

不同磷形态提取方法在南四湖沉积物中的应用比较研究

陈朋金

烟台大学土木工程学院, 山东 烟台

收稿日期: 2026年2月4日; 录用日期: 2026年3月2日; 发布日期: 2026年3月10日

摘要

磷是水体富营养化的关键限制性因子之一, 其在水体-沉积物系统中的迁移转化与环境行为备受关注。本文以南四湖7个点位(D1, D2, D3, N1, N2, N3, N4)沉积物为研究对象, 采用Hietjes-Lijklema法(H-L法)、Rydin法、Psenner法和SMT法四种常用磷形态提取方法, 对沉积物中不同形态磷进行系统提取与对比分析。结果表明, 不同提取方法在磷形态分类、提取效率及形态分配上存在显著差异, 其中H-L法提取的总磷含量最高, SMT法提取的在Fe/Al-P和Ca-P与其它方法相比具有较好的可比性。Rydin法和Psenner法在Fe/Al-P的提取中表现出较高灵敏度, 适用于研究Fe/Al-P的环境行为。本文通过对比分析不同方法的提取结果, 揭示了各方法在磷形态识别中的优势与局限性, 为南四湖沉积物磷形态的环境风险评估与治理提供科学依据。

关键词

磷形态, 提取方法, 沉积物, 南四湖

Comparative Study on the Application of Different Phosphorus Extraction Methods in Sediments of Nan Si Lake

PengJin Chen

School of Civil Engineering, Yantai University, Yantai Shandong

Received: February 4, 2026; accepted: March 2, 2026; published: March 10, 2026

Abstract

Phosphorus is one of the key limiting factors for eutrophication in water bodies, and its migration,

transformation and environmental behavior in the water-sediment system have attracted much attention. This paper takes the sediments from seven sites (D1, D2, D3, N1, N2, N3, and N4) in the South Four Lakes as the research object and uses four commonly used phosphorus fractionation methods, namely the Hieltjes-Lijklema method (H-L method), Rydin method, Psenner method and SMT method, to systematically extract and comparatively analyze different forms of phosphorus in the sediments. The results show that there are significant differences among the four methods in terms of phosphorus fraction classification, extraction efficiency and fraction distribution. Among them, the H-L method has the highest total phosphorus content, and the Fe/Al-P and Ca-P extracted by the SMT method have better comparability with those extracted by other methods. The Rydin method and Psenner method show high sensitivity in the extraction of Fe/Al-P and are suitable for studying the environmental behavior of iron and aluminum-bound phosphorus. Through the comparative analysis of the extraction results of different methods, this paper reveals the advantages and limitations of each method in phosphorus fraction identification, providing a scientific basis for the environmental risk assessment and management of phosphorus fractions in the sediments of the South Four Lakes.

Keywords

Phosphorus Forms, Extraction Methods, Sediments, South Four Lakes

Copyright © 2026 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

磷是湖泊生态系统中的关键限制性营养元素，其含量和形态分布直接影响湖泊的初级生产力和富营养化水平[1]。湖泊沉积物作为磷的重要“源”和“汇”，在湖泊磷循环过程中发挥着至关重要的作用[2]。沉积物中磷的生物可利用性不仅取决于总磷含量，更与磷的化学形态密切相关[3]。不同形态的磷具有不同的地球化学行为和生物有效性，例如弱吸附态磷(NH₄Cl-P)和铁铝结合态磷(Fe/Al-P)易于在环境条件变化时释放到上覆水中，对水体富营养化产生直接影响；而钙结合态磷(Ca-P)则相对稳定，生物有效性较低[4]。准确测定沉积物中不同形态磷的含量是研究湖泊磷循环和富营养化控制的基础。

目前，国内外已发展了多种沉积物磷形态提取方法，其中应用较为广泛的包括欧洲标准测试委员会提出的 SMT 法、R. Psenner (罗伯特·普塞纳)及其合作者 M. Pucsko (米克洛什·普奇斯科)、M. Sager (马丁·萨格尔)提出的 Psenner 连续提取法、Emil Rydin (埃米尔·吕丁)提出 Rydin 提取法和 A. H. M. Hieltjes (A·H·M·希尔杰斯)与 L. Lijklema (L·莱克勒马)于 1980 年提出的 Hieltjes-Lijklema 提取法等[5]-[7]。不同提取方法基于不同的化学原理，采用不同的提取剂和操作步骤，可能导致同一沉积物样品的磷形态分析结果存在显著差异[8]。这种差异性不仅影响研究结果的可比性，还可能导致对湖泊磷污染状况和生态风险的误判[9]。

