

水体内藻类的生物地球化学

王宝利^{1,2} 刘丛强¹

1. 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; 2. 中国科学院研究生院, 北京 100039

摘要:藻类对水体内生命元素的转化及其分布、迁移的影响, 是目前水体内藻类生物地球化学研究的重点内容。藻通过光合作用和生物矿化, 控制着 C、N、Si、P、S、Ca 等元素在水体内的循环; 驱动着 C 和 S 在水体和大气之间的交换, 进而影响大气中的 C 和 S。藻生物积累及其对环境变化的及时反馈, 使藻类成为地球化学环境变化的生物指示物。本文对水体内藻类的生物地球化学进行了综述。

关键词:藻; 生物地球化学; 光合作用; 生物积累; 生物矿化

中图分类号: P593 **文献标识码:** A **文章编号:** 1007-2802(2004)01-0079-04

藻是指含有叶绿素、能够进行光合作用、具有简单生殖构造的无维管植物; 其体形差异很大, 繁殖方式多种多样, 而且非常复杂。通常所说的浮游植物就是指浮游藻类。藻类可归属为 11 个门: 蓝藻、硅藻、甲藻、隐藻、裸藻、轮藻、绿藻、红藻、褐藻、金藻与黄藻。表层水体中直径大于 $2 \mu\text{m}$ 的浮游植物是初级生产力的主要组成者^[1]。20 世纪 70 年代末, 超微藻类($0.2 \sim 2.0 \mu\text{m}$) 的发现导致水生生态系统群落结构认识的一场革命; 按细胞结构可分为原核超微藻(又称篮细菌)和真核超微藻; 它与异养细菌两条食物链路径构成水生生态系统中的微型生物食物网^[2], 在水生生态系统物质和能量循环中具有重要的作用。

藻类是生物地球化学和生态学研究共同对象。藻细胞体内各种新陈代谢依次进行, 推动并形成了以藻为中心的元素循环网。通过生物积累、光合作用及生物矿化藻与周围环境因子相互作用, 形成了藻类的生物地球化学^[3]。

(1) 以藻生物积累为主导因素的生物地球化学: 生物积累是指某种元素和化合物对生物体的输入大于输出, 从而造成该物质在生物体内产生积累的现象。生物具有多样性, 但其化学组成基本相似: 主要元素 C、H、O、N、P、S、Ca 约占生物体的 99.35%, 其中 C、H、O、N 占 96%; 可见生物体主要是这 4 种元素的集合体。这个集合体通过生命特有的生理功能

选择性地吸收、富集其他元素, 从而影响其他元素在地表的迁移和分布。藻类的细胞壁带有负电荷, 有粘性, 并含有能与多种离子结合的官能团; 这使藻类很容易捕获周围环境的其他元素, 这些元素通过被动扩散或主动运输进入细胞体, 进而在细胞体内沉积、富集。藻类对各类物质的生物积累可分为三类: 一是 C、H、O、N 等主要生命元素经过生物吸收转化为藻体; 二是 Cu、Zn、Cd、Pb 等金属元素经过生物积累形成金属有机化合物; 三是 PCBs、DDT 等有机化合物在藻体内的生物积累。

金属元素的地球化学行为和生物有效利用率主要由这些元素的氧化还原状态和配位类型所决定, W. G. Sunda 等^[4]总结了调节藻类细胞生物积累金属元素的过程以及藻类细胞积累金属后的生理效应, 认为藻类吸收并积累有毒和非营养元素, 主要是因为这些元素的离子半径和配位结构与营养元素相似, 进而与营养元素竞争细胞的金属结合位点和金属传递蛋白通道。侯小琳等^[5]发现海藻中卤素、稀土元素与大部分过渡金属元素的含量明显高于陆地植物; 计算了 31 种元素在海藻和海水中含量的比值, 发现三价、四价元素的比值高于一价、二价元素的比值, 同一族元素中比值随原子半径的增加而增大; A. Fargasova 等^[6]研究了六种金属(Cu^{2+} 、 Cu^{+} 、 Mo^{6-} 、 Mn^{2+} 、 V^{5-} 、 Ni^{2+}) 在淡水藻 *Scenedesmus quadricauda* 中的生物积累和交互作用。藻可以用

收稿日期: 2003-06-24 收到, 10-22 改回

基金项目: 中国科学院创新工程重要方向项目(KZCX2-105)和自然科学基金(40273038)资助

第一作者简介: 王宝利(1976—), 男, 博士研究生, 研究方向: 生物地球化学. E-mail: baoliwang@163.com.

