

论有机氮磷在湖泊水环境中的作用和重要性*

吴丰昌¹, 金相灿¹, 张润宇², 廖海清¹, 王圣瑞¹, 姜霞¹, 王立英², 郭建阳², 黎文², 赵晓丽¹
(1: 中国环境科学研究院湖泊生态环境研究基地, 国家环境保护湖泊污染控制重点实验室, 北京 100012)
(2: 中国科学院地球化学研究所, 环境地球化学国家重点实验室, 贵阳 550002)

摘要: 长期以来, 国内外学者对湖泊中氮磷等营养物质及其循环开展了大量研究, 在其污染过程、控制和管理等方面取得了许多重要进展。然而, 现有研究主要集中在总氮、总磷和无机氮磷等方面, 对有机氮磷的来源、循环及生物和生态学效应的研究相对缺乏。近期研究显示: 有机氮磷是湖泊水体和沉积物中的重要组分, 可以通过酶解和微生物活动转化成生物可利用性营养盐, 在湖泊生态系统中起着十分重要的作用。本文简要分析了有机氮磷已有的研究进展, 论述了有机氮磷在湖泊水环境研究中的重要性、研究难点、主要技术突破及存在的科学问题, 指出有机氮磷研究将有助于加深目前对水生态系统和富营养化机理的认识, 并对水质标准制定、环境质量评价、污染控制和生态修复具有十分重要的价值。研究表明: 在各种无机氮磷研究的基础上, 开展各种有机氮磷等营养组分的时空分布特征、在主要界面的迁移转化及其生物有效性研究, 揭示有机氮磷与湖泊生命过程的耦合关系, 完善氮磷循环理论, 将是未来该领域的主要研究方向。

关键词: 湖泊; 有机氮; 有机磷; 生物有效性; 生命过程; 水环境质量标准

Effects and significance of organic nitrogen and phosphorous in the lake aquatic environment

WU Fengchang¹, JIN Xiangcan¹, ZHANG Runyu², LIAO Haiqing¹, WANG Shengrui¹, JIANG Xia¹, WANG Liying², GUO Jianyang², LI Wen² & ZHAO Xiaoli¹

(1: *State Environmental Protection Key Laboratory of Lake Pollution Control, Research Center of Lake Ecological Environment, Chinese Research Academy of Environmental Science, Beijing 100012, P. R. China*)
(2: *State Key Laboratory of Environment Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, P. R. China*)

Abstracts: Domestic and foreign scholars develop a lot of researches on the nutrient substances and their circulation for a long time, such as nitrogen and phosphorus, and make much progresses on its pollution processes, control and management. The researches are focusing on the total nitrogen, total phosphorus and inorganic nitrogen-phosphorus at present, while little research work about the sources and cycle of organic nitrogen-phosphorous, and its ecological effects has been done. Recent study shows that organic nitrogen and phosphorous is an important component in the lake water environment and sediments, and it can transfer into bio-available nutrient by enzymatic hydrolysis and microbial activity. This behavior plays an important role in the lake ecosystem. In this paper, we analyze on the research progresses of organic nitrogen-phosphorous, and discusses on its significance, research difficulties, main technology breaks and the existing scientific issues in the lake water environment study. It is pointed out that the study on organic nitrogen and phosphorous can contribute to the study of aquatic ecosystem and eutrophication mechanism, and it has great value on the research of developing water quality standard, environmental quality assessment, pollution control and ecological restoration. The results show that on the basis of inorganic nitrogen-phosphorous study, the main research trend in this field in the future should focuses on the temporal-spatial distribution characteristics, main interfacial migration and transformation and its bioavailability of the nutrition component, such as organic nitrogen and phosphorous, and also focuses on the revealing the

* 国家重点基础研究发展计划项目“湖泊水环境质量演变与水环境基准研究”(2008CB418200)、国家自然科学基金项目(U0833603, 40873080)和中国环境科学研究院项目(2007KYYW01)联合资助。2009-04-15 收稿; 2009-07-13 收修改稿。吴丰昌, 男, 1965年生, 博士, 研究员; E-mail: wufengchang@vip.skleg.cn.

coupling relationship between the organic nitrogen-phosphorous and the life process of lake, and improving the nitrogen-phosphorous theory.

