

当代杰出青年科学文库

论蓝藻水华的发生机制

——从生物进化、生物地球化学和生态学视点

谢平 著

科学出版社

北京

内 容 简 介

本书是一部从生物进化、生物地球化学和生态学视点论蓝藻水华的发生机制的专著。全书共分为九章,第一章主要是从地球进化的历史角度来分析蓝藻对地球生命系统的贡献;第二章简要说明人类活动的历史过程对水体富营养化和藻类水华发生的影响;第三章到第六章主要是从生源要素(特别是磷)的地球化学的角度分析国际上流行的用于解释蓝藻水华发生机制的 N/P 比学说,这里涉及植物的光合作用与 pH 之间的关系,沉积物中磷的形态与释放及其控制因子等;第七章分析水体中两个主要的初级生产者——蓝藻和水生高等植物之间的相生相克关系;第八章介绍鱼类与蓝藻水华的关系,重点介绍利用鲢、鳙控制有毒蓝藻水华的生理生态学研究;第九章综述蓝藻水华的成因。

本书可供湖泊学、环境生物学、环境地球化学、水环境工程、藻类学、水产学、生态学、植物生理学等相关领域的研究人员和管理人员、大专院校师生参考。

图书在版编目(CIP)数据

论蓝藻水华的发生机制——从生物进化、生物地球化学和生态学视点/谢平著. —北京:科学出版社,2007

(当代杰出青年科学文库)

ISBN 978-7—

I. 论… II. 谢… III. IV.

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2006)第 号

责任编辑:韩学哲 彭克里 席 慧/责任校对:桂伟利

责任印制:钱玉芬/封面设计:陈 敬

科 学 出 版 社 出版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

中国科学院印刷厂 印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2007 年 8 月第 一 版 开本:B5(720×1000)

2007 年 8 月第一次印刷 印张:

印数:1—0 000

字数:000 000

定价:00.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换(环伟))

A Review on the Causes of Cyanobacterial Blooms from an Evolutionary , Biogeochemical and Ecological View of Point

by

Xie Ping

Science Press , Beijing

献给刘建康院士九十寿辰！

作者简介



谢平 (E-mail: xieping@ihb.ac.cn), 湖北洪湖人, 中国科学院水生生物研究所研究员, 华中农业大学讲座教授。1989 年于日本筑波大学生物系获理学博士学位, 1998 年入选中国科学院“百人计划”, 现任中科院生态系统研究网络东湖湖泊生态系统试验站(国家重点野外台站)站长, 华中农业大学水产学院院长, 淡水生态与生物技术国家重点实验室副主任, 中国科学院水生生物研究所淡水生态学研究中心主任, 现主要从事淡水生态学和生态毒理学方面的研究。1999 年获第 9 届日本琵琶湖生态学奖, 2001 年获得中国科学院青年科学家奖(创新奖)并被评为优秀“百人计划”获得者, 2003 年获国家杰出青年基金资助。在国内外学术杂志上发表研究论文 160 多篇, 其中 SCI 源刊论文 120 余篇。现担任 *Ecological Research* (SCI 源刊)、*Limnology* (SCI 源刊)、*Freshwater System* 杂志 (A domain of the Scientific World Journal) (SCI 扩展) 的编委及《湖泊科学》副主编。

本书的出版得到国家自然科学基金重点基金（编号 30530170）和华中农业大学讲座教授基金的联合资助。本书引用的许多研究主要得益于中国科学院知识创新重大工程项目“长江中下游地区湖泊富营养化的发生机制与控制对策研究”的资助。

前 言

离刘建康院士九十大寿的来临不足半年，我仓促地开始了本书的写作，几乎是日以继夜，马不停蹄；虽勉强完稿，但深感粗糙和不足，恳请读者谅解。我1989年4月从日本筑波大学生物系获得博士学位，选择了师从刘建康院士进行博士后研究，来到了中国科学院水生生物研究所淡水生态学研究室，当时潘金培先生任所长（后调任中国科学院南海海洋所所长），陈宜瑜先生任副所长（后任所长、中国科学院副院长，现为国家自然科学基金委主任），梁彦龄先生任淡水生态学研究室主任，刘建康先生是名誉所长。我当时所在的研究组是中国科学院东湖湖泊生态系统试验站，黄祥飞先生任站长。