作生物监测器来确定时空变化下水体内重金属的生物有效利用率^[7],例如绿藻 *Ulva lactuca*^[8] 和 *Ulva rigida*^[9] 分别是水体 Cr、Zn 和 Pb、Zn、Cd 的生物监测器。Wang 和 Dei^[10] 研究了四种藻主要营养元素 N、P、Si 对 Cd、Se(IV)、Zn 生物积累的影响,指出水体富营养化对浮游植物生物吸收痕量金属元素的影响很大。富营养化的显著特征是浮游藻类的大量发生,故可用藻类对湖泊富营养化水平进行评估;由于富营养化是典型的生态问题,只有用生态学的方法去解决。

持久性有机污染物(POPs)是人类活动释放到环境中最高毒高污染物质,通过生物富集还能在生物体内聚集。虽然 POPs 不溶于水,但极易被脂肪组织吸收,通过食物链生物放大。藻类是水体内的初级生产者,处于食物链底层;因此,有必要了解 POPs 在藻体内的生物富集及其在食物链中的生物放大。J. B. Rasmussen 等^[11] 运用食物链模型,发现 99% 以上的多氯联苯(PCBs)积累是通过摄取食物而不是直接从水中吸收。P. S. Skoglund 等^[12] 研究了四种藻类生物积累 PCBs 的动力学模型,Wang 等^[13] 研究了 PCBs 在两种微藻中的积累并通过它们在小虾和蛤中的生物放大。D. L. Swackhamer 等^[14] 研究了八氯苊烯在食物链中的生物放大;O. S. Okay 等^[15] 研究了苯并吡(BaP)在 *Isochrysis galbana* 中的生物积累。

(2)以藻光合作用为主导因素的生物地球化学:捕捉或固定光能将其转化为化学能——ATP 和 NADPH₂;二者进一步用于 CO₂ 的同化,合成碳水化合物为: $6\text{CO}_2 + 12\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + 6\text{H}_2\text{O} + 6\text{O}_2$ 。

藻类光合作用对全球碳循环的影响是藻类生物地球化学的重要组成部分。地球上大约 50% 的光合作用是由海洋中的浮游植物完成的。藻类的光合作用降低了 CO₂ 在上层海水的浓度,推动了海洋对大气 CO₂ 的吸收;被藻类固定的碳进入水生生物食物链,99.95% 被呼吸作用氧化为 CO₂,剩余的则被埋藏于海底沉积物中(生物泵)。海洋中可溶的无机碳总量是大气无机碳总量的 50 倍;在千年尺度上,海洋决定了大气的 CO₂ 浓度^[16]。各种藻类对碳循环有着不同的影响,如末次冰期盛期海洋中优势藻为硅藻,而现代海洋中则为球石藻;球石藻 CaCO₃ 壳的生成导致水体 CO₂ 浓度升高,进而提高了扩散到大气中的 CO₂ 量;从而造成了末次冰期盛期大

气 CO₂ 浓度比现代大气 CO₂ 浓度低 40%^[17] 的现象。

浮游植物光合作用和水生生物食物链呼吸作用的不平衡,导致碳的沉积和氧在大气中的积累;水体有效利用的其他营养元素(主要为 N 和 P)控制着这两个过程。但究竟是哪一种元素控制着海洋中的初级生产力,一直是地球化学家(P 控制)和生物学家(N 控制)争论的焦点。T. Tyrrell^[18] 运用模型解决了这一争论。原核的蓝绿藻(*Cyanobacteria*)能吸收和固定 N₂ 并将其转化为有机氮化合物加以利用,固定的 N₂ 最终被氧化为 NO₃⁻。固氮藻类和非固氮藻类间的生态竞争,控制了海洋的 NO₃⁻ 浓度,使 [NO₃⁻] 和 [PO₄³⁻] 比值固定在 16 左右;比值变小时,藻固氮作用增强;比值变大时,藻固氮作用减弱。这就导致稳态时 N 消耗得比 P 快,长期来看外部 P 的输入控制着全球海洋的初级生产力^[18]。在水体内主要营养元素(C、N、P、Si)充足的情况下,有效利用的 Fe 是藻类生长的主要限制因子,对 Fe 营养源的限制影响到藻类消耗 Si、N、P(Si : N, Si : P) 的比例^[19,20],海水中 Fe 浓度的变化对浮游植物吸收的 Si : C 的比例也有很大的影响^[21]。