Keywords: Lake; organic nitrogen; organic phosphorous; bioavailability; life process; ambient water quality standard

自工业活动以来,人类活动异常活跃,世界经济持续快速发展,特别是近30年以来,我国区域经济进入飞速发展阶段.水环境中氮磷等营养物质的累积、循环和效应与区域经济的发展密切相关.人类活动和各种生物活动不断将营养物质从地下向地表、由流域到湖泊水体中迁移和富集,而人类现代工业和农业等生产方式大大加刷了这个过程.在营养物质相对富集的地表生物圈中,经过自然和人为生物活动,全球营养物质的分布格局已发生了明显的变化,造成局部水体如湿地、湖泊和水库中营养物质富集,出现显著的富营养化特征.

国内外关于湖泊氮磷等营养物质的研究已有较长的历史,特别是近几十年以来取得了重要进展^[1-3],推动了地表物质循环及其生态环境效应与污染治理等方面的认识,并带动了其它相关领域如生态学、环境工程和技术等领域的迅速发展.目前大部分工作主要集中在总氮、总磷和无机氮磷(硝酸盐、亚硝酸盐、氨氮和磷酸盐等)的分析和讨论,现有的地表水体中氮磷循环、累积和污染机理,如湖泊富营养化机理的认识,也主要是建立在对这些组分的研究基础上,而对有机氮磷的研究却十分薄弱^[4].本文概括了国内外关于湖泊中有机氮磷的研究成果,论述了有机氮磷在湖泊水环境研究中的重要性和研究难点,分析了存在的科学问题,并指出在各种无机氮磷研究的基础上,开展各种有机氮磷等营养组分的时空分布特征、在主要界面的迁移转化及其生物有效性,揭示有机氮磷与湖泊生命过程的耦合关系,完善氮磷循环理论,将是未来该领域的主要研究方向.

1 有机氮磷是湖泊生态系统的重要组分,是营养物质生物地球化学循环和生命过程的重要环节

湖泊在我国水生态环境和营养物质循环研究中具有独特的地位.我国是一个多湖泊国家,面积大于1km²的湖泊有2300多个,湖泊和水库总贮水量可达 $6.38 \times 10^{11} \text{ m}^3$.湖泊是我国内陆水体供水的主体,城镇饮用水源的50%以上源于湖泊.目前57%的国家控制重点湖泊和水库水质属于V类和劣V类^[5].按水体功能划分,这些水体只能用于工农业用水、人体非直接接触的娱乐和一般景观用水.如,太湖、滇池和巢湖水质近年来持续为V类或劣V类,蓝藻水华频繁暴发,水生态系统严重退化.因此,随着我国经济的持续快速发展,湖泊污染形势愈加严峻,可能在未来很长一段时间内将成为我国较为突出的环境问题之一.尤其是湖泊富营养化,将会是我国水环境研究领域长期面临的主要问题.

氮磷是构成水体初级生产力和食物链最重要的生源要素,也是湖泊富营养化的关键限制性因子,因而湖泊水环境中氮磷循环及其对生态系统的影响一直是环境科学的热点研究方向^[6-7].氮磷均分为无机和有机两种形态,有机氮磷又可分为溶解态和颗粒态.颗粒态有机氮主要是生物碎屑和活的生物体,溶解态有机氮包括蛋白质、肽、氨基酸、氨基糖、核酸、叶绿素及其它相关色素、腐殖质等^[8].溶解态有机磷由磷脂、磷酸糖类、磷酸酯和磷酸盐等组成^[9],颗粒态有机磷主要为生物体中的磷^[1].在湖泊水体中,溶解态有机氮占总溶解氮的5%–65%^[6,10],而有机磷最高可占总磷的50%–90%^[11],有机氮磷也是湖泊沉积物中氮磷的主要形态.Kemp等研究了安大略湖沉积物中氮的形态及分布,发现其表层沉积物中90%的氮是以有机形式存在的,其中28%–46%为氨基酸态氮、4%–7%为己糖胺态氮、21%–31%为不可水解形式的氮^[12].我国太湖、滇池和红河湖沉积物中有机磷约占总磷含量的12%–60%^[13-15].

研究表明,有机氮磷是湖泊营养物质循环和生命过程中的一个重要环节.例如,水体中有12%–72%的溶解有机氮能迅速被生物所利用,而浮游植物吸收的无机氮中有25%–41%是以溶解有机氮的形式释放^[16].滇池微囊藻生长和摄磷效应的研究证实,溶解态总磷和活性磷是水体微囊藻优先摄取的磷形态,而在生长过程中微囊藻利用了大量的溶解态有机磷作为磷源加速生长,这一特点对于微囊藻成为富营养化湖泊中的重要优势种具有极为重要的作用^[17].华兆哲等^[18]研究了太湖沉积物磷释放对羊角月芽藻的生物可利用性,发现在藻类生长过程中优先利用沉积物中有机磷和铝磷两种形态.

