

文章编号: 0254 - 5357(2011)06 - 0785 - 10

## 沉积物中磷的赋存形态及磷形态顺序提取分析方法

许春雪<sup>1</sup>, 袁建<sup>1</sup>, 王亚平<sup>1</sup>, 王苏明<sup>1</sup>, 代阿芳<sup>1,2</sup>

(1. 国家地质实验测试中心, 北京 100037; 2. 中国地质大学(武汉), 湖北 武汉 430074)

**摘要:** 阐述了当前我国水体富营养化的现状, 水体的富营养化与水体中磷、氮的浓度以及二者的浓度比值有着密切的关系。水体富营养化时氮和磷的浓度均很高, 但没有一个固定的值, 是在一个较宽泛的富营养范围内, 氮和磷的浓度比值大多在 10:1 ~ 20:1。湖泊沉积物作为湖泊水体中磷的重要蓄积库, 是湖泊流域磷循环的重要归属, 也是湖泊水体内源性磷的主要来源, 沉积物中极少量的稳定磷转化为活性磷就会造成湖泊水体富营养化。文中介绍了沉积物中无机磷形态的分类, 评述了欧盟标准局在研制湖泊沉积物磷形态标准物质时比对采用的 4 种提取方法 (Willimas 法、Hieltjes - Lijklema 法、Ruttenberg 法、Golterman 法), 总结了国内外学者所应用的沉积物中磷的各种形态提取方法和磷各形态的分析测定方法, 国内学者应用的方法是在国外学者方法的基础上提出的, 阐述了顺序提取方法及其地球化学意义。简要评述了湖泊沉积物中磷的生物释放、物理释放和化学释放三种释放机制, 这三种释放机制相辅相成, 在一特定的环境条件下某一过程可能占主导地位来控制沉积物磷的释放。最后提出应该加强对沉积物中磷的各种形态的专属提取剂及其提取有效性的分子表征和检测, 更加细化对于沉积物中磷形态的分类和创新各种磷形态的分析方法, 建立沉积物 - 水体磷的迁移、循环和转化模型, 这对于从根本上解决富营养化问题具有重要意义。

**关键词:** 磷形态; 沉积物; 顺序提取; 富营养化

## Speciation and Release Mechanism of Phosphorus in Sediments and Analysis Methods for Sequential Extraction

XU Chun-xue<sup>1</sup>, YUAN Jian<sup>1</sup>, WANG Ya-ping<sup>1</sup>, WANG Su-ming<sup>1</sup>, DAI A-fang<sup>1,2</sup>

(1. National Research Center for Geoanalysis, Beijing 100037, China;

2. China University of Geosciences, Wuhan 430074, China)

**Abstract:** This article introduces the concept of chemical speciation analysis, the current status about eutrophication in China and the relationship between nitrogen and phosphorus in eutrophication. It considers that eutrophication has a close relationship with the concentration of phosphorus and nitrogen and their concentration ratio in water. If eutrophication occurs in one lake, the concentration of nitrogen and phosphorus are very high, but are not a fixed value, but rather in a relatively broad range. Moreover, the ratio of phosphorus and nitrogen is almost between 10 - 20. As the important accumulation reservoir of phosphorus in lakes, phosphorus in sediments is the main source of endogenous phosphorus, a small amount of stable phosphorus changed into reactive phosphorus could cause lake eutrophication. Therefore, the article discusses the classification and relationship between various speciations of phosphorus and the mechanism of phosphorus on eutrophication in sediments. It analyzes the four phosphorus extractable methods used by the

收稿日期: 2011 - 06 - 01; 接受日期: 2011 - 10 - 10

基金项目: 科技基础性工作专项(2008FY130200)

作者简介: 许春雪, 助理研究员, 从事分析测试和环境地球化学研究工作。E-mail: xuchunxue1980@163.com。

European Commission when they developed the phosphorus reference materials in sediments: namely, the Williams method, Hieltjes-Lijklema method, Ruttenberg method and Golterman method. It summarizes the domestic and foreign scholars applied extractable method and determination method about phosphorus in sediments. The domestic scholars application methods are based on the foreign scholars used methods, expounding the geochemical significance of sequential extraction methods. Also reviewed are the release mechanism of phosphorus in sediments. Establishing sediments-phosphorus in water migration, circulation and transformation model which have great significance has been proposed because it could solve the problem of eutrophication fundamentally.

**Key words:** phosphorus speciation; sediments; sequential extraction; eutrophication

## 1 沉积物中磷的形态

地壳中的磷属于常量元素,平均含量高达0.105% (1050 mg/kg)。不同地域的岩石、土壤或沉积物中磷的含量不同,但基本超过数百 mg/kg。地壳中大约有200多种无机磷酸盐类物质,常见的有钙磷酸盐、铁磷酸盐、铝磷酸盐等,其中钙磷酸盐占了绝大部分,主要为磷灰石族矿物。磷灰石根据附加阴离子,又分为氟磷灰石  $[\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{F})_2]$ 、碳氟磷灰石  $[\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{CO}_3\text{F}_2)]$ 、羟基磷灰石  $[\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2]$ 、氯磷灰石  $[\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{Cl})_2]$  等<sup>[1]</sup>,其中纯羟基磷灰石在矿物中很少见,通常  $\text{PO}_4^{3-}$ 、 $\text{OH}^-$  都会被一些其他阴离子取代。岩石矿物、土壤中的磷可以通过风化、侵蚀等地质现象进入到湖泊水体中,构成了湖泊水体中磷的自然来源;而农业上的磷肥、工业、生活污水中磷进入湖泊水体成为磷的人为来源,构成了湖泊水体中磷的外源性来源。

从地质尺度来看,湖泊沉积物是湖泊营养物质的重要蓄积库,是湖泊流域磷循环的重要归属,也是湖泊内源性磷的主要来源。金相灿等<sup>[2]</sup>调查的长江中下游浅水湖沉积物样品中,总磷含量在217.8~3337.2 mg/kg。磷在湖泊中的聚集来自于外部输入和沉积物的内部填充,它的迁移取决于其在沉积物中的形式<sup>[3]</sup>。而沉积物中磷以无机磷和有机磷两大类形式存在,其中无机磷的存在形式可以进一步分为易交换态磷或弱吸附态磷、铝结合磷、铁结合磷、闭蓄态磷、钙结合磷、原生碎屑磷<sup>[4]</sup>。也有学者将无机磷分为可溶性磷(DP,与易交换态磷或弱吸附态磷相似)、铁结合态磷(Fe-P)、铝结合态磷(Al-P)、钙结合态磷(Ca-P)、闭蓄态磷(Oc-P)<sup>[5]</sup>。由于有机磷分离和鉴定困难,因此许多学者将有机磷看作一个形态,实际上有机磷又可以分为糖类磷酸盐、核苷酸、腐殖质和富里酸部分、磷酸酯、磷酸盐<sup>[6]</sup>。当湖泊外源性磷的来源得到有效控制时,内源性的来源就成为湖泊水体中磷的主要来源。