藻类不仅通过光合作用影响全球碳循环,而且通过提供二甲基磺基丙酸酯影响到大气中的 S。二甲基硫(DMS)是大气硫的主要自然来源。DMS 进入大气对流层后被氧化形成富含硫酸盐的气溶胶,进而形成云层凝聚中心(CCN)^[22]。表层大洋水体 DMS 的主要来源二甲基磺基丙酸酯(DMSP),是某些海藻在细胞体内合成的有机硫化物^[23,24]。P. H. Burkill 等^[25] 对球石藻爆发时 DMS 的生物地球化学进行了详细的研究,Rafel Simo^[26] 认为 DMS 是浮游生物食物网生物相互作用和含硫化物相互转化的结果,藻的种类、氮的生物有效利用率、光照与温度等决定了 DMSP 的生成。

在适宜的光照、温度、pH 和充足营养物质等条件下,天然水体中藻类通过光合作用合成自身的原生质;可见光合作用合成原生质是多种环境因素综合作用的结果,任何一种因素的变更都会造成水体藻类的种群或生物量的改变,藻类的变化反过来也影响其他营养元素在水体内的分布和迁移。例如,紫外线的变化对藻类的生长、繁殖、光合色素含量以及藻类对 NH₄⁺、NO₃⁻ 的吸收都有一定的影响。紫外线的升高对藻类造成的损害在分子、细胞、数量、种群各个水平上都有所体现,继而影响到整个水

生生物食物链^[27]。

(3)以藻生物矿化为主导因素的生物地球化学:生物通过产生代谢产物或吸收代谢底物,为介质(溶液)中的离子或分子创造一种过饱和的条件,致使离子或分子沉淀成矿的作用即为生物矿化作用。藻生物矿化过程主要是钙盐(碳酸钙)和硅酸盐的成矿过程。藻生物成矿和光合作用联合作用,对Ca、Si、C生物地球化学循环影响很大。生物矿化作用可分为生物诱导矿化作用(Induced Biomineralization)和生物控制矿化作用(Controlled Biomineralization)。

藻生物钙化是指CaCO₃在藻生物作用下的沉积。具有钙化作用的藻种类甚多,生物作用会提高富Ca²⁺水体中某一区域内CO₃²⁻浓度(诱导矿化),或者在藻类细胞器内积累大量的Ca²⁺并将其转移到一定的部位(控制成矿),使方程Ca²⁺ + 2HCO₃⁻ ⇌ CaCO₃ + CO₂ + H₂O向右进行,继而在细胞壁上或细胞体内形成CaCO₃晶体。球石藻内含有方解石制成的显微骨架板——球石;球石具有保护作用,变成化石时形成白垩和石灰质沉积。钙化作用和光合作用互惠互利。无机碳浓度、pH、营养物浓度等因素影响两者的协调进行^[28];但两者的相互依赖并不是绝对的,钙化作用也可以在暗处进行,所需的能量可能由呼吸作用提供^[29]。硅藻含有硅化的细胞壁,其生物硅化过程属于生物控制的矿化过程。

浮游和底栖生物的矿化作用和光合作用交互发生,对维持海洋中CO₂/HCO₃⁻/CO₃²⁻平衡以及大气圈中CO₂的含量变化都具有极其重要的意义。海洋生物,特别是浮游生物的生产力及其分布,持续地控制着海洋盆地中沉积物的形成。浮游藻类是生物泵的“发动机”,它提供有机碳(光合作用)和一部分生物钙(生物矿化);生物成因的CaCO₃溶解可导致海水碱度的提高。水体中营养物(N、P、Si、Fe等)的供给影响着初级生产力的变化,有机碳和CaCO₃转移到深层而沉积的程度则控制着水体碱度的变化。

综上所述,藻类处于水生生物食物链的底层,是水体中的初级生产力,通过生物积累、光合作用生物矿化的生理功能,与水环境中的元素相互作用;在作用过程中,影响并改变了这些元素在水环境中的分布和迁移,从而推动了生物地球化学循环;各种元素在水体内、水体与大气之间、水体和陆地之间的迁移和转化,对表生地球化学环境的变化起着重要的控制作用。通过光合作用,藻吸收水体中的C、N、Si、