自从来到水生所后，我就开始在东湖岸边做围隔试验，同蓝藻水华打上了交道，一晃就是十八个春秋。刘建康先生对东湖水华的发生和消逝现象一直十分关注，特别是极力推荐和支持利用鲢、鳙控制蓝藻水华的非生物操纵理论所表现出的坚定和执著令我十分敬佩，而且经常亲临围隔试验现场进行观察和指导，也给予了我在这个领域继续研究的动力。关于东湖蓝藻水华的消失原因，在20世纪80年代初期就开始与水生所进行合作研究的日本京都大学的三浦泰藏教授（已故）根据模型推测，主要是鲢、鳙的牧食压力的增大所致。我们的围隔试验证实了三浦先生的推测。我的第一本书《鲢、鳙与藻类水华控制》（科学出版社，2003年）就是在刘建康先生和已故的沈韞芬院士的建议下成稿的。由于社会公众对利用鲢、鳙控制有毒蓝藻的水产品安全问题十分关注，促使我们研究组于2003年开始研究蓝藻毒素在水生动物体内的累积与迁移规律，先后获得中国科学院知识创新工程方向性项目及国家自然科学基金重点基金的资助，这是第二本书《水生动物体内的微囊藻毒素及其对人类健康的潜在威胁》（科学出版社，2006年）出版的缘由。为了庆祝刘建康院士的九十寿辰促成了本书的撰写。可以说，这三本书都与刘建康院士有缘。

本书共分为九章，第一章主要是从地球进化的历史角度来分析蓝藻对地球生命系统的贡献；第二章简要说明人类活动的历史过程对水体富营养化和藻类水华发生的影响；从第三章到第六章主要是从生源要素（特别是磷）的地球化学的角度分析国际上流行的用于解释蓝藻水华发生机制的N/P比学说，这里涉及植物的光合作用与pH之间的关系，沉积物中磷的形态与释放及其控制因子等；第七章分析水体中两个主要的初级生产者——蓝藻和水生高等植物之间的相生相克关系；第八章介绍鱼类与蓝藻水华的关系，重点介绍利用鲢、鳙控制有毒蓝藻水华的生理生态学研究；最后一章——第九章综述蓝藻水华的成因。

其实，蓝藻水华问题仍然是一个世界性难题，迄今仍然无法准确预测，也未找到有效的根治办法（或许有，但治理成本让人无法接受）。本书并不是给出了一个解决的办法，而是从进化、地球化学和生态学的角度综合探讨蓝藻水华的发生机制，旨在为未来更深入的理论和技术研究提供基础。

以下几个方面提供了我撰写本书的知识背景。首先，我要感谢陈宜瑜院士在地质知识方面给我的启蒙和深刻影响，我多次提到陈院士当初对我说的话，十年后才明白，地质知识对现代生命科学和环境科学十分重要，它能使认知在时间和空间的尺度上扩展。虽然我在这个领域还是个门外汉，但它已给了我足够多的帮助。在陈宜瑜院士任中国科学院副院长期间，在资源环境局和生物局领导的大力支持下，我有幸与中国科学院南京地理与湖泊研究所的秦伯强研究员一道主持中国科学院知识创新重大工程项目“长江中下游地区湖泊富营养化的发生机制与控制对策研究”，使我能从南京地理与湖泊研究所的许多专家（如王苏民先生、陈伟民先生、秦伯强研究员、范成新研究员、杨向东研究员、杨桂山研究员、沈吉研究员、刘正文研究员、李世杰研究员、薛滨研究员、胡维平研究员、姜加虎研究员等）以及中国科学院生态环境研究中心的一些专家（如尹澄清研究员、王子健研究员、黄清辉博士等）身上学到了很多关于古湖沼、湖泊物理、湖泊地球化学、湖泊地理等方面的知识。从水生所的许多老一辈的科学家（如梁彦龄先生、黄祥飞先生、曹文宣院士、朱作言院士、已故的沈韞芬院士等）、同年代的科学家（如倪乐意研究员、吴振斌研究员、常剑波研究员、何舜平研究员、陈毅锋研究员、宋立荣研究员、李钟杰研究员、余育和研究员、解绶启研究员、王洪铸研究员、蔡庆华研究员、桂建芳研究员、王丁研究员、聂品研究员、胡征宇研究员、徐旭东研究员等）以及我的学生身上，我学到了生命科学相关领域的系统知识。我还要感谢杭州市环境保护科学研究院的虞左明高级工程师提供的钱塘江蓝藻的显微图片和蓝藻水华照片。