## 2 水体富营养化中磷的作用

水体富营养化是发生水华现象发生的物质基础,是当今世界面临的一个严重的环境问题,国际上30%~40%湖泊遭受不同程度的影响<sup>[7]</sup>。在我国大于1 km<sup>2</sup>的2300多个天然湖泊中,24%介于富营养化和高度富营养化中,32%介于营养化和富营养化之间。富营养化的主要指标有营养因子、环境因子和生物因子三类,其中营养因子是富营养化的根本原因,而在营养因子中,氮、磷对水的富营养化起关键性作用。一般认为,藻类生长N和P的适宜浓度范围是N不低于0.1 mg/L,P不低于0.009 mg/L,且N/P的浓度均不超过45 mg/L。但发生水华时N、P的浓度一般都比比较高,多在富营养化的水平以上(总氮0.2 mg/L,总磷0.02 mg/L)。例如,我国汉江发生水华期间N、P的浓度分别为1.126~1.635 mg/L、0.0507~0.1962 mg/L<sup>[8]</sup>。草海是云南滇池的重要组成部分,在20世纪90年代后期滇池发生水华现象时草海的N、P浓度分别为7.56~11.89 mg/L和0.55~1.06 mg/L,滇池外海的N、P浓度分别为1.95~2.13 mg/L和0.22~0.33 mg/L<sup>[9-10]</sup>。因此可以看出虽然发生水华现象水体的N、P浓度都很高,但是并没有一个固定的值,是在一个较宽泛的富营养范围内。

普遍认为,N/P浓度比(简称N/P值)与富营养化有着重要的关系,涉及藻类的繁殖,同样受到人们的关注。根据藻类体内的N、P的原子个数比16:1(折合成质量比约为7:1),推测水中N/P值为7:1时最有利于藻类的吸收利用,即理论上这是水体中藻类生长的最佳N/P比值,对富营养化藻类而言可能具有独特的生物学效应,最容易引起富营养化<sup>[11]</sup>。但是通过对富营养化水体的实地调查和实验发现所得的N/P实际值与理论值7:1有着不同。如汉江三次发生水华期间,N/P值在10~15,尤其在13:1时富营养化最为严重<sup>[8]</sup>。太湖发生水华时N/P值几乎一直在25:1以上<sup>[12]</sup>。孙凌等在水族箱中进行生态模拟试验发现,在N/P值分别为

25 : 1, 50 : 1 的情况下才发生了水华,而在 0.5 : 1 和 7.2 : 1 时则没有发生水华。综合调查和实验数据可以看出:N/P 值与 N、P 的浓度一样,目前还没发现发生水华现象的固定的 N/P 值,但是 N/P 值大多在 10 : 1 ~ 20 : 1(或大于 20 : 1)。N/P 值低于 10 : 1 的例子也有不少报道,如滇池的外海发生水华时 N/P 值为 6.3 : 1<sup>[9-10]</sup>。而低于 6.3 : 1 时发生水华的情况则很少见。在水流速、温度和光照等条件适宜的情况下,沉积物中活性磷的浓度只要达到 0.010 ~ 0.025 mg/L,就能引发水华爆发,因此只要极少量的稳定磷转化为活性磷就会造成湖

泊的水华现象。图 1 列出了控制和治理水体富营养化的方法。

研究沉积物中磷的赋存形态,建立各种形态磷的顺序提取方法,以及建立沉积物 - 水体磷的迁移、循环和转化模型,有助于更好地解释内源性磷对于水体富营养化的贡献,为最终建立治理水体富营养化的理论模型,从而在根本上治理水体的富营养化奠定基础。由于无机磷是导致水体富营养化的关键因素,本文主要阐述沉积物中无机磷各个形态的地球化学特征和意义。