南四湖作为山东省最大的淡水湖泊和南水北调东线工程的重要调蓄湖泊，其生态环境状况备受关注[10]。近年来，随着周边地区经济发展和人口增长，南四湖面临着日益严重的磷污染问题，沉积物磷负荷不断增加[11]。然而，目前关于南四湖沉积物磷形态的研究多采用单一提取方法，缺乏不同提取方法间的对比分析。因此，系统研究不同提取方法对南四湖沉积物磷形态分析结果的影响，揭示各方法的适用性和差异性，对于提高南四湖磷污染研究的准确性和科学性具有重要意义。

本研究以取自南四湖不同区域的沉积物样品为研究对象，采用 SMT 法、Psenner 法、Rydin 法和 H-

L 法四种常用方法,对沉积物中总磷、无机磷及其各形态含量进行测定,通过统计分析比较不同方法间的差异性,探讨各方法的优缺点和适用范围,为南四湖沉积物磷形态研究方法的选择提供科学依据,同时也为其他类似湖泊的磷形态研究提供参考。

2. 材料与方法

2.1. 研究区域和站点概况

南四湖是南水北调东线工程重要的输水通道和调蓄湖泊,承接苏、鲁、豫、皖 4 省 8 个地市 38 个县(市、区) 53 条入湖河流汇水,湖东地势东高西低,湖西地势平缓,是典型的平原浅水型湖泊,具有极为重要的生态地位[12]。根据均匀性和可达性原则,在南四湖四个湖区共设置了 7 个采样点(图 1)。

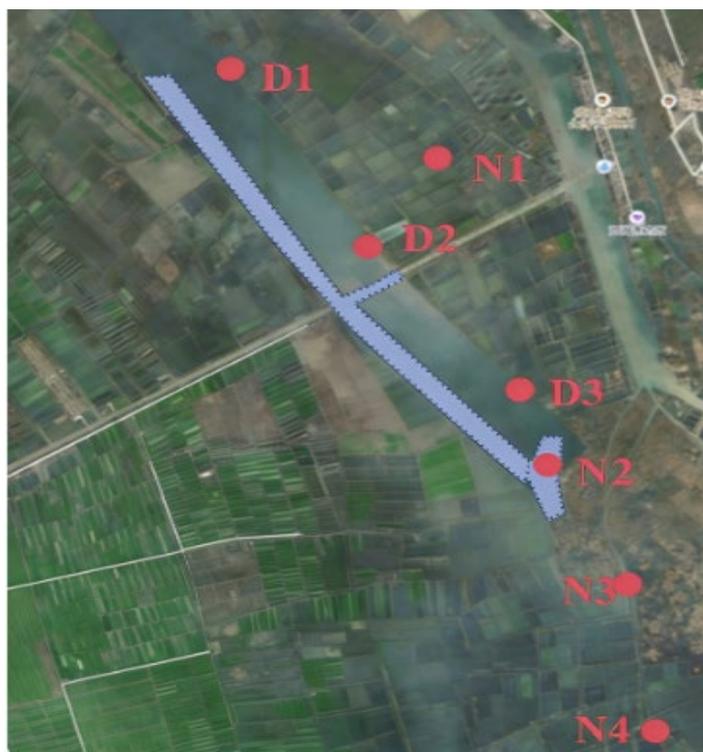


Figure 1. Point location map of the study area in Nansi Lake
图 1. 南四湖研究区域点位图

为了实地考察,2024 年春季,从南四湖湖区共采集了 7 个表层沉积物样品,样品标号分别为 N1, N2, N3, N4, D1, D2, D3。

2.2. 沉积物样品采集与处理

使用抓泥斗采集南四湖表层沉积物样品,样品采集后应充分混合使其均质化,将采集好的沉积物样品装入排空空气的聚乙烯袋中,避光冷藏保存,带回实验室后用冷冻干燥机进行冷冻干燥,用玛瑙材质的研钵研磨成细颗粒物,过筛(100 目)后封口保存在标记好的干净干燥的密封袋中。