综上所述,有机氮磷在湖泊水环境中起着十分重要的作用,在局部水体中甚至成为营养物质的主要组分.同时,有机氮磷可以与无机氮磷之间相互转化,是一个潜在的可被生物利用的重要营养源.因此,随着水体污染和富营养化问题的日益严重,有机氮磷在水生态系统中的重要性会愈加突出,对有机氮磷的研究也亟待加强.

2 有机氮磷研究的难点和主要技术突破

2.1 有机氮磷组分的多样性和化学结构的复杂性,表征手段上存在一定的难度

与无机氮磷相比,有机氮磷的结构和组成更加复杂,其研究是伴随着现代仪器分析技术的提高而逐步发展起来的.目前溶解有机氮的分析方法主要有碳氮氢分析仪、高温燃烧法、气相色谱法、高效液相色谱法、凝胶电泳法、质谱、核磁共振波谱法、X-光谱法和酶解法等.溶解性有机磷的分析方法包括分子光谱学、原子光谱学和酶解法等^[4].

近20年来,关于水体沉积物中有机氮磷环境化学和生物地球化学的研究才活跃起来.自20世纪80年代中后期,研究发现在沉积物表面和藻类体中蛋白质态氮是有机氮的主要组成部分之后^[19],对有机氮的研究不再局限于总量的描述,逐渐深入地发展到蛋白质的形态(如水解的氨基酸、壳聚糖、蛋白黑素等)和结构(左旋、右旋)的研究,尤以氨基酸形态的氮及其结构方面的研究更为突出,结合生物化学、矿物学等学科的理论和方法,使其形态分类及其研究逐步进入分子水平^[20-21].沉积物中有机磷的形态研究主要沿用了土壤有机磷的分级体系,其基本原理是利用不同特性的化学试剂,依次提取并区分出有机磷的活性及稳定性.目前,不同学者已对加拿大安大略湖、我国长江中下游和云贵高原地区湖泊沉积物中有机磷的形态分布特征加以研究^[15,22-23].

随着分析技术的飞速发展,酶解^[24]、核磁共振波谱^[25-27]、高分辨质谱^[28]、软X-射线荧光光谱显微技术^[29]及联用技术^[30-31]等在沉积物有机氮磷研究中得到了大量的应用.这不仅提高了数据的准确度,还大大拓宽了有机氮磷的研究途径,为更深入探讨沉积物有机氮磷及有机质的降解机制和行为,以及模型的建立提供了方法学的支持.

此外,前处理手段的日益完善也可以在不破坏有机氮磷原有结构的前提下提供其元素组成和官能团信息.例如,采用体积排阻色谱、膜透析、超滤和反渗透等技术预先对溶解态有机组分进行分子量分级,以此表征不同有机组分的性质差异和生物有效性,从而对有机营养组分的化学结构和环境行为有了更多的了解^[19,30,32].尽管如此,由于有机氮磷结构的高度复杂性,目前对其的认识还相当欠缺.以溶解态有机氮为例,目前已知的化学组分主要是一些小分子的氨基酸、胺、核苷、蛋白质和多肽等,这些只占总有机氮的14%左右,其余大部分高分子有机组分如多聚糖和胶体化合物等尚未鉴别出来^[4].

在湖泊生态系统中,藻类水华的暴发常与营养物质的生物有效性密切相关.目前,评价沉积物中生物有效态氮磷含量的方法主要有:藻类标准培养程序、化学提取法和铁氧化物试纸法等^[33-35].其中,化学提取法由于具有操作简便、适合大批量样品快速测定的显著优点,被广泛应用于沉积物氮、磷生物有效性研究中.沉积物可转化态氮常被分为离子交换态氮、弱酸可提取态氮、强碱可提取态氮及强氧化剂可提取态氮等4种形态,其中前3种形态为无机氮,强氧化剂提取态氮主要为有机氮.王圣瑞等^[36]研究了污染程度不同的五里湖、东太湖、贡湖和武汉月湖不同粒级沉积物中总可转化态氮以及各形态可转化态氮的含量与分布.结果表明:沉积物可转化态氮以强氧化剂可提取态氮含量最高,平均占总可转化态氮含量的83.0%;可转化态氮的释放约有30%来自强氧化剂可提取态氮;相比而言,污染程度轻的贡湖和东太湖沉积物无论总可转化态氮还是各形态可转化态氮,细颗粒部分的相对含量均低于重污染程度的五里湖和月湖沉积物.另外,长江中下游20个湖泊沉积物磷的特征研究表明,沉积物中生物有效态有机磷部分(活性和中活性有机磷)的含量是水提取态无机磷含量的8倍,是藻类可利用态磷和Olsen-P的1.3倍和1.2倍,表明沉积物中有机磷对湖泊富营养化具有重要的贡献^[23].