P、S、Ca转化为初级生产力,同时驱动CO₂、N₂在水体和大气之间的交换。藻体内生成的有机硫化物经过生物转化释放到大气中,促进了硫在全球大气中的循环。球石藻和硅藻藻华的暴发,以及由水体表层向深部的迁移,驱动C、Si等元素在水体内的循环及这些元素在水底的沉积。藻类生物积累及其对环境因子变化的及时反馈,使藻类成为指示环境变化的生物监测器。

藻类对水体生命元素(C、N、Si、P、S等)的转化及其分布、迁移的影响,是水体藻类生物地球化学研究的重点。随着社会经济的发展和自然资源不合理的开发,人类活动对表生地球化学环境的污染越来越严重;各种污染物在藻细胞体中的富集,引起了藻细胞体结构和功能的改变,直接影响到整个水生生态系统。因此,藻结构和功能随环境变化的机理、环境变化对藻结构和功能影响的程度是未来藻生物地球化学研究的重点之一。

参考文献(Reference):

- [1] Rees A P, Malcolm E, Woodward S, Robinson C, Cummings D G, Tarran G A, Joint I. Size-fractionated nitrogen uptake and carbon fixation during a developing coccolithophore bloom in the North Sea during June 1999[J]. Deep-Sea Research II, 2002, 49(15): 2905-2927.
- [2] 苏纪兰, 李炎, 王启. 我国 21 世纪初海洋科学研究中的若干重要问题[J]. 地球科学进展, 2001, 16(5): 658-663. Su Jilan, Li Yan, Wang Qi. Some important research topics for China in ocean sciences in the early 21st century[J]. Advance in Earth Sciences, 2001, 16(5): 658-663. (in Chinese with English abstract)
- [3] 王宝利, 刘丛强, 吴沿友. 衣藻对 Cu²⁺ 生物积累过程及其效应的研究[J]. 矿物岩石地球化学通报, 2003, (2): 167-169. Wang Baoli, Liu Congqiang, Wu Yanyou. Process and effect of Chlamydomonas reinhardtii cellular copper bioaccumulation [J]. Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry, 2003, (2): 167-169. (in Chinese with English abstract)
- [4] Sunda W G, Huntsman S A. Processes regulating cellular metal accumulation and physiological effects: Phytoplankton as model systems[J]. The Science of the Total Environment, 1998, 219: 165-181.
- [5] Hou Xiaolin, Yan Xiaojun. Study on the concentration and seasonal variation of inorganic elements in 35 species of marine algae[J]. The Science of the Total Environment, 1998, 222: 141-156.
- [6] Fargasova A, Bumbalova A, Havranek E. Metal bioaccumulation by the freshwater alga *Scenedesmus quadricauda*. [J]. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 1997, 218