2.3. 磷形态提取方法

本研究采用四种常用的磷形态提取方法,具体操作步骤“见表 1”。

Table 1. Comparison of different extraction methods**表 1.** 不同提取方法对比

磷形态方法	弱吸附态磷 (NH ₄ Cl-P)	铁结合态磷 (Fe-P)	铝结合态磷 (Al-P)	钙结合态磷 (Ca-P)	残渣态磷 (Residual-P)
SMT		称取 0.2 g 冷冻干燥(100 目)的样品, 加入 20 ml 1 mol/L 的 NaOH 溶液。25℃, 220 rpm 振荡 16 h, 取上清液测定磷含量。		在上一步残渣中加入 20 ml 1 mol/L 的 HCl 溶液。25℃、220 rpm 震荡 16 h, 取上清液测定磷含量。	
H-L 法	称取 0.5 g 干冷冻干燥 (100 目)的样品, 加入 25 mL 的 2 mol/LNH ₄ Cl 溶液, 25℃, 200 rpm, 振荡 0.5 h, 取上清液测定磷含量。	向残渣中加入 25 ml 0.1 mol/L 的 NaOH 溶液, 25℃, 220 rpm, 振荡 16 h, 取上清液测定磷含量。		向残渣中加入 25 ml 0.5 mol/L 的 HCl 溶液, 25℃, 220 rpm, 振荡 16 h, 取上清液测定磷含量。	向残渣中加入 25 mL 的 1 mol/L 的 NaOH 溶液, 60℃, 220 rpm, 振荡 24 h, 取上清液测定磷含量。
Rydin 法	称取 0.5 g 干冷冻干燥 (100 目)的样品, 加入 25 mL 1 mol/L 的 NH ₄ Cl 溶液, 25℃, 200 rpm, 振荡 0.5 h, 取上清液测定磷含量。	在上一步残渣中加入 25 ml 0.11 mol/L 的 BD 溶液, 40℃, 200 rpm, 振荡 1 h, 取上清液测定磷含量。	向残渣中加入 25ml 0.1 mol/L 的 NaOH 溶液, 25℃, 220 rpm, 振荡 16 h, 取上清液测定磷含量。	向残渣中加入 25 ml 0.5 mol/L 的 HCl 溶液, 25℃, 220 rpm, 振荡 16 h, 取上清液测定磷含量。	向残渣中加入 25 mL 1 mol/L 的 NaOH 溶液, 60℃, 220 rpm, 振荡 24 h, 取上清液测定磷含量。
Psenner 法	称取 0.5 g 干冷冻干燥 (100 目)的样品, 加入 25 mL 1 mol/L 的 NH ₄ Cl 溶液, 25℃, 200 rpm, 振荡 0.5 h, 取上清液测定磷含量。	在上一步残渣中加入 25ml 0.11mol/L 的 BD 溶液, 40℃, 200 rpm, 振荡 1 h, 取上清液测定磷含量。	向残渣中加入 25 ml 1 mol/L 的 NaOH 溶液, 25℃, 220 rpm, 振荡 16 h, 取上清液测定磷含量。	向残渣中加入 25 ml 0.5 mol/L 的 HCl 溶液, 25℃, 220 rpm, 振荡 16 h, 取上清液测定磷含量。	向残渣中加入 25 mL 1 mol/L 的 NaOH 溶液, 60℃, 220 rpm, 振荡 24 h, 取上清液测定磷含量。

2.4. 磷含量测定

所有提取液中的磷含量均采用钼锑抗光度法在紫外可见分光光度计(UV-2600)上测定, 波长为 700 nm。每批样品均进行空白试验和平行试验, 平行样相对标准偏差(RSD)均小于 5%, 确保测定结果的准确性。

2.5. 数据分析

采用 Excel2023 进行数据整理, 采用 Origin2021 进行图表绘制。

3. 结果与分析

3.1. 不同提取方法对各形态磷的提取结果比较

四种提取方法对南四湖七个点位沉积物中磷形态的提取结果显示出系统性的差异。这些差异不仅体现在各形态磷的浓度上, 也体现在形态的分配比例上, 反映了不同方法背后的化学选择性原理。