2.2 氮磷循环与各种物理、化学和生物因素密切相关,环境条件的多变性和相互关联性使其研究变得更加复杂

氮磷等营养物质的生物地球化学循环是整个生物圈物质能量循环的重要组成部分,在湖泊环境质量变

化和生命过程演替中占有重要地位. 长期以来, 人们一直沿用主要建立在无机氮磷组分基础上的养分循环和过程. 例如, 关于氮磷循环研究, 人们对无机氮的硝化/反硝化、氧化和还原、吸收富集、氨化和矿化等作用, 及无机磷的吸附/解吸、再悬浮和迁移扩散、早期成岩作用和沉降埋藏过程等进行了大量的研究. 但是, 对于藻类和细菌等生物生命过程(生物活动、死亡、降解)中有机氮磷的利用、代谢、内循环及其与无机态之间的转化等方面的研究相对匮乏, 而这些都是营养物质生物地球化学循环与水生生态系统、生物代谢和自然过程的重要环节^[6,37]. 因此, 目前的氮磷循环理论无法完全解释当前湖泊营养物质的整个生命过程.

以氮循环为例, 湖泊中各种无机氮, 包括来源于地表水、大气中的氨氮和硝酸盐等, 可在不同含氧层中进行硝化/反硝化作用等过程. 硝化和反硝化作用都能产生亚硝酸盐; 不同来源的亚硝酸盐可参与硝化、反硝化、厌氧氨氧化. 硝酸盐、亚硝酸盐、氨氮等溶解态无机氮和部分有机氮以及大气中 N_2 等都能被湖泊中特定的生物同化吸收; 生物死亡分解后又以有机氮或铵氮形式存在. 水体中各种有机氮和氨氮通过扩散和沉降进入沉积物, 成为湖泊内源氮. 在沉积物中, 有机氮一部分被重新矿化为氨氮, 另一部分成为有机氮汇. 由此可见, 湖泊中氮的迁移转化是相互影响、相互关联的生物化学过程的集合, 所有过程形成了网状生态结构^[38].

环境中各种物理化学条件和生物参数在时间和空间上是不断变化的, 同时它们各个单独过程是互相关联的, 不同的影响因素产生的效果可能是互相叠加的, 这就给湖泊生态系统中氮磷循环的研究造成了很大的困难. 从养分物质的收支和循环角度来看, 对营养物质循环和效应的影响主要体现在两个方面: ①三个界面(水-气, 微粒-水, 沉积物-水)的营养物质通量及其时空变化, 各种物理、化学和生物过程不仅影响这些界面附近的养分物质分布, 而且决定着通过界面养分的输运方向与数量; 各个界面是有机质降解、氮磷耦合和生命活动最为强烈的场所, 发生着剧烈的交换、降解、转化和埋藏过程. ②营养物质内部循环, 在生命(生物)和化学过程中显得尤为重要, 它们决定着物质在湖体中的循环数量和速率, 是促发富营养化发生的主导因子, 而物理过程则对物质的输运、营养盐的补充和循环起到一定的促进作用^[3].

2.3 有机氮磷的生物有效性及其与生命过程的耦合关系

藻类和其它浮游生物在利用氮磷作为生长的营养时, 铵盐和正磷酸盐往往首先被利用. 但能被浮游植物直接利用的氨盐仅占水体总氮的 14%^[39], 正磷酸盐一般不足湖水总磷的 5%^[1], 因此水体和沉积物中有有机氮磷的降解转化就成为维持其生长最重要的补偿途径之一.