感谢华中农业大学的李忠云书记和张端品校长给予我机会兼任华中农业大学水产学院院长，使我有新的机会拓展自己的学术空间，在水环境和水产学科之间思考新的问题，寻求新的平衡点。

最后，我要感谢东湖生态站的同行（倪乐意研究员、徐军博士、陈隽博士、过龙根博士和曹特博士）以及华中农业大学水产学院的陈胜书记等为我分担了很多日常事务，使我在这段时间内能专心写作。感谢我的几位学生（张敏、杨洪、邓道贵和过龙根）提供未发表的数据。我的很多学生也参与了论文的校对，在此一并致谢。

谢 平

2007年5月1日于武汉

目 录

前言

第一章 蓝藻概述	1
一、蓝藻细胞的一般特征	2
二、地球生命系统起源与蓝藻作为最古老的光合自氧者的证据	7
三、蓝藻对地球生物圈形成的关键作用以及光系统的进化	14
四、蓝藻的非释氧光合作用和异养生活能力	21
五、蓝藻的光合色素	22
六、结语	28
第二章 人类活动、富营养化和藻类水华	30
一、自然界中的水资源和氮、磷循环	30
二、人类活动与富营养化	36
三、沉积物记录富营养化历程	39
四、富营养水体藻类水华频发	41
五、结语	48
第三章 蓝藻水华与 N/P 比学说	50
一、影响蓝藻生长的因子及形成水华的蓝藻	50
二、蓝藻的固氮作用	52
三、N/P 比学说	53
四、武汉东湖的富营养化与蓝藻水华	55
五、低 N/P 比是蓝藻水华发生的原因还是结果?	59
六、浅水湖泊营养水平对内源 P 负荷的波动影响	71
七、结语	75
第四章 浮游植物对无机碳的利用及对 pH 的影响	76
一、碳循环	76
二、溶解性无机碳的形态	77
三、长江流域水体中溶解性无机碳的优势形态	79
四、浮游植物对无机碳的利用及对 pH 的影响	81
五、浮游植物生物量/生产量与水体 pH 的相关关系	85
六、结语	87
第五章 沉积物中的磷及其释放	89
一、水系统中的含磷化合物	89
二、沉积物中磷的形态	92

三、土壤/沉积物中磷的固定·····	95
四、pH 对沉积物中磷释放影响的早期实验或野外研究 ·····	96
五、pH 和氧化还原电位对沉积物的磷吸附与解析的影响 ·····	102
六、结语·····	104
第六章 Fe-P、Ca-P 和 Al-P 与沉积物中磷释放的关系 ·····	105
一、沉积物中磷释放速率与磷形态的关系·····	105
二、沉积物中 Fe-P/Ca-P 比与磷释放的关系 ·····	105
三、影响沉积物中 Fe-P/Ca-P 比变化的因素 ·····	107
四、富营养化对巢湖沉积物中 Fe-P、Ca-P 和 Al-P 含量的影响 ·····	108
五、富营养化对长江中下游湖泊沉积物中 Fe-P、Ca-P 和 Al-P 含量的影响·····	109
六、水中铁的形态及沉积物中铁与磷的结合比例·····	112
七、结语·····	116
第七章 蓝藻与水生高等植物·····	117
一、蓝藻对水生高等植物的化感抑制作用·····	117
二、水生高等植物对蓝藻的化感抑制作用·····	122
三、水生植物对蓝藻的其他生态学影响·····	127
四、浅水湖泊中浊水和清水稳态之间的转换·····	130
五、结语·····	133
第八章 鱼类与蓝藻水华·····	135
一、蓝藻水华对自然水体中鱼类的影响·····	135
二、蓝藻水华的控制措施·····	136
三、鲢和鳙的自然分布与摄食特性·····	137
四、在太湖梅梁湾进行的利用鲢、鳙控制蓝藻水华的实验研究·····	140
五、为何鲢、鳙对有毒微囊藻水华抗性很强? ·····	150
六、结语·····	154
第九章 蓝藻水华的成因·····	156
一、食物网的复杂性与蓝藻水华的可预测性·····	156
二、水温对蓝藻水华形成的影响·····	159
三、蓝藻的光捕获特性及光能利用效率·····	161
四、pH 与蓝藻水华 ·····	164
五、微量元素与蓝藻水华·····	168
六、氮、磷与蓝藻水华·····	170
七、蓝藻与竞争者和牧食者之间的相互关系·····	173
八、结语·····	177
主要参考文献·····	179