3.1.1. 弱吸附态磷(NH₄Cl-P)

作为沉积物中最活跃、最易释放的磷库, 弱吸附态磷的测定对环境风险评估至关重要。三种方法测得的南四湖沉积物 NH₄Cl-P 含量呈现显著系统性差异(图 2)。

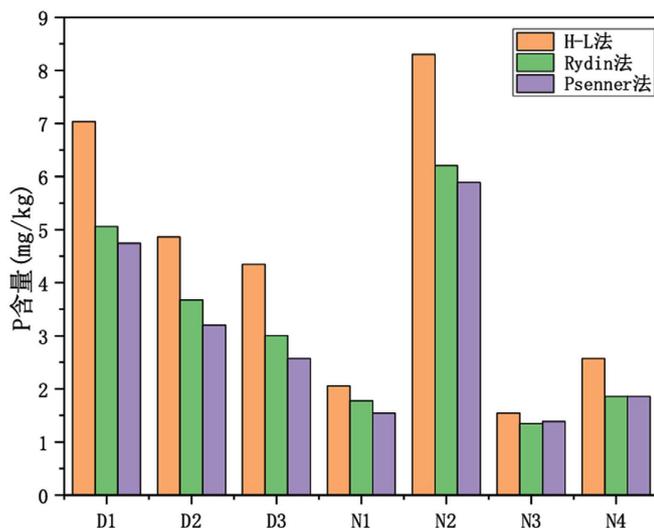


Figure 2. Comparison of weakly adsorbed phosphorus contents by different methods
图 2. 不同方法弱吸附态磷含量对比

H-L法提取的 $\text{NH}_4\text{Cl-P}$ 浓度整体最高,七个点位平均值为 4.37 mg/kg 。其中D1点位最高(7.04 mg/kg),N3点位最低(1.54 mg/kg),这与H-L法使用 $2 \text{ M NH}_4\text{Cl}$ 提取剂有关,能充分提取土壤中 $\text{NH}_4\text{Cl-P}$ 。Rydin法和Psenner法测得的 $\text{NH}_4\text{Cl-P}$ 浓度显著低于H-L法,七个点位平均值分别为 3.39 mg/kg 和 3.02 mg/kg 。以D1点位为例,Rydin法和Psenner法的提取值仅为H-L法的72%和67%。

3.1.2. 铁铝结合态磷(Fe/Al-P)

此形态磷与铁、铝氧化物或氢氧化物结合,对沉积物的氧化还原条件极为敏感,是内源磷释放的主要来源[13]。Rydin法和Psenner法对铁铝结合态磷的定义和提取更为精细。这两种方法在提取弱吸附态磷后,先使用BD试剂提取“Fe-P”,再用NaOH提取“Al-P”。数据(图3、图4)表明七个点位“Fe-P”的平均值(Rydin法: 71.75 mg/kg ; Psenner法: 66.84 mg/kg)与“Al-P”的平均值(Rydin法: 29.88 mg/kg ; Psenner法: 47.69 mg/kg),构成了总“Fe/Al-P”。Rydin法Fe/Al-P(平均 101.63 mg/kg)与Psenner法(平均 114.53 mg/kg)均显著高于H-L法单一的Fe/Al-P值。

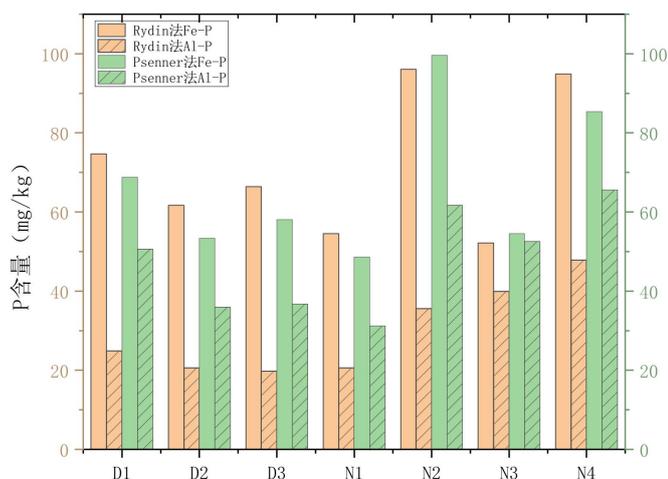


Figure 3. Comparison of Fe-P contents under different methods
图 3. 不同方法下 Fe-P 含量对比