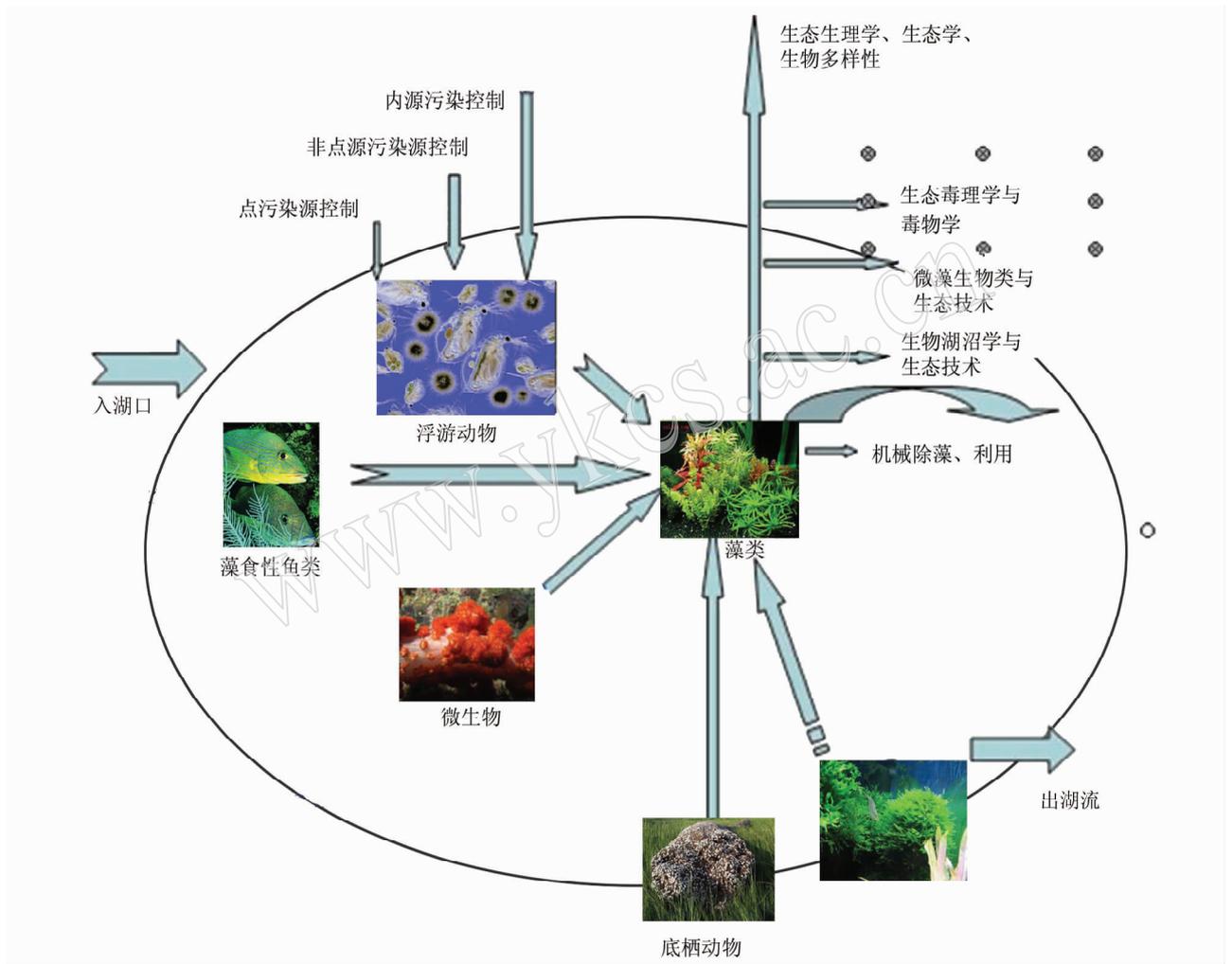


图 1 湖泊富营养化防治措施

Fig. 1 The measures of control lake eutrophication

### 3 沉积物中无机磷形态分类和地球化学意义

在大部分湖泊、河流中,无机磷含量一般占水体总磷的 60%,甚至达到 80% 以上,因此无机磷的分析对于研究沉积物中磷的吸附 - 释放、水体富营养化的贡献等有重要意义。而有机磷在提取过程中也是通过高

温灰化法将有机磷转化为无机磷来提取的,有机磷本身很难被生物利用。沉积物中无机磷形态主要分为以下几类。

#### 3.1 易交换态磷或弱吸附态磷

易交换态磷或弱吸附态磷,主要是指被沉积物中

活性的 Fe/Mn 氧化物、氢氧化物以及黏土矿物等颗粒表面吸附或共沉淀的磷<sup>[13]</sup>。使用的提取剂有 NaCl、NH<sub>4</sub>Cl<sup>[14-15]</sup>、MgCl<sub>2</sub><sup>[16]</sup>等,NaCl 和 MgCl<sub>2</sub> 也用来降低连续提取过程中的再吸附效应。在磷的各种形态中,易交换态磷或弱吸附态磷易进入水体被生物吸附和利用,这类磷的含量通常不是很高,但却是最容易被生物利用的部分。温度、pH、水动力条件及生物扰动等因素都可能导致这些形态的磷向上覆水体的扩散,从而影响水体的营养状况。

### 3.2 铁结合磷(Fe-P)和铝结合磷(Al-P)

铁结合磷(Fe-P)和铝结合磷(Al-P)两种形态的磷是潜在的活性磷,在一定条件下可以进入水体被生物利用,例如 Fe-P 容易受到环境变化的影响,在富氧环境下铁易以 Fe<sup>3+</sup> 存在,Fe<sup>3+</sup> 容易与 P 结合,以磷酸盐形成沉淀,这时 Fe-P 就是潜在的内源性磷释放源。在厌氧或缺氧环境中,难溶性的 Fe(OH)<sub>3</sub> 容易变成可溶性的 Fe(OH)<sub>2</sub>,可使与 Fe 结合的磷大量进入水体,加速水体的富营养化<sup>[17]</sup>。而 Al-P 很容易从底泥中溶出,水中相当多的化合物可作为它们的提取剂。在相当的时间内,Fe-P 与 Al-P 存在一个转化过程,底泥中的 Al-P 将逐渐转化成 Fe-P。同样在面灰性土质中,存在着向钙结合磷(Ca-P)的转化<sup>[18]</sup>。

### 3.3 钙结合磷(Ca-P)

沉积物中的钙结合磷(Ca-P)主要以钙的磷酸盐形式存在,这主要指与自生磷灰石、湖泊沉积碳酸钙以及生物骨骼等的含磷矿物有关的沉积磷存在形态。Ca-P 作为一种难溶性的物质,以磷酸盐的形式存在于底泥中,因此对磷从底泥向水体释放的促进作用较小<sup>[16,19]</sup>,也很难被生物利用<sup>[20]</sup>。但是当水体中 CO<sub>2</sub> 的量足够大时能够增大 Ca-P 的可溶性,促进 Ca-P 的释放,会使湖泊富营养化更加严重。

### 3.4 闭蓄态磷(Oc-P)

闭蓄态磷(Oc-P)主要是一层 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 胶膜所包裹的磷盐,这种磷盐包括一部分 Al-P 和 Ca-P,被沉积物吸附后,被一层 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 包裹在颗粒表面上,能长时间地存在。Oc-P 的磷被认为是生物不可利用的磷<sup>[19,21]</sup>。

## 4 沉积物中磷形态的提取方法

不同区域由于各种物理化学条件和生物环境的变化,对沉积物中磷的形态分布有很大的影响。因此探讨沉积物中磷的存在形态,有助于获得沉积环境的相关信息,了解物质迁移、成岩过程以及磷和其他生物元素的循环。沉积物中磷的形态分布研究起始于土壤学

家在农业研究上对土壤中磷的各种形态及有效性探讨,并总结出了较为成熟的形态分步提取方法和各形态的分析方法。近年来,随着生物地球化学研究的深入,地质学家和地球化学家将土壤中磷的分析方法引入沉积物中磷的研究并加以改进<sup>[10]</sup>。

由于同一元素的不同形态具有不同的活性,因而对环境对人体健康的影响不同,定性、定量地测定样品中特定元素的形态是评价元素毒性、研究其迁移和转化规律的重要依据<sup>[22]</sup>。在这种情况下,形态分析逐渐成为分析化学的一个重要分支,也是当代科学研究的活跃领域之一<sup>[23]</sup>。因此在对化学形态的定义就显得很重要,国内外曾有很多学者对其进行定义。直到 2000 年国际纯粹与应用化学联合会(IUPAC)规定痕量元素形态分析的定义才统一了有关形态分析的术语。化学形态(chemical species)定义为一种元素的特有形式,如同位素组成、电子或氧化状态、化合物或分子结构等。形态(speciation)定义为一种元素的形态,即该元素在一个体系中特定化学形式的分布。形态分析(speciation analysis)定义为识别和(或)定量测量样品中的一种或多种化学形式的分析工作。顺序提取(sequential extraction)定义为根据物理性质(如粒度、溶解度等)或化学性质(如结合状态、反应活性等)将样品中一种或一组被测定物质进行分类提取的过程<sup>[24]</sup>。

目前许多学者都发表了关于磷形态分析的研究成果,但不同学者运用的方法不尽相同,当然其中也有许多局限性需要改进。目前应用最多的是顺序提取方法(sequential extraction),现在国内外广泛使用的顺序提取方法大都是在 Tessier 等<sup>[25]</sup>于 1979 年提出的土壤沉积物样品中重金属元素顺序提取方法的基础上发展起来的,迄今为止应用最为普遍,其中应用结果最好的提取方法是欧盟的 BCR 顺序提取法<sup>[3]</sup>。