在水生态系统中, 有机营养组分是生命过程中重要的能量和营养来源, 对浮游植物和细菌的生物活动产生重要影响. 例如: 有 12% - 72% 的溶解态有机氮能迅速被生物利用^[40]. 当溶解有机氮和铵分别作为生态群落的氮源时, 浮游植物群落的组成将有所不同^[16]. 微生物和一些藻类, 特别是一些耐污的有毒藻类, 容易吸收和同化小分子的溶解态有机氮和有机磷, 但大分子的有机氮磷化合物则要通过酶解反应或胞外酶分解为小分子后才能被吸收和利用^[41]. Wang 等对太湖沉积物释磷特征研究表明, 沉积物释放的溶解态有机磷约占总磷的 20% - 50%, 而且随着沉积物污染程度的增加, 其释放的溶解态有机磷比例显著增加^[42].

生物是水体有机营养组分各种反应中最具活力的参与者, 包括浮游植物和浮游动物、大中型水生植物和水生动物以及其它微生物. 生物活动尤其是浮游植物的光合作用能产生有机组分, 同时也参与有机组分在水体中的迁移转化过程. 表层沉积物中各种底栖生物扰动作用也会对沉积物与上覆水体之间有机氮、磷的交换产生很大的影响^[24,43].

近期研究表明, 溶解有机质与水体中的营养盐负荷和食物网的结构共同决定着水生生态系统的属性和动态, 碳、氮和磷养分比例直接控制或影响着湖泊生态种群结构^[44]. 有机质和养分均来源于初级生产力和微生物活动等, 一起参与生态系统中各种重要的物理、化学和生物过程, 并伴随着这些组分含量和化学结构的改变; 它们之间的耦合关系主要是指这些过程中有机质与养分的降解、利用、转化等所发生的复杂的相互作用. 有机质降解过程中大量耗氧, 同时释放出碳、氮、磷和硫等有机和无机营养盐, 进而影响各种养分的吸附/解析和转化过程^[45]. 富营养化的直接后果是湖泊颗粒态和溶解态有机质的剧烈增加, 加上碳、氮和磷负荷总体水平的增加与湖泊物理化学条件的变化, 破坏了健康生态系统中正常的循环规律, 导致养分转化和循环过程, 如速率、通量、主要过程和机制等发生了明显的变化^[46]. 因此, 揭示碳、氮、磷等营养物质在水生态系统和生命过程中的迁移转化过程及其耦合关系将有助于阐明湖泊氮磷污染过程与藻类水华暴发的关系, 深化富营养化控制与治理途径的理解和认识.

目前,同位素技术作为地球化学研究的有效工具,被广泛应用于营养物质的来源示踪和推测氮磷在各种生命过程中的作用和转化机制.同时,有机质的稳定同位素已被用于示踪湖泊的富营养化过程^[47].利用同位素(如 δD 、 $\delta^{18}O$ 、 $\delta^{15}N$ 、 ^{32}P 和 ^{33}P)示踪与化学计量学理论和方法,结合一些现代同位素和结构分析如 $^{15}N/^{31}P$ NMR,研究湖泊水体中氮磷组分的来源和生物地球化学过程,可望深入揭示各种生态过程中营养物质的迁移转化及其耦合机制,阐释不同种类浮游生物生长、消亡积聚和水华形成过程^[48-50].

3 研究展望

目前水体富营养问题日益严重,我国湖泊污染问题尤为突出,短期内我国主要湖泊仍将维持较高氮磷营养水平的现状很难改变.因此,急需加强湖泊氮磷等重要营养物质的深入研究,特别是营养物质与水质、初级生产力和生物活动等之间的关系,为富营养化机理和污染控制提供长效理论和技术支撑.目前亟待开展的主要研究内容和科学问题有:

3.1 有机氮磷组分的综合表征、时空分布及其与生物有效性之间的关系

主要包括如何利用生物地球化学、生物学和生态学等多种方法来综合表征有机氮磷组分,开发各种定量和定性分析技术,研究有机组分的生物有效性.结合膜透析、树脂分离、超滤和反渗透等手段,对湖泊水体和沉积物中有机氮磷组分进行分离、富集和提取;利用元素分析、核磁共振($^{15}N/^{31}P$ NMR)、红外光谱、紫外和分子荧光光谱等分析技术,对有机氮磷进行系统表征,全面揭示其化学结构.结合湖泊水文理化因子分析和氮磷特征研究,阐明我国湖泊中各种生物有效性氮磷形态的时空分布、变化规律及其区域差异,仍是当前水环境研究中最紧迫的主要任务.