Contents

Preface

Chapter 1	General Introduction to Cyanobacteria	1
1.	General features of cyanobacterial cells	2
2.	Origin of the life system on earth and evidences for cyanobacteria as the first oxygen producer	7
3.	The key role of cyanobacteria in the formation of biosphere on earth and the evolution of photosynthetic systems	14
4.	Anoxygenic photosynthesis and heterotrophic capability of cyanobacteria	21
5.	Photosynthetic pigments of cyanobacteria	22
6.	Concluding remarks	28
Chapter 2	Human activities, eutrophication and algal blooms	30
1.	Water resource and natural cycles of N and P	30
2.	Human activities and eutrophication	36
3.	Sediments record history of eutrophication	39
4.	Algal blooms frequently occur in eutrophic waters	41
5.	Concluding remarks	48
Chapter 3	Cyanobacterial blooms and N/P hypothesis	50
1.	Factors influencing cyanobacterial growth and blooms	50
2.	Nitrogen fixing by cyanobacteria	52
3.	N/P hypothesis	53
4.	Eutrophication and cyanobacterial blooms in Lake Donghu, Wuhan	55
5.	The low TN : TP ratio, a cause or a result of <i>Microcystis</i> blooms?	59
6.	Effects of trophic level on internal P loading in shallow lakes	71
7.	Concluding remarks	75
Chapter 4	Utilization of inorganic carbon by phytoplankton and the effects on pH	76
1.	Carbon cycle	76

2. Species of dissolved inorganic carbon	77
3. Dominant species of dissolved inorganic carbon in waterbodies of the Yangtze River	79
4. Utilization of inorganic carbon by phytoplankton and the effects on pH	81
5. Correlation between biomass/production of phytoplankton and pH in water	85
6. Concluding remarks	87
Chapter 5 Phosphorus in sediment and its release	89
1. Phosphorus compound in aquatic systems	89
2. Phosphorus species in sediment	92
3. Phosphorus fixing in soil/sediments	95
4. Early experimental or field studies on the effects of pH on phosphorus release from sediment	96
5. Effects of pH and redox potential on adsorption and desorption of phosphorus of the sediment	102
6. Concluding remarks	104
Chapter 6 The relation between Fe-P, Ca-P and Al-P, and phosphorus release from sediment	105
1. The relation between species and release rate of phosphorus from sediment	105
2. The relation between Fe-P/Ca-P ratio and phosphorus release rate from sediment	105
3. Factors influencing the Fe-P/Ca-P ratio in sediment	107
4. Effects of eutrophication on the contents of Fe-P, Ca-P and Al-P in sediment in Lake Chaohu	108
5. Effects of eutrophication on the contents of Fe-P, Ca-P and Al-P in sediment in lakes in the middle and lower reaches of the Yangtze River	109
6. Species of iron in water and the proportion of the iron-bound phosphorus in sediment	112
7. Concluding remarks	116
Chapter 7 The relation between cyanobacteria and macrophytes	117
1. Growth inhibition of macrophytes by the allelopathic compounds of cyanobacteria	117
2. Growth inhibition of cyanobacteria by the allelopathic	