许多方法可以用于沉积物中磷的测定,如海藻的生物分析、化学形态分析、阴离子树脂交换、电渗析和同位素交换<sup>[26]</sup>等,其中化学形态分析被广泛应用<sup>[27]</sup>。

### 4.1 磷形态的顺序提取法

为了研究沉积物中磷的不同形态,许多磷形态化学顺序提取法得到了运用。它的原理是利用不同化学浸提剂的特性,将沉积物中各种形态的无机磷加以逐级分离。本文阐述在 Tessier 等<sup>[25]</sup>研究结果基础上发展起来的顺序提取方法——BCR 顺序提取方法。

欧共体标准物质局(BCR,现名欧共体标准测量与检测局 SM&T)为解决由于不同的学者使用的流程各异、缺乏一致的实验步骤和相关标准物质、世界各地实

实验室的数据缺乏可比性等问题,欧盟委员会通过建立标准,测量和测试框架发起了一个综合性项目,主要目的是:①设计一个合理的顺序提取流程;②测试内部试验研究中所选用的流程;③鉴定沉积物标准物质中的磷元素。该项目 1996 年开始已经验证了 4 种方法

(Willimas 法<sup>[28]</sup>、Hieltjes-Lijklema 法<sup>[14]</sup>、Ruttenberg<sup>[29-30]</sup>法、Golterman<sup>[13]</sup>法),被看作是获得一个综合的标准方法的基础。这 4 种提取方法使用的反应剂以及相应的磷形态概述见表 1。

表 1 4 种顺序提取程序中使用的反应剂以及相应的磷形态

Table 1 Applied reagent and corresponding fractions of P in four sequential extraction schemes

提取方法	第 1 步	第 2 步	第 3 步	第 4 步	第 5 步	
Willimas 法	使用的反应剂	1 mol/L NaOH 溶液	1 mol/L HCl + 3.5 mol/L HCl	3.5 mol/L HCl + 煅烧	1 mol/L HCl + 煅烧	-
	相应的磷形态	生物可用的 Fe - P	非生物可用的 Ca - P	总磷	部分生物可用的有机磷	-
Hieltjes - Lijklema 法	使用的反应剂	1 mol/L NH <sub>4</sub> Cl	0.1 mol/L NaOH 溶液	0.5 mol/L HCl	-	-
	相应的磷形态	生物可用的不稳定的磷	生物可用的 Fe - P	非生物可用的 Ca - P	-	-
Golterman 法	使用的反应剂	水	0.05 mol/L Ca - EDTA + 连二亚硫酸盐	0.1 mol/L Na <sub>2</sub> - EDTA	0.25 mol/L H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	2 mol/L NaOH 溶液
	相应的磷形态	生物可用的不稳定的磷	生物可用的 Fe - P	生物不可用的 Ca - P	生物可用的酸性溶解的有机磷	非可用的还原态的有机磷
Ruttenberg 法	使用的反应剂	1 mol/L MgCl <sub>2</sub> 溶液	0.3 mol/L 柠檬酸钠 + 1 mol/L NaHCO <sub>3</sub> 溶液	1 mol/L NaAc 溶液	1 mol/L HCl	1 mol/L HCl + 煅烧
	相应的磷形态	易吸收的生物可用的磷	生物可用的 Fe - P	自生的磷灰石 Ca - P、非可用的生物性磷灰石	非可用的碎屑磷灰石态磷	部分可用的有机磷

表 2 4 种顺序提取方法的优缺点

Table 2 The advantages and disadvantages of the four sequential extraction methods

顺序提取方法	优点	缺点
Willimas 法	简单,实用	部分 NaOH 提取的磷被 CaCO <sub>3</sub> 吸收
Hieltjes - Lijklema 法	简单,实用	NaOH 溶解少量的 Fe - P、Al - P; 有机磷的水解; 与生物可用性没联系
Ruttenberg 法	可以提取特定的组分; 可以提取有机磷部分; 提供关于生物可用性部分的信息	不实用; NTA、EDTA 干扰磷的测定; 溶液制备复杂; 在一些沉积物中, 必须要重复提取
Golterman 法	不同磷酸盐形态的区别; 提取液中磷不会再次分布于剩余的固体表面	时间长, 不实用

Willimas 法和 Hieltjes - Lijklema 法是用 NaOH 溶解 Fe 和 HCl 溶解 Ca, Fe - P 与 NaOH 的水解反应使 Fe - P 中的磷酸根转化而释放。就 Hieltjes - Lijklema 法来说, NaOH 提取先于 NH<sub>4</sub>Cl 的提取, Willimas 法导致含磷酸钙的沉积物中磷酸盐的再吸附。Hieltjes -

Lijklema 法中可能有少量的 Fe - P 和 Al - P 未溶解。NaOH 作为提取剂会溶解部分有机物质, 而 HCl 作为提取剂会使酸溶解的那部分有机质释放。

Golterman 法中, 反应剂 EDTA 代替了 NaOH/HCl, 这是由于强酸和强碱溶液反应太剧烈, 会破坏黏土结合态磷(即一部分可交换态磷)和有机磷, 在顺序提取中应该避免使用。在这个方法中, 螯合剂如 EDTA 能够提取 Fe - P 和 Ca - P 而不受到黏土结合态或有机磷的干扰。这种方法的缺陷是 EDTA 可能对磷的测定带来干扰。

Ruttenberg 法最初是用于海洋沉积物中磷的提取, 分为五步, 分别提取弱吸附或可交换态的磷、与铁结合的磷、自生的磷酸盐的氟磷灰石 + 源于生物的磷灰石 + 结合磷的 CaCO<sub>3</sub>、碎屑的磷灰石和有机磷。它首次提出区分原生碎屑磷和自生 Ca - P 的磷形态分离方法, 比较适合研究沉积物中磷的生物地球化学行为, 尤其是对于研究水生生物生产力旺盛水域的沉积物中的磷形态更有意义。而且在各种磷形态提取前先用 MgCl<sub>2</sub> 和水洗涤残留物, 再进行下一步提取, 这在很大程度上降低连续提取过程的再吸附效应, 并解决了

由于提取中磷再次分布于剩余固体表面的问题<sup>[3]</sup>。然而 Ruttenberg 法仅仅侧重于碎屑磷和原生磷的分离,对其他形态的磷的分离不够,例如第二步提取的实际上是 Al - P、Fe - P 和闭蓄态磷的总和,如果仅认为是 Fe - P 则过于偏颇。