3.2 氮磷有机组分的生物和生态学效应,完善氮磷循环

我国地区差异显著,水体营养水平不同,尽管对氮磷营养物质进行了大量研究,但目前对水体富营养化机理还不完全清楚.这其中重要的原因就是水体中重要的营养组分及其在水生生态系统的作用和功能缺乏深入研究,包括有机氮磷的生物和生态学过程尚不清楚,以及各种营养组分与水华暴发的耦合关系、氮磷营养组分的快速补给和转化关系,及其它们的主要影响因素等方面都需要进一步研究.特别是研究湖泊主要微界面(微粒-水,沉积物-水和水-气)和早期成岩作用中有机氮磷生物有效性的迁移转化机制(含量、通量和变化速率)和影响因素,探讨影响其生物有效性变化的主要过程和关键控制因素.只有深入了解这些问题以后,才能全面揭示生命过程中营养物质的来源、转化和归宿,构建氮磷生物地球化学循环新理论,为湖泊富营养化机理和污染控制提供理论依据.

3.3 环境质量评价和水质标准制定亟需加强有机氮磷研究

目前我国将地表江河、湖泊、运河、水库等天然水体,按水域功能和保护目标划分为5类:Ⅰ、Ⅱ、Ⅲ、Ⅳ和Ⅴ,其主要依据是地表水质量标准,其中涉及营养物质的指标有氨氮、总氮、总磷、化学需氧量、生物需氧量、高锰酸盐指数等^[51].而当前水体富营养化程度的评价也包含叶绿素a、透明度、总磷、悬浮物、总氮、耗氧量、细菌总数等指标,可将水体划分成贫营养、中营养、富营养和超富营养化^[2,52].但是,这些相对简单的指标未能涉及具体营养物质的来源、类型及其生物响应关系;同样总氮、总磷含量的水体,其化学组分和生态效应也各有差异.因此,这些地表水环境质量和划分在实际应用中尚存在一些无法解释的现象.例如:最近已有报道,洱海和千岛湖等Ⅱ和Ⅲ类水体在某些季节也有大面积水华暴发的现象^[53-54].

由于目前报道的绝大多数藻类水华多在富营养化湖泊发生(如太湖、滇池和巢湖等),因而中营养水体发生水华的现象更值得关注.因为透过中营养水体发生水华的表象,可能有助于人们对水华发生机制的更进一步认识.除水温、光照和水体流动性等这些水华发生的外在条件外,过去人们常将水华暴发的主因归咎于水体的营养盐状况,如营养盐的绝对浓度和氮磷比等^[2,55-56].有研究表明,这很可能与各种有机氮磷或有机质的供给和转化等存在一定的关系^[4].同时,各种氮磷等营养物质化学指标与生态和生命过程的响应关系还需要进一步研究,其中就包括水体中各种有机营养组分的来源、循环和生物和生态学过程,以便更好地进行地表水环境质量评价,更加科学地制定地表水环境质量标准.

4 参考文献

[1] Wetzel RG. Limnology. 3 Editions. London: Academic Press, 1975, 1983, 2001.