- (1): 107-110.
- [7] Rainbow P S. Biomonitoring of heavy metal availability in the marine environment [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 1995, 31: 183-192.
- [8] Wang W X, Dei R C H. Kinetic measurements of metal accumulation in two marine macroalgae [J]. *Marine Biology*, 1999, 135: 11-23.
- [9] Haritonidis S, Malea P. Bioaccumulation of metals by the green alga *Ulva rigida* from Thermaikos Gulf, Greece [J]. *Environmental Pollution*, 1999, 104: 365-372.
- [10] Wang W X, Dei R C H. Effects of major nutrient additions on metal uptake in phytoplankton [J]. *Environmental Pollution*, 2001, 111: 233-240.
- [11] Rasmussen J B, Rowan D J, Lean D R S, Carey J H. Food chain structure in Ontario lakes determines PCB levels in lake Trout (*salvelinus namaycush*) and other pelagic fish [J]. *Can. J. Fish. Aquat. Sci.*, 1990, 47: 2030-2038.
- [12] Skoglund P S, Stange K, Swackhamer D L. A kinetics model for predicting the accumulation of PCBs in phytoplankton [J]. *Environ. Sci. and Technol.*, 1996, 30(7): 2113-2120.
- [13] Wang J S, Chou H N, Fan J J, Chen C M. Uptake and transfer of high PCB concentrations from phytoplankton to aquatic biota [J]. *Chemosphere*, 1998, 36(6): 1201-1210.
- [14] Swackhamer D L, Pearson R F, Schottler S. Toxaphene in the Great Lakes [J]. *Chemosphere*, 1998, 37: 2545-2561.
- [15] Okay O S, Donkin P, Peters L D, Livingstone D R. The role of algae (*Isochrysis galbana*) enrichment on the bioaccumulation of *benzo[a]pyrene* and its effects on the blue mussel *Mytilus edulis* [J]. *Environ. Pollut.*, 2000, 110: 103-113.
- [16] Falkowski P, Scholes R J, Boyle E, Canadell J, Canfield D, Elser J, Gruber N, Hibbard K, Hogberg P, Linder S, Mackenzie F T, Moore III B, Pedersen T, Rosenthal Y, Seitzinger S, Smetacek V, Steffen W. The global carbon cycle: A test of our knowledge of the Earth as a system [J]. *Science*, 2000, 290: 291-294.
- [17] Treguer P, Pondaven P. Silica control of carbon dioxide [J]. *Nature*, 2000, 406: 358-359.
- [18] Tyrrell T. The relative influences of nitrogen and phosphorus on oceanic primary production [J]. *Nature*, 1999, 400: 525-531.
- [19] Takeda S. Influence of iron availability on nutrient consumption ratio of diatoms in oceanic waters [J]. *Nature*, 1998, 393: 774-777.
- [20] Hutchins D A, Bruland K W. Iron-limited diatom growth and Si:N uptake ratios in a coastal upwelling regime [J]. *Nature*, 1998, 393: 561-564.
- [21] Watson A J, *et al.* Effect of iron supply on Southern Ocean CO₂ uptake and implications for glacial atmospheric CO₂ [J]. *Nature*, 2000, 407: 730-733.
- [22] Andreae, M O, Crutzen, P J. Atmospheric aerosols: biogeochemical sources and role in atmospheric chemistry [J]. *Science*, 1997, 276: 1052-1058.
- [23] Stefels J. Physiological aspects of the production and conversion of DMSP in marine algae and higher plants [J]. *Journal of Sea Research*, 2000, 43: 183-197.
- [24] Liss P S, Malin G, *et al.* Dimethyl sulphide and phaeocystis: a review [J]. *Journal of Marine Systems*, 1994, 5: 41-53.
- [25] Burkill P H, Archer S D, Robinson C, Nightingale E P D, Groom S B, Tarran G A, Zubkov M V. Dimethyl sulphide biogeochemistry within a coccolithophore bloom (DISCO): an overview [J]. *Deep-Sea Research II*, 2002, 49: 2863-2885.
- [26] Rafel S. Production of atmospheric sulfur by oceanic plankton: biogeochemical, ecological and evolutionary links [J]. *Trends in Ecology and Evolution*, 2001, 16 (6): 287-294.
- [27] Rozema J, *et al.* The role of UV-B radiation in aquatic and terrestrial ecosystems-An experimental and functional analysis of the evolution of UV-absorbing compounds [J]. *J. Photochemistry and Photobiology B: Biology*, 2002, 66: 2-12.
- [28] Nimer N A, Merrett M J, Brownlee C. Inorganic carbon transport in relation to culture age and inorganic carbon concentration in a high-calcifying strain of *Emiliania huxleyi* (Prymnesiophyceae) [J]. *J. Phycol.*, 1996, 32: 813-818.
- [29] Sekino K, Shiraiwa Y. Evidence for the involvement of mitochondrial respiration in calcification in a marine coccolithophorid, *Emiliania huxleyi* [J]. *Plant Cell Physiol.*, 1996, 37: 1030-1033.

Algal Biogeochemistry in Aquatic System

WANG Bao-li^{1,2}, LIU Cong-qiang¹

1. State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China; 2. The Chinese Academy of Sciences' Graduate School, Beijing 100039, China

Abstract: Algae are important research objectives in the biogeochemistry studies. The influences of algae on transformation, distribution, migration of bio-elements within water body are key contents of biogeochemical studies by now. Algae control cycles of bio-elements C, N, Si, P, S, Ca within water body by photosynthesis and bio-mineralization. Algae urge exchanges of C, S between water surface and the atmosphere, influence the distribution of carbon and sulfur in the atmosphere as a result. Algal bioaccumulation and timely feedbacks to the environmental changes make algae become bio-indicator of environmental changes. Algal biogeochemistry within water body has been reviewed in this paper.

Key words: algae; biogeochemistry; photosynthesis; bioaccumulation; biomineralization