通过数据比较和综合考虑,最后欧盟选用 Willimas 法为标准方法。这主要是基于两个原因:①实验说明对于相同的沉积物用不同的提取方案所得的结果有很多不同,因此证明了有必要开发一种协调的程序;②修正的 Willimas 提取方案对于达到结果的准确性来说是最有前途的方法<sup>[3]</sup>。具体的比对数据可以查阅参考文献[3]。该文献在附录中给出了磷的顺序提取流程标准方案(根据 Williams 方法修正)。该方案中将沉积物中的磷分为:NAIP(非磷灰石中的无机磷,即与 Fe、Al、Mn 结合的磷),AP(磷灰石中的无机磷,即与 Ca 结合的磷),无机磷(IP),有机磷(OP),总磷(TP)。根据所得数据可以推断其中的关系是:

$$TP = IP + OP$$

$$IP = NAIP + AP$$

土壤中的磷分为无机磷和有机磷,有机磷是不溶于任何提取剂的,因此必须要经过高温煅烧,使有机磷转化为可溶性的磷酸盐,经 HCl 提取后测得的即为沉积物样品中有机磷含量。在煅烧之前要先将样品中的无机磷提取干净,而所有的无机磷都可以用提取剂提取,无机磷又分为磷灰石中的磷和非磷灰石中的磷,因此也可推断出上述关系。但是至今还没有比较完整证明上述关系的理论研究,只是通过大量的测量数据得出的。本文作者认为其中在量值上的较小差异是由于有一些包含在难溶矿物或其他基体中的磷不能被顺序提取造成的。上述各种形态磷的关系式能够很好地表明磷的各形态之间的关系和表述沉积物中的磷对于研究富营养化的贡献,而对于这种关系的理论证明是日后亟待解决的问题。

其他文献中也给出了分别用紫外可见光谱法(UV - Vis)和电感耦合等离子体发射光谱法(ICP - AES)测得的 TP、OP、IP、NAIP、AP,通过该文献<sup>[6]</sup>所获得数据可近似得出:

$$TP^S = AP_{ICP-AES} + NAIP_{ICP-AES}$$

$$IP^S = AP_{UV-Vis} + NAIP_{UV-Vis}$$

$$OP^S = TP^S - IP^S$$

这是由于 ICP - AES 测定的是所有化学形态的磷,而 UV - Vis 测定的是无机磷,因此通常 ICP - AES 的结果高于 UV - Vis 测定的结果。用标准物质 CRM

BCR601 和 CRM BCR684 验证,也能得到上述的关系。

除了上述介绍的 4 种顺序提取方法外,国内还有许多类似的沉积物中磷的顺序提取方法,例如朱广伟等<sup>[31]</sup>、胡凯等<sup>[32]</sup>、胡俊等<sup>[33]</sup>都对沉积物中磷的顺序提取给出了具体的方案。

表 3 国内学者应用的沉积物中磷形态的顺序提取方法

Table 3 Sequential extraction methods for phosphorus in sediments applied by domestic scholars

国内学者	磷的形态分类	提取剂
朱广伟等 <sup>[31]</sup>	①可交换态	①MgCl <sub>2</sub> 溶液
	②铝结合态	②NH <sub>4</sub> F 溶液
	③钙结合态	③NaOH 溶液及 Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 溶液
	④闭蓄态磷	④NaOH - Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>4</sub> - 柠檬酸钠
	⑤自生钙磷	⑤HAc - NaAc 缓冲液
	⑥碎屑钙磷	⑥HCl
	⑦有机磷	⑦煅烧后用 HCl 提取
胡凯等 <sup>[32]</sup>	①松散性磷	①1 mol/L NH <sub>4</sub> Cl 溶液 (ph = 7)
	②铁结合态磷	②0.11 mol/L Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>4</sub> - NaHCO <sub>3</sub> 溶液
	③铝结合态磷	③0.1 mol/L NaOH 溶液
	④有机/细菌聚合磷	④0.1 mol/L NaOH 溶液提取后消解
	⑤结合态磷	测定与不消解测定的差值
	⑥残渣磷	⑤0.5 mol/L HCl
胡俊等 <sup>[33]</sup>	①松散吸附态磷	①NH <sub>4</sub> Cl 溶液
	②铁锰结合态磷	②BD 溶液(碳酸氢盐 - 次硫酸钠混合溶液)
	③铁铝结合态磷	③NaOH 溶液
	④结合态磷	④HCl

从表 3 中可以看出,国内学者应用的方法与国外学者应用的方法相似。朱广伟等的方法是在 Ruttenberg 法的基础上建立的,不同的是在 Ruttenberg 法中提取 Fe - P 时可能将少量的 Al - P 也一并提取了。朱广伟等将 Al - P 作为一个单独形态在 Fe - P 之前提取,另外还将闭蓄态磷作为顺序提取中的一个单独的形态,利用连二亚硫酸钠强烈的还原作用,使包蔽的氧化铁还原成亚铁,继而被柠檬酸钠配合,使氧化亚铁包裹不断剥离,而浸提出全部闭蓄态磷。这种方法对沉积物中的磷的形态划分更详细,对于研究沉积物中磷的形态和富营养化有重要意义。胡凯等的方法是综合了 Hieltjes - Lijklema 法和 Ruttenberg 法建立起来的,该方法认为残渣磷即闭蓄态磷,结合态磷指的 Ca - P,有机/细菌聚合磷即为有机磷,并没有将 Ca - P 进一步划分。胡俊等的方法也是在 Hieltjes - Lijklema 法和 Ruttenberg 法的基础上提出的,该方法认为铁锰结合态磷就是闭蓄态磷,并且与 Hieltjes - Lijklema 法和 Ruttenberg 法一样将 Fe - P 和 Al - P 一并提取,但

是没有提取有机磷。

## 4.2 磷形态分析的其他方法

近年来国内外许多学者在化学分级提取的基础上对沉积物中磷的形态和释放机理进行了大量的实验和研究<sup>[34-47]</sup>,也取得了不少的成果。例如,提取总磷时也可以用加入浓  $H_2SO_4$  和  $HClO_4$  的方法测定总磷含量<sup>[48]</sup>。我国学者翁焕新等<sup>[49]</sup>将土壤磷的提取方法 C-J法<sup>[50]</sup>稍加修正,测定了美国华盛顿河流和湖泊沉积物中的磷,发现不同结合态磷主要包括无机磷(Fe-P、Ca-P、Al-P),固着态 Fe-P 和 Al-P。

## 5 沉积物中磷形态分析的测定方法

国内外测定沉积物中磷的方法大多采用 Murphy 等<sup>[26]</sup>建立的二氯化锡-磷钼蓝分光光度法、Eisenreich 等<sup>[51]</sup>改进的混合液钼锑抗光度法和 ICP-AES 法。国内也有学者采用钼磷钼蓝光度法<sup>[52]</sup>和罗丹明 B 显色分光光度法测定<sup>[53]</sup>水系沉积物中的磷。比色法的原理是在酸性介质中,活性磷酸盐与钼酸铵反应生成磷钼杂多酸,用抗坏血酸还原为磷钼蓝后采用比色法将其测定。一些学者已经研究了 EDTA 的存在对于比色法测定的干扰<sup>[54]</sup>,而其他提取剂对于测定不会产生干扰。