- [2] 金相灿,刘鸿亮,屠清瑛. 中国湖泊富营养化. 北京:中国环境科学出版社,1990.
- [3] 范成新,王春霞主编. 长江中下游湖泊环境地球化学与富营养化. 北京:科学出版社,2007.
- [4] Worsfold PJ, Monbet P, Tappin AD *et al.* Characterisation and quantification of organic phosphorus and organic nitrogen components in aquatic systems: A Review. *Analytica Chimica Acta*, 2008, **624**: 37-58.
- [5] 中国环境质量公报. 中华人民共和国环境保护部,2009.
- [6] Berman T, Bronk DA. Dissolved organic nitrogen: a dynamic participant in aquatic ecosystems. *Aquatic Microbial Ecology*, 2003, **31**: 279-305.
- [7] Carpenter SR. Phosphorus control is critical to mitigating eutrophication. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2008, **105**: 11039-11040.
- [8] Jørgensen NOG, Niels OG. Organic nitrogen. In: Likens GE ed. *Encyclopedia of Inland Waters*, Vol. 2. London: Academic Press, 2009: 832-851.
- [9] Nanny MA, Minear RA. Characterization of soluble unreactive phosphorus using ^{31}P nuclear magnetic resonance spectroscopy. *Marine Geology*, 1997, **139**: 77-94.
- [10] 黎文,吴丰昌,傅平青等. 贵州红枫湖水体溶解有机质的剖面特征和季节变化. *环境科学*, 2006, **27**(10): 1979-1985.
- [11] Minear RA. Characterization of naturally occurring dissolved organic phosphorus compounds. *Environmental Science and Technology*, 1972, **6**: 431-437.
- [12] Kemp ALW, Mudrochova A. Distribution and forms of nitrogen in a lake Ontario sediment core. *Limnol Oceanogr*, 1972, **17**(6): 855-867.
- [13] 高丽,杨浩,周健民等. 滇池沉积物磷内负荷及其对水体贡献的研究. *环境科学学报*, 2004, **24**(5): 776-781.
- [14] 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. *湖泊科学*, 2004, **16**(1): 21-27.
- [15] Zhang R, Wu F, Liu C *et al.* Characteristics of organic phosphorus fractions in different trophic sediments of lakes from the middle and lower reaches of Yangtze River region and Southwestern Plateau, China. *Environmental Pollution*, 2008, **152**: 366-372.
- [16] Bronk DA, Glibert PM, Ward BB. Nitrogen uptake, dissolved organic nitrogen release, and new production. *Science*, 1994, **265**: 1843-1846.
- [17] 沈宏,宋立荣,周培疆等. 机磷农药对滇池微囊藻生长和摄磷效应的影响. *水生生物学报*, 2007, **31**(6): 863-868.
- [18] 华兆哲,朱晓青,王晓蓉. 太湖沉积物磷释放对羊角月芽藻的生物可利用性研究. *环境科学学报*, 2000, **20**(1): 100-105.
- [19] Henrichs SM, Farrington JW. Early diagenesis of amino acids and organic matter in two coastal marine sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1987, **51**(1): 1-15.
- [20] Wu FC, Tanoue E. Tryptophan in the sediments of lakes from Southwestern China Plateau. *Chem Geol*, 2002, **184**: 139-149.
- [21] Lomstein BA, Jørgensen BB, Schubert CJ. Amino acid biogeo- and stereochemistry in coastal Chilean sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2006, **70**(12): 2970-2989.
- [22] Oluyedun OA, Ajayi SO, Vanloon GW. Methods for fractionation of organic phosphorus in sediments. *Science of the Total Environment*, 1991, **106**: 243-252.
- [23] Jin X, Wang S, Chu J *et al.* Organic phosphorus in shallow lake sediments in middle and lower reaches of the Yangtze River area in China. *Pedosphere*, 2008, **18**(3): 394-400.
- [24] Zhang T, Wang X, Jin X. Variations of alkaline phosphatase activity and P fractions in sediments of a shallow Chinese eutrophic lake (Lake Taihu). *Environmental Pollution*, 2007, **150**: 288-294.
- [25] Ahlgren J, Tranvik L, Gogool A *et al.* Depth attenuation of biogenic phosphorus compounds in lake sediment measured by ^{31}P NMR. *Environmental Science and Technology*, 2005, **39**: 867-872.
- [26] Thorn KA, Cox LG. N-15 NMR spectra of naturally abundant nitrogen in soil and aquatic natural organic matter samples of the International Humic Substances Society. *Organic Geochemistry*, 2009 (doi: 10.1016/j.orggeochem.2009.01.007).
- [27] Zhang R, Wu F, He Z *et al.* Phosphorus composition in sediments from seven different trophic lakes, China: A Phosphorus-31 NMR study. *Journal of Environmental Quality*, 2009, **38**: 353-359.