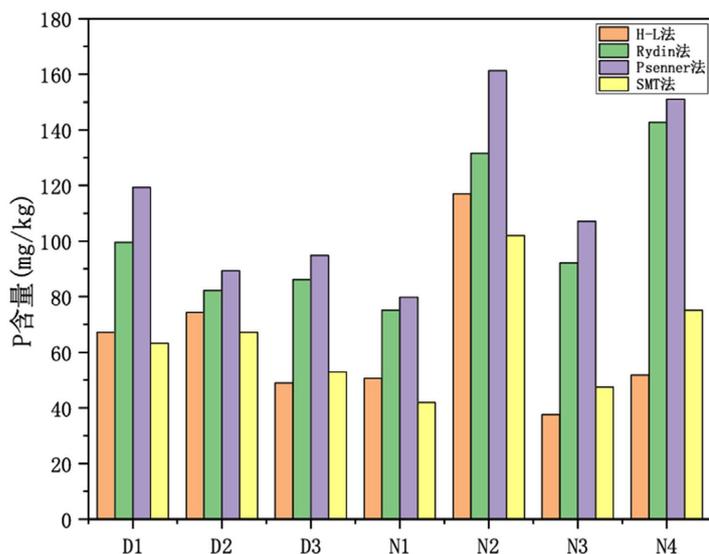


Figure 4. Comparison of Fe/Al-P contents under different methods

图 4. 不同方法下 Fe/Al-P 含量对比

H-L 法中的“Fe/Al-P”含量较低，七个点位平均值为 68.29 mg/kg。SMT 法的其七个点位 Fe/Al-P 平均值为 70.40 mg/kg，与 H-L 法(68.29 mg/kg)非常接近，但远低于 Rydin 和 Psenner 总 Fe/Al-P。

3.1.3. 钙结合态磷(Ca-P)

钙结合态磷主要来源于自生或碎屑磷灰石，稳定性较高。不同方法提取的 Ca-P 在所有形态中均为最高，表明南四湖沉积物中磷主要以稳定形态存在。不同方法间的差异相对较小(图 5)，显示出较好的一致性。

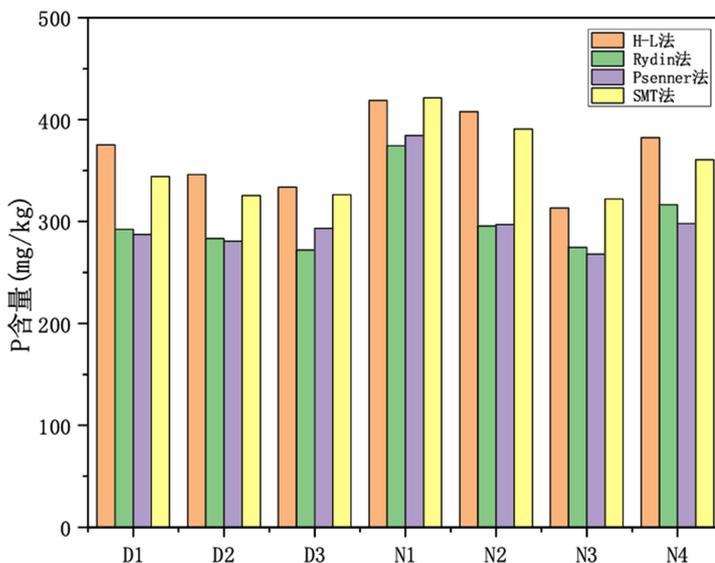


Figure 5. Comparison of Ca-P contents under different methods

图 5. 不同方法下 Ca-P 含量对比

H-L 法提取的 Ca-P 平均值最高，为 368.45 mg/kg，占总形态的 76.6%。Rydin 法、Psenner 法和 SMT

法提取的 Ca-P 平均值分别为 292.36 mg/kg、301.40 mg/kg 和 354.11 mg/kg，分别占总形态的 66.3%、69.3% 和 94.5%。