ICP-AES 测定样品时,当 K、Na、Ca、Mg 存在较高浓度时会使检测信号减弱而背景信号增强<sup>[55]</sup>,因此在磷的顺序提取时特别要注意 Na、Ca。实验研究表明<sup>[56-58]</sup>,Na 的浓度在 1000 mg/L、Ca 的浓度在 100 mg/L 对测量有干扰作用,所以当提取剂中有 Na 和 Ca 这两种元素时应该在标准溶液中加入这两种元素(即标准液与测定液有相同的基体)。

ICP-AES 测定的是所有化学形态的磷,而 UV-Vis 测定的是无机磷,因此当样品中的磷不只有无机磷存在时,两种方法测定的结果是不同的。通常用 ICP-AES 测定的结果要高于 UV-Vis 测定的结果,这说明沉积物中的磷不只是以无机磷形式存在,差异的大小是由提取剂和样品决定的,因此两种技术不能用于同一样品的测定,必须选取一种技术测定<sup>[59]</sup>。

## 6 沉积物中磷的释放机制

沉积物中磷的释放机制研究对防治水体的富营养化同样重要。深水湖泊沉积物中磷的释放比较有规律,随季节变化呈周期性变化,而浅水沉积物中磷的释放比较复杂。一方面,浅水湖泊中由于水浅,温度等理化性质分层不明显,风浪作用对沉积物-水界面的干扰大,表层沉积物的氧化比较充分,铁锰氧化物等胶体

通过吸附作用对磷的迁移控制作用也较大,有利于沉积物中磷的固定;另一方面,与深水湖泊相比,浅水湖泊单位体积的水拥有更大面积的沉积物表面,风浪作用更容易扰动沉积物-水界面,沉积物与水体的接触机会大大增加,沉积物与水之间磷的交换作用更加充分,尤其是在湖面开阔、风的吹程长的大型湖泊中,沉积物对水体磷的影响也更为直接和频繁。研究浅水湖泊沉积物中磷的地球化学规律,对正确认识浅水湖泊的内源负荷特点及揭示水华爆发机制都有重要意义<sup>[60]</sup>。磷从沉积物中释放出来,有很多因素对其产生影响,如溶解氧(DO)、pH 值、氧化态氮、铁含量、温度、微生物活动等。在诸多的因素中,溶解氧、氧化态氮、铁含量都是影响沉积物表层的氧化还原电位(Eh 值),而影响磷的析出。Eh 值提高,增强沉积物对磷的吸附能力,从而阻碍了磷酸盐从沉积物中的释放。应该指出,溶解氧的影响是最显著和明确的,同时 pH 值和温度也是两个显著影响因素<sup>[50]</sup>。

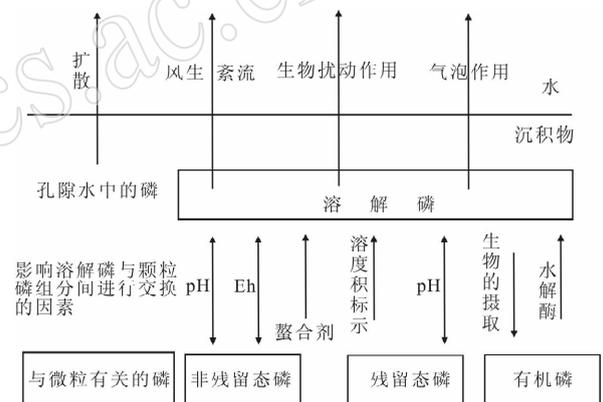


图2 湖泊沉积物释放磷图解

Fig. 2 The illustrations of release phosphorus from lake sediments

沉积物中营养盐的释放对水体营养水平有着不可忽视的影响,研究富营养化湖泊沉积物磷的释放行为对于湖泊水质的治理和预测具有非常重要的指导意义。沉积物磷的释放涉及的过程有解吸附、分解、配位体交换以及酶水解作用。当沉积物中磷以可溶解无机磷形式存在时,可通过扩散、风引起的沉积物再悬浮、生物扰动以及平流(如气体沸腾)等方式进入上覆水体<sup>[61]</sup>。影响沉积物磷释放的因子很多,例如:沉积物中磷的含量和形态,沉积物组成,环境因子(包括氧化还原电位、生物活性、pH 值、扰动、温度)<sup>[62]</sup>。

沉积物中磷的释放机制包括生物释放、物理释放、化学释放。

## 6.1 生物释放

生物释放大致有3条途径:细菌释放、大型水生植物的释放和底栖生物的消化道释放。沉积物中细菌引起的磷的释放是沉积物释磷的重要机制,细菌分解可使沉积物中的有机化合物矿化释放多磷酸盐,并且细菌能把不溶性磷化合物转化为可溶性磷化合物,进而向水体释放<sup>[63]</sup>。大型水生植物不仅可由茎叶的分泌作用将磷释放到水中,而且在死亡后的分解过程中可把磷释入上覆水体。

## 6.2 物理释放

磷自沉积物的物理释放主要有两条途径。①由沉积物间隙水与上覆水体间溶解磷的浓度梯度所产生的扩散作用;②由于风吹、波浪等扰动引起的沉积物再悬浮而产生的磷释放<sup>[64]</sup>。

## 6.3 化学释放

对非石灰性沉积物而言,在厌氧条件下Fe-P矿物的还原是沉积物磷释放的经典理论。沉积物-水界面磷的扩散量主要由 $Fe^{3+}$ 控制, $PO_4^{3-}$ 与之吸附形成固体 $FeOOH-PO_4$ 化合物,有机成分也可形成一部分 $PO_4^{3-}$ 吸附的三价铁化合物。当下层水处于厌氧状态时,沉积物Eh降低,这些三价铁化合物溶解, $Fe^{2+}$ 和 $PO_4^{3-}$ 释放到上覆水中<sup>[65]</sup>。最近又提出了沉积物中自由硫化物的大量存在,硬水体系中方解石的形成都可能是引起磷释放的机制<sup>[66]</sup>。在好气条件下沉积物也可因化学作用释放磷酸盐,磷的氧化物的释放既因沉积物有机磷的矿化作用,又因由化学和生物过程引起的结合松弛的磷酸盐的解吸作用所引起。

湖泊沉积物磷的释放受到一系列物理、化学、生物过程的控制,以上3种释放机制是相辅相成的,在一特定的环境条件下,某一过程可能占主导地位来控制沉积物磷的释放。

## 7 结语

当前国内外对水体富营养化及其发生机理开展了许多研究,特别是导致富营养化的元素的形态研究,已取得了不少成果,在一定程度上对防治水体的富营养化问题发挥了很大的作用。本文在总结前人的研究成果的基础上,阐述了沉积物中磷的存在形态、分级提取方法和释放机制等,更好地揭示了沉积物中内源性的磷对于水体富营养化的贡献,让人们更透彻地认识富营养化过程中沉积物中磷的贡献,对于开发更加合理的方法治理水体的富营养化和净化水体环境有重大的意义。但是也应该看到,目前的研究成果还不能在根本上消除水