- [28] Cooper WT, Klewelyn JM, Lee Bennett G *et al.* Mass spectroscopy of natural organic phosphorus. *Talanta*, 2005, **66**: 348-358.
- [29] Brandes JA, Ingall ED, Paterson D. Characterization of minerals and organic phosphorus species in marine sediments using soft X-ray fluorescence spectromicroscopy. *Marine Chemistry*, 2007, **103**: 250-265.
- [30] Wu FC, Xing BS. Natural organic matter and its significance in the surface environment. Beijing: Chinese Science Publisher, 2009.
- [31] De Brabandere H, Danielsson R, Sjöberg PJR *et al.* Sediment extraction and clean-up for organic phosphorus analysis by electrospray ionization tandem mass spectrometry. *Talanta*, 2008, **74**: 1175-1183.
- [32] Worsfold PJ, Gimbert LJ, Mankasingh U *et al.* Sampling, sample treatment and quality assurance issues from the determination of phosphorus species in natural waters and soils. *Talanta*, 2005, **66**: 273-293.
- [33] Ekholm P, Krogerus K. Determining algal-available phosphorus of different origin: route phosphorus analyses versus algal assays. *Hydrobiologia*, 2003, **492**(1-3): 29-42.
- [34] 马红波,宋金明,吕晓霞等.渤海沉积物中氮的形态及其在循环中的作用.地球化学,2003, **32**(1): 49-54.
- [35] 黄清辉,王子健,王东红等.夏季梅梁湾水体中生物有效磷的分布及来源.中国科学(D辑),2005, **35**(增刊): 131-137.
- [36] 王圣瑞,金相灿,焦立新.不同污染程度湖泊沉积物中不同粒级可转化态氮分布.环境科学研究,2007, **20**(3): 52-57.
- [37] Turner BL, Frossard E, Baldwin DS. Organic phosphorus in the environment. Wallingford, UK: CABI Publishing, 2005.
- [38] 曾 巾,杨柳燕,肖 琳等.湖泊氮素生物地球化学循环及微生物作用.湖泊科学,2007, **19**(4): 382-389.
- [39] 黄丽娟,常学秀,刘 洁等.滇池水—沉积物界面氮分布特点及其对控制蓝藻水华的意义.云南大学学报(自然科学版),2005, **27**(3): 256-260.
- [40] Stepanauskas R, Leonardson L, Tranvik LJ. Bioavailability of wetland-derived DON to freshwater and marine bacterioplankton. *Limnol Oceanogr*, 1999, **44**: 1477-1485.
- [41] William PC, Julian H, Raphael MK. Inorganic and organic nitrogen uptake by the toxigenic diatom *Pseudo-nitzschia australis* (Bacillariophyceae). *Harmful Algae*, 2008, **8**(1): 111-118.
- [42] Wang SR, Jin XC, Zhao HC *et al.* Effects of organic matter on phosphorus release kinetics in different trophic lake sediments and application of transition state theory. *Journal of Environmental Management*, 2008, **88**: 845-852.
- [43] Wu FC, Qing HR, Wan GJ *et al.* Geochemistry of HCO_3^- in the sediment-water interface of lakes from China Southwestern Plateau. *Water Air and Soil Pollution*, 1997, **99**: 381-390.
- [44] Houser JN, Bade DL, Cole JJ. The dual influences of dissolved organic carbon on hypolimnetic metabolism: organic substrate and photosynthetic reduction. *Biogeochemistry*, 2003, **64**: 247-269.
- [45] 朱广伟,陈英旭.沉积物中有机质的环境行为研究进展.湖泊科学,2001, **13**(3): 272-278.
- [46] 吴丰昌,王立英,黎 文等.天然有机质及其在地表环境中的重要性.湖泊科学,2008, **20**(1): 1-12.
- [47] 吴敬禄,王苏民.云南程海富营养化过程的碳氧稳定同位素示踪.第四纪研究,2003, **23**(5): 557-564.
- [48] Hodell DA, Schelske CL. Production, sedimentation and isotopic composition of organic matter in Lake Ontario. *Limnol Oceanogr*, 1998, **43**: 200-214.
- [49] Benitez-Nelson CR, Buesseler KO. Variability of inorganic and organic phosphorus turn over rates in the coastal ocean. *Nature*, 1999, **398**: 502-505.
- [50] 王 静,吴丰昌,黎 文等.云贵高原湖泊颗粒有机物稳定氮同位素的季节和剖面变化特征.湖泊科学,2008, **20**(5): 571-578.
- [51] 夏 青,陈艳卿,刘宪兵.水质基准与水质标准.北京:中国标准出版社,2002: 1-150.
- [52] Carlson RE. A trophic state index for lakes. *Limnol Oceanogr*, 1977, **22**(2): 361-369.
- [53] 李杰君.洱海富营养化探析及防治建议.湖泊科学,2001, **13**: 187-193.
- [54] 刘其根,陈立桥,陈 勇.千岛湖水华发生与主要环境因子的相关性分析.海洋湖沼通报,2007, (1): 117-124.
- [55] Smith WH. Low nitrogen to phosphorus ratios favor dominance by blue-green algae in lake phytoplankton. *Science*, 1983, **221**: 669-671.
- [56] Xie L, Xie P, Li S. The low TN: TP ratio, a cause or a result of *Microcystis* blooms. *Water Research*, 2003, **37**: 2073-2080.