3.1.4. 惰性磷/残渣态磷(Res-P)

惰性磷为残渣态磷，生物有效性低。三种方法测得的 Res-P 含量较低且差异最小(图 6)。

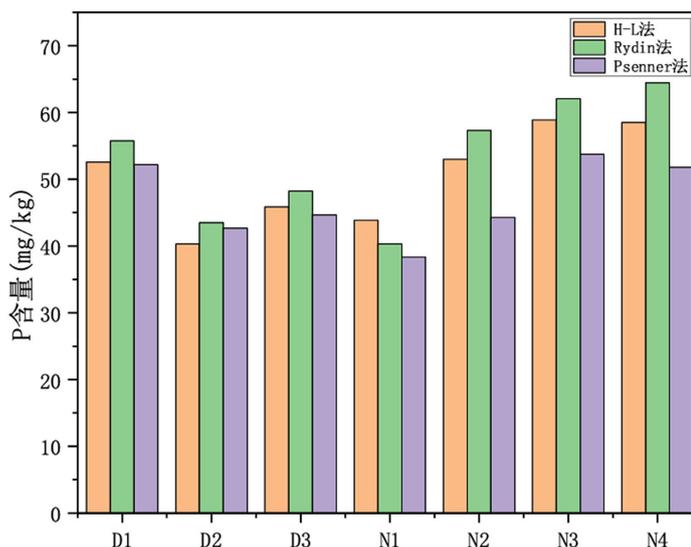


Figure 6. Comparison of Res-P contents under different methods

图 6. 不同方法下 Res-P 含量对比

H-L 法、Rydin 法、Psenner 法的平均值分别为 50.14 mg/kg、52.46 mg/kg 和 46.94 mg/kg。该形态在各点位间分布相对均匀，变异系数远低于其他活性形态。

3.1.5. 总磷提取量的差异

各方法提取的总磷(TP)含量由高到低依次为：H-L 法 > Rydin 法 ≈ Psenner 法 > SMT 法。H-L 法提取的 TP 最高(D1 点位约 501.99 mg/kg)，SMT 法提取的 TP 最低(D1 点位约 407.28 mg/kg)，这与 SMT 法未提取弱吸附态磷和残渣磷有关。

3.2. 不同提取方法对磷形态分类的影响

H-L 法将磷分为四类，结构简单但涵盖全面；Rydin 法和 Psenner 法通过增加 BD 溶液提取步骤，更细致地区分了铁结合态磷；SMT 法则侧重于环境风险较高的 Fe/Al-P 和 Ca-P。方法选择应依据研究目标：若关注磷的潜在释放风险，可选 SMT 法；若需全面了解磷形态组成，建议采用 Rydin 法或 Psenner 法。

3.3. 提取剂与提取顺序对提取效率的影响

提取剂种类和提取顺序是影响磷形态提取结果的关键因素。例如，H-L 法中 NaOH 提取剂溶度较低，仅能解吸铁铝氧化物表面结合态磷，无法还原溶解晶格态与闭蓄态磷，且存在明显再吸附效应。沉积物高 Ca^{2+} 、高碳酸盐会消耗 NaOH、促进磷再沉淀，进一步降低 Fe/Al-P 回收率，因此只能代表部分活性 Fe/Al-P，导致 Fe/Al-P 值偏低；而 Rydin 法和 Psenner 法通过 BD 溶液优先提取 Fe-P，减少了交叉提取的影响。Psenner 法和 SMT 法通过高浓度的 NaOH 溶液充分提取 Ca-P。

H-L 法 NaOH 提取段对低活性 Fe/Al-P 的提取不足与 HCl 提取段的无差别溶解导致组分叠加，高

Ca 基质的化学干扰进一步加剧 Fe/Al-P 的残留与再沉淀, 最终形成 Ca-P 的“表观富集”。NaOH 解吸的少量 Fe/Al-P (主要为 HPO_4^{2-} 、 H_2PO_4^-), 在高 Ca^{2+} 环境中快速发生再沉淀反应, 生成 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 或 $\text{CaCO}_3\text{-PO}_4^{3-}$ 共沉淀, 这些转化后的磷形态无法被 NaOH 再次解吸, 最终随 Ca-P 一同被 HCl 提取, 既导致 Fe/Al-P 测定值偏低, 又进一步放大了 Ca-P 的“表观含量”。