体的富营养化的问题,一些地区的水域富营养化问题仍然非常严重。这就促使科技工作者继续深入研究富营养化的机理,应该加强对沉积物中磷的各种形态的专属提取剂及其提取有效性的分子表征和检测,更加细化对于沉积物中磷形态的分类,创新各种磷形态的分析方法,建立沉积物-水体磷的迁移、循环和转化模型,这对于从根本上解决富营养化问题具有重要意义。

## 8 参考文献

- [1] 王濮,潘兆棹,翁玲宝.系统矿物学[M].北京:地质出版社,1987:163-207.
- [2] 金相灿,庞燕,王圣瑞.长江中下游浅水湖沉积物磷形态及其分布特征研究[J].农业环境科学学报,2008,27(1):279-285.
- [3] Ruban V, Rauret G. European commission BCR information report [R]. European Commission, 2001: 1-25.
- [4] 李悦,乌大年,薛永先.沉积物中不同形态磷提取方法的改进及其环境地球化学意义[J].海洋环境科学,1998,17(1):15-20.
- [5] 金相灿,屠清瑛.湖泊富营养化调查规范[M].2版.北京:中国环境科学出版社,1990:226-229.
- [6] Patricia P, Gemma R. Shortened screening method for phosphorus fractionation in sediments A complementary approach to the standards, measurements and testing harmonised protocol [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2004, 508:201-206.
- [7] 徐轶群,熊慧欣,赵秀兰.底泥磷的吸附和释放研究进展[J].重庆环境科学,2003,25(11):147-149.
- [8] 窦明,谢平,夏军,沈晓鲤,方芳.汉江水华问题研究[J].水科学进展,2002,13(5):557-561.
- [9] 拓元蒙.滇池富营养化现状、趋势及其综合防治对策[J].云南环境科学,2002,21(1):35-37.
- [10] 刘丽萍,张秀敏,赵样华.滇池水华综合控制对策探讨[J].工艺环境科学,2001,21(12):745-747.
- [11] 陈琼.氮、磷对水华发生的影响[J].生物学通报,2006,41(5):12-14.
- [12] 秦伯强.长江中下游浅水湖泊富营养化发生机制与控制途径初探[J].湖泊科学,2002,14(3):193-201.
- [13] Ruttenberg K C. Development of a sequential extraction method for different forms of phosphorus in marine sediments[J]. *Limnology Oceanography*, 1992, 37:1460-1482.
- [14] Hieltsjes A H, Lijklema L. Fractionation of inorganic phosphorus in calcareous sediments [J]. *Journal of Environmental Quality*, 1980, 8:130-132.

- [15] Schenau S J, De Lange G J. A novel chemical method to quantify fish debris in marine sediments [J]. *Limnology and Oceanography*, 2000, 45: 963 - 971.
- [16] Jensen H S, McGlathery K J, Marino R, Howarth R W. Forms and availability of sediment phosphorus in carbonate sand of Bermuda Seagrass Beds [J]. *Limnology and oceanography*, 1998, 43(5): 799 - 810.
- [17] 陈豁然, 杨梦兵, 王中伟, 况武. 底泥磷形态及分布特征对水体富营养化的影响 [J]. *污染防治技术*, 2009, 22(5): 81 - 83.
- [18] 陈田耕. 关于磷自沉积物的释放 [J]. *环境污染治理技术与设备*, 1988, 9(1): 36 - 42.
- [19] Filippelli G M, Delaney M L. Phosphorus geochemistry of equatorial Pacific sediments [J]. *Geochem Cosmochim Acta*, 1996, 60(9): 1971 - 1980.
- [20] 郑爱榕, 沈海维, 李文权. 沉积物中磷的存在形态及其生物可利用性研究 [J]. *海洋学报*, 2004, 26(4): 49 - 57.
- [21] 傅庆红, 蒋新. 湖泊沉积物中磷的形态分析及其释放研究 [J]. *四川环境*, 1994, 13(4): 22 - 23.
- [22] Lamy I, Boutgeviset S, Bermond A. Soil cadmium mobility as a consequence of sewage sludge disposal [J]. *Journal of Environmental Quality*, 1993, 22: 731 - 737.
- [23] Agata K, Jacek N. The role of speciation in analytical chemistry [J]. *Trends in Analytical Chemistry*, 2000, 19(2-3): 69 - 79.
- [24] 王亚平, 黄毅, 王苏明, 许春雪, 刘妹. 土壤和沉积物中元素的化学形态及其顺序提取法 [J]. *地质通报*, 2005, 24(8): 728 - 734.
- [25] Tessier A, Campbell P G C, Bisson M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metal [J]. *Analytical Chemistry*, 1979, 51: 844 - 851.
- [26] Murphy J, Riley J R. A modified single solution method for the determination of phosphate in natural waters [J]. *Analytica Chimica Acta*, 1962, 27: 31 - 36.
- [27] Gunatilaka A, Herodek S, Istanovics V, Dobolyi E A. Biological availability of sediment phosphorus. In: sediment phosphorus Group: Working group summaries and proposals for future research [J]. *Arch Hydrobiol Beih Ergebn Limnologischem*, 1988, 30: 93 - 98.
- [28] Williams J D H, Shear H, Thomas R L. Availability to Scenedesmus, quadricauda of different forms of phosphorus in sedimentary materials from the Great Lakes [J]. *Limnology Oceanography*, 1980, 25: 1 - 11.
- [29] Golterman H L. Sediments, modifying and equilibrating factors in the chemistry of freshwater [J]. *Verhandlungen des Internationalen Verein Limnologie*, 1984, 22: 23 - 59.
- [30] Golterman H L. Differential extraction of sediment phosphates with NTA solution [J]. *Hydrobiologia*, 1982, 91 - 92(1): 683 - 687.
- [31] 朱广伟, 秦伯强, 张路. 长江中下游湖泊沉积物中磷的形态及藻类可利用量 [J]. *中国科学: D 辑*, 2005, 35: 24 - 32.
- [32] 胡凯, 柯鹏振, 吴永红, 陈晓国, 沈银武, 刘剑彤. 高原浅水湖泊沉积物中磷、氮形态化学研究 [J]. *长江流域资源与环境*, 2005, 14(4): 507 - 501.
- [33] 胡俊, 丰民义, 吴永红, 刘剑彤. 沉水植物对沉积物中磷赋存形态影响的初步研究 [J]. *环境化学*, 2006, 25(1): 28 - 31.
- [34] Hanrahan G, Salmassi T M, Khachikian C S, Foster K L. Reduced inorganic phosphorus in the natural environment: significance, speciation and determination [J]. *Talanta*, 2005, 66: 435 - 444.
- [35] Wang S, Jin X, Zhao H, Zhou X, Wu F. Effect of organic matter on the sorption of dissolved organic and inorganic phosphorus in lake sediments [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects Colloids*, 2007, 297: 154 - 162.
- [36] Wang S, Jin X, Zhao H, Wu F. Phosphorus fractions and its release in the sediments from the shallow lakes in the middle and lower reaches of Yangtze River area in China [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects Colloids*, 2006, 273: 109 - 116.
- [37] Ribeiro D C, Martins G, Nogueira R, Cruz J V, Brito A G. Phosphorus fractionation in volcanic lake sediments (Azores-Portugal) [J]. *Chemosphere*, 2008, 70: 1256 - 1263.
- [38] Apostolaki E T, Tsagaraki T, Tsapakis M, Karakassis I. Fish farming impact on sediments and macrofauna associated with seagrass meadows in the Mediterranean [J]. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 2007, 75: 408 - 416.
- [39] Sondergaard M, Jensen J P, Jeppesen E. Role of sediment and internal loading of phosphorus in shallow lakes [J]. *Hydrobiologia*, 2003, 506: 135 - 145.
- [40] Cha H J, Lee C B, Kim B S, Choi M S, Ruttensberg K C. Early diagenetic redistribution and burial of phosphorus in the sediments of the south western East Sea (Japan Sea) [J]. *Marine Geology*, 2005, 216: 127 - 143.
- [41] Worsfold P J, Gimbert L J, Mankasingh U, Omaka O N, Hanrahan G, Gardolinski P C F C, Haygarth P M, Turner B L, Keith-Roach M J, McKelvie I D. Sampling, sample treatment and quality assurance issues for the determination of phosphorus species in natural waters and soils [J]. *Talanta*, 2005, 66: 273 - 293.
- [42] Ruiz - Calero V, Galceran M T. Ion chromatographic separation of phosphorus species: A review [J]. *Talanta*,

