackson ML.1957.Fractionation of soil phosphorus[J].Soil Sci.，84:133～144.

[67] 李铁，叶常明，雷志芳.沉积物与水间相互作用的研究进展[J].环境科学研究进展，1998，6(5):29-33.

[68] 李文朝，尹澄清，陈开宁，等.关于湖泊沉积物磷释放及测定方法的雏议[J].湖泊科学，1999，11(4):296-303.

[69] Williams, J.D.H., Jaquet, J.M., and Thomas, R.L.(1976)Forms of phosphorus in the surficial sediments of Lake Erie.J.Fish.Res.Board Canada 33:413-429.

[70] Hieltjes, A.H.M.&Lijklema, L.:1980.'Fractionation of inorganic phosphates in calcareous sediments', Journal of Environmental Quality.8:130-132.

[71] Koski Vahala, J., Hartikainen, H. and Tallberg, P.. Phosphorus mobilization from various sediment pools in response to increased pH and silicate concentration.Journal of Environmental Quality, 2001, 30(2): 546-552.

[72] Golterman, The calcium-bound phosphate 75- 81.distribution of phosphate over iron-bound in stratified sediments. Hydrobiologia, 1998

[73] Gonsiorczyk, T., Casper, P., Koschel, R. Mechanisms of phosphorus release from the bottom sediment of the oligotrophic Lake Stechlin: importance of the permanently oxic sediment surface. Arch. Hydrobiol., 2001, 151(4): 203-219.

[74] Smolders, A.J.P., Lamers, L.P.M., Moonen, M., Zwaga, K. and Roelofs, J.GM.Controlling phosphate release from phosphate-enriched sediments by adding various iron compounds. Biogeochemistry, 2001, 54(2): 219-228.

[75] Rydin, E. and Welch, E.B. Aluminum dose required to inactivate phosphate in lake sediments. Water Research, 1998, 32(10): 2969-2976.

[76] DePinto, J.V., Young, T.C. and Martin, S.C. Algal-available phosphorus in suspended sediments from lower Great Lakes tributaries. J. Great Lakes. Res., 1981, 7(3): 311-325.

[77] Uusitalo, R. and Ekholm, Phosphorus in runoff assessed by resin extraction and an algal assay. J. Environ. Qual., 2003, 32(2):anion exchange 633-641.

[78] Bostrom, B., Persson, G. and Broberg, B. Bioavailability of Different Phosphorus Forms in Freshwater SystemsHvdrobioloia, 1988 170 133-155

[79] Liu J Y, Wang H, Yang H J, et al. Detection of phosphorus species in sediments of artificial landscape lakes in China by fractionation and phosphorus-31 nuclear magnetic resonance spectroscopy [J]. Environmental Pollution, 2009, 157: 49～56.

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

[81] Kaiserli A, Voutsa D, Samara C. Phosphorus fractionation in lake sediments – Lake Volvi and Koronia, N. Greece [J]. Chemosphere, 2002, 46:1147～1155.

[82] Kisand A. Distribution of sediment phosphorus fractions in hypertrophic strongly stratified Lake Verevi[J]. Hydrobiologia, 2005, 547:33～39.

[83] 蔡启明，高锡芸，陈宇炜. 太湖水质的动态变化及影响因子的多元分析[J]. 湖泊科学，1995，7（2）：97-106.

[84] REDDY K R, O'CONNORG A, SCHELSKE C L. Phosphorus Biogeochemistry in Subtropical Ecosystems[M]. London UK: Lewis Publishers, 1999, 225-245.

[85] 廖剑宇，东部平原湖泊沉积物有机磷特征及其富营养化效应[D]，湖南：湖南农业大学，2010.

[86] TIESSEN H，STEWART J W B，COLECV．Pathways of phosphorus transformation in soils of differing pedogenesis[J]．Soil Science Society of America Journal，1984，48：853-858.

[87] LING W T，XU J M，GAO Y Z．Dissolved organic matter-enhanced sorption of atrazine by soil in three-phase system[J]．Biology and Fertility of Soils，2006，42（5）：418-425.

[88] Huang，Q.H.，Wang，Z.J.，Wang，D.H.，Ma，M. and Jin，X.C phosphorus testing and phosphorus mobility in Taihu Lake，:.Environmental soil China. Pedosphere，2004，14(4)461-466

[89] Robinson，J.S.，Sharpley，A.N. and Smith，S.J. Development of a method to determine bioavailable phosphorus loss in agricultural runoff. Agriculture Ecosystems&Environment，1994，47(4): 287-297.

[90] Hupfer，M.，G?chter，R.&Giovanoli，R.，1995.Transformation of phosphorus species in settling seston and during early sediment diagenesis.Aquatic Sciences57:305-324.

[91] Butkus，S.R.，E.B.Welch，R.R.Horner，and D.E.Spyridakis.1988.Lake response modeling using biologically available phosphorus.Journal of Water Pollution Control Federation.60:1663-1669.

[92] Dorich，R.A.，D.W.Nelson，and L.E.Sommers.1980.Algal availability of sediment phosphorus in drainage water of the Black Creek watershed.Journal of Environmental Quality.9:557-563.

[93] 谢平.浅水湖泊内源磷负荷季节变化的生物驱动机制.中国科学 D 辑，2005，35(增刊 II)：11-23.

[94] 朱广伟，陈英旭.沉积物中有机质的环境行为研究进展[J].湖泊科学，2001，13(3)：272-279.

[95] SLOMP C P，MALSCHAERT J F P，VAN R W．The role of adsorption in sediment water exchanger of Phosphate in North sea continental margin sediments[J]．Limnology oceanography，1998，43：832-846.

[96] 刘索美，张经.沉积物间隙水的几种制备方法.海洋环境科学，1999，18(2)：66-71.

[97] 胡俊，刘永定，刘剑彤.滇池沉积物间隙水中氮、磷形态及相关性的研究.环境科学学报2005.25(10)：1391-1396.

[98] 高磊，李道季，余立华.长江口崇明东滩沉积物间隙水中营养盐剖面及其数学模拟.沉积学报，2006，24(5)：722-733.

[99] 国家环保局《水和废水监测分析方法》编委会.水和废水监测分析方法(第三版)[M].北京：中国环境科学出版社，1989.

[100]金相灿主编.沉积物污染化学.北京:中国环境科学出版社，1992:26-27，72-74.

[101]KASHEFIPOUR S M，FALCONER R A．Longitudinal Dispersion Coefficients in Natural Channels[J]．Water Res，2002，36，1596-1608.

[102] 吴丰昌.博士论文.云贵高原湖泊沉积物-水界面氮、磷和硫的生物地球化学作用和生态环境效应:22-31.

[103] SHINJIRO S，DAWIT S，CHARLES H，et al. Phosphorus Speciation in Manure and Manure-Amended Soils UsingSpectroscopy[J]. Environ. Sci. Technol，2005，39：7485-7491.