3.4. 南四湖沉积物磷形态分布特征

南四湖沉积物以 Ca-P 为主要形态, 占总磷的 60% 以上, 表明沉积物磷主要以稳定形态存在。Fe/Al-P 含量较低, 说明铁铝氧化物对磷的吸附能力有限。弱吸附态磷含量较低, 表明南四湖沉积物磷的短期释放风险较小。

3.5. 方法适用性评价

H-L 法: 适用于总磷及各形态磷的全面评估, 但可能高估 Fe/Al-P。

Rydin 法与 Psenner 法: 适用于研究氧化还原敏感态磷, 尤其在富铁沉积物中更具优势。

SMT 法: 适用于快速评估沉积物磷的潜在生物有效性, 操作简便。

4. 结论

本研究系统比较了 H-L 法、Rydin 法、Psenner 法和 SMT 法四种磷形态提取方法在南四湖沉积物中的应用效果。结果表明:

不同方法在磷形态分类、提取效率及形态分配上存在显著差异, 选择合适的方法需结合研究目的与沉积物特性。

南四湖沉积物磷以钙结合态磷为主, 铁铝结合态磷和弱吸附态磷含量较低, 磷释放风险较小。

推荐在全面评估沉积物磷形态时采用 Rydin 法或 Psenner 法, 在快速评估磷释放潜力时采用 SMT 法。

参考文献

- [1] 金相灿, 王圣瑞, 庞燕. 湖泊沉积物磷形态及其生物可利用性研究[J]. 环境科学学报, 2004, 24(6): 1083-1088.
- [2] Sondergaard, M., Jensen, J.P. and Jeppesen, E. (2003) Role of Sediment and Internal Loading of Phosphorus in Shallow Lakes. *Hydrobiologia*, **506**, 135-145. <https://doi.org/10.1023/B:HYDR.0000008611.12704.dd>
- [3] Psenner, R., Bostrom, B. and Pettersson, K. (1988) Phosphorus Fractions in Lake Sediments. *Hydrobiologia*, **159**, 281-292.
- [4] Wang, S.R., Jin, X.C. and Zhang, Y.L. (2006) Phosphorus Fractions and Their Bioavailability in Sediments from the Shallow Lakes in the Middle and Lower Reaches of the Yangtze River, China. *Environmental Pollution*, **144**, 723-731.
- [5] Ruban, V., Demare, J.L., Lucotte, M., *et al.* (1999) A Single Solution Reagent for the Determination of Phosphorus in Sea Water. *Marine Chemistry*, **64**, 169-177.
- [6] Hedley, M.J., Stewart, J.W.B. and Chauhan, B.S. (1982) Changes in Inorganic and Organic Soil Phosphorus Fractions Induced by Cultivation Practices and by Laboratory Incubations. *Soil Science Society of America Journal*, **46**, 970-976. <https://doi.org/10.2136/sssaj1982.03615995004600050017x>
- [7] 张乃明, 史静, 褚素贞. 不同提取方法对土壤磷形态分析结果的影响[J]. 土壤通报, 2005, 36(2): 204-207.
- [8] 刘敏, 侯立军, 许世远, 等. 长江口潮滩沉积物中磷的形态分布及其环境意义[J]. 环境科学, 2002, 23(5): 12-17.
- [9] 王军, 周孝德, 陈宏平, 等. 不同提取方法对河流沉积物磷形态分析的影响[J]. 环境科学研究, 2008, 21(3): 113-117.
- [10] 山东省环境保护厅. 山东省环境状况公报[R]. 济南: 山东省环境保护厅, 2025.
- [11] 李军, 张祖陆, 郑西来, 等. 南四湖沉积物磷污染特征及释放风险评价[J]. 环境科学, 2010, 31(8): 1792-1798.
- [12] 鲁如坤. 土壤农业化学分析方法[M]. 北京: 中国农业科技出版社, 2000.
- [13] 王庆改, 张祖陆, 张文静, 等. 南四湖沉积物重金属污染及潜在生态风险评价[J]. 环境科学学报, 2012, 32(7): 1733-1741.