- 2005, 66:376-410.
- [43] Das A K, Guardia M, Cervera M L. Literature survey of on-line elemental speciation in aqueous solutions [J]. *Talanta*, 2001, 55:1-28.
- [44] Aviles A, Niell F X. Estuarine, pattern of phosphorus forms in a Mediterranean shallow estuary: Effect of flooding events[J]. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 2005, 64: 784-786.
- [45] Aviles A, Rodero J, Amores V, Vicente I, Rodriguez M I, Niell F X. Factors controlling phosphorus speciation in a Mediterranean basin (River Guadalfeo, Spain) [J]. *Hydrology*, 2006, 331:396-408.
- [46] Porrello S, Tomassetti P, Manzueto L, Fioino M G, Persia E, Mercatali I, Stipa P. The influence of marine cages on the sediment chemistry in the Western Mediterranean Sea [J]. *Aquaculture*, 2005, 249: 145-158.
- [47] Wang S, Jin X, Zhao H, Wu F. Phosphorus fractions and its release in the sediments from the shallow lakes in the middle and lower reaches of Yangtze River area in China [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering*, 2006, 273: 109-116.
- [48] 苏玉萍,郑达贤,林婉珍,薛丽群. 福建省富营养化水库沉积物形态及对水体的贡献[J]. *湖泊科学*, 2005, 17(4):311-316.
- [49] 翁焕新. 河流沉积物中磷的结合状态及其地球化学意义[J]. *科学通报*, 1993, 38(13): 1219-1222.
- [50] Chang S C, Jackson M L. Fractionation of soil phosphorus [J]. *Soil Science*, 1957, 84: 133-144.
- [51] Eisenreich S J, Bannerman R T, Armstrong D E. A simplified phosphorus analysis technique[J]. *Environmental Letters*, 1975, 9:43-53.
- [52] 倪海燕,罗琦林. 钼磷钼蓝光度法测定水系沉积物中的磷[J]. *天津化工*, 2004, 18(2): 53-54.
- [53] 刘家良,李期颂,黎永津. 罗丹明 B 显色分光光度法测定沉积物中磷[J]. *广东工业大学学报*, 2001, 18(2): 85-87.
- [54] Golterman H L. The labyrinth of nutrient cycles and buffers in wetlands: Results based on research in the Camargue (Southern France) [J]. *Hydrobiologia*, 1995, 315(1): 39-58.
- [55] Thompson M, Walsh J N. Handbook of Inductively Coupled Plasma Spectrometry [M]. 2nd ed. New York: Chapman & Hall Press, 1989:16.
- [56] Passing H, Bablock W. A new biometrical procedure for testing the equality of measurements from two different analytical methods, application of linear regression procedures for method comparison studies in clinical chemistry[J]. *Journal of Clinical Chemistry and Clinical Biochemistry*, 1983, 21:709-720.
- [57] Passing H, Bablock W. Comparison of several regression procedure for method comparison studies and determination of sample size: Application of linear regression procedure for method comparison studies in clinical chemistry [J]. *Journal of Clinical Chemistry and Clinical Biochemistry*, 1984, 22:431-445.
- [58] Passing H, Bablock W. Application of statistical procedures in analytical instrument testing [J]. *Automatic Chemistry*, 1985, 7(2): 74-79.
- [59] Pardo P, López-Sánchez J F, Rauret G. Characterisation, validation and comparison of three methods for the extraction of phosphate from sediments [J]. *Analytica Chimica Acta*, 1998, 376:183-195.
- [60] 朱广伟,高光,秦伯强,张路,罗淑葱. 浅水湖泊沉积物中磷的地球化学特征[J]. *水科学进展*, 2003, 14(6):714-719.
- [61] Bostrom B, Jansson M. Phosphorus release from lake sediment[J]. *Arch Hydrobiology*, 1982, 18:55-59.
- [62] 高丽,杨浩,周建民. 湖泊沉积物中磷释放的研究进展[J]. *土壤*, 2004, 36(1):12-15.
- [63] Gachter R, Meyer J. Contribution of bacteria to release and fixation of phosphorus in lake sediments [J]. *Limnology and Oceanography*, 1988, 33(6):1542-1558.
- [64] Koop K W, Boynton F W. Sediment-water oxygen and nutrient exchanges along a depth gradient in the Baltic Sea [J]. *Marine Ecology-Progress Series*, 1990, 63:65-77.
- [65] Mortimer C H. The exchange of dissolved substances between mud and water in lakes [J]. *Ecology*, 1941-1942, 29:280-329.
- [66] Golterman H L. Phosphate release from anoxic sediments or 'What did mortimer really write?' [J]. *Hydrobiologia*, 2001, 450(1-3):99-106.