	compounds of macrophytes	122
	3. Other ecological effects on cyanobacteria by macrophytes ...	127
	4. Shift between turbid and clear stable states in shallow lakes	130
	5. Concluding remarks	133
Chapter 8	The relation between fish and cyanobacteria	135
	1. Effects of cyanobacterial blooms on fish in natural waters	135
	2. Means of controlling cyanobacterial blooms	136
	3. Natural distribution of silver and bighead carps and their feeding habits	137
	4. The experimental study for the control of cyanobacterial blooms using silver and bighead carp in Meiliang Bay of Lake Taihu	140
	5. Why are silver and bighead carps quite resistant to toxic cyanobacterial blooms?	150
	6. Concluding remarks	154
Chapter 9	Causes for cyanobacterial blooms	156
	1. Complexity of food web and the predictability of cyanobacterial blooms	156
	2. Effects of water temperature on the occurrence of cyanobacterial blooms	159
	3. The adsorption properties of light by cyanobacteria and the efficiency of light utilization	161
	4. pH and cyanobacterial blooms	164
	5. Trace elements and cyanobacterial blooms	168
	6. N and P and cyanobacterial blooms	170
	7. The relation between cyanobacteria and competitors and herbivores	173
	8. Concluding remarks	177
References		179

第一章 蓝藻概述

蓝藻（或蓝细菌 cyanobacteria）是地球上最早出现的光合自养生物，它们利用水作为电子供体，利用太阳光能将 CO_2 还原成有机碳化合物，并释放出自由氧。蓝藻也曾被称为绿氧菌（chloroxybacteria）、蓝绿藻（blue-green algae）、蓝绿细菌（blue-green bacteria）和蓝藻植物（cyanophyte）等。蓝藻能生存于一些极端环境，譬如大多数蓝藻都是好氧的光合自养生物（aerobic photoautotrophs），但是在自然界中，一些蓝藻也能在完全黑暗的环境中长期存活，某些蓝藻还有进行异氧生长的独特能力（Fay 1965）。蓝藻的主要生境为淡水和海洋，它们能在咸水、咸淡水、淡水、冰冷或沸腾的泉水，以及其他微藻无法生存的环境中繁衍，譬如蓝藻常常是在岩石的裸露面和土壤中建立种群的先锋物种，它们通过一些特殊的机制 [如吸收紫外线辐射的外鞘色素（sheath pigment）] 增加其在相对暴露的陆地环境中的适应性（Mur et al. 1999），蓝藻具有在贫瘠的基质（如火山灰、沙漠、岩石）上生存的卓越能力（Dor and Danin 1996）。蓝藻能与其他动植物（如真菌、苔藓、羊齿类、裸子植物、被子植物等）形成共生关系，而内共生（endosymbiosis）被认为是真核生物叶绿体和线粒体的起源（Rai 1990, Douglas 1994）。蓝藻还是唯一可以进行生物固氮的藻类。

蓝藻对人类的有益和有害作用都很显著。它们是重要的初级生产者，并具有高营养价值。固氮蓝藻在维持全球土壤和水体肥力方面起着十分重要的作用（Rai 1990）。蓝藻在未来的食物生产和太阳能转化方面具有潜在的应用价值。但是，当湖泊、河流或水库（特别是作为饮用水源地）中蓝藻大量繁殖而形成水华时，给人类带来很大危害，这主要是因为一些产毒蓝藻的大量繁殖，如固氮的鱼腥藻（*Anabaena*）、束丝藻（*Aphanizomenon*）、拟柱胞藻（*Clindrospermopsis*）、胶刺藻（*Gloeotrichia*）和节球藻（*Nodularia*）；非固氮的微囊藻（*Microcystis*）、颤藻（*Oscillatoria*）和鞘丝藻（*Lyngbya*）等（Paerl et al. 2001）。一些毒素 [如微囊藻毒素（microcystin）] 通过饮用水（WHO 1998, Chorus and Bartram 1999, Carmichael et al. 2001）或被毒素污染的水产品进入人体，严重危害人类健康（Chen and Xie 2005a, b, Chen et al. 2005, Xie et al. 2005, 谢平 2006）。

为何在一些水体（特别是富营养型水体）中少数蓝藻一统天下，形成大量的表面水华？迄今为止，仍然难以给出一个确切的答案。由于任何现存的生物物种都会或多或少地留下历史的印迹（有些甚至在个体发育中），因此，对蓝藻在进化历史上的一些遗留特性的了解也许可为现生蓝藻的生态学行为提供认识基础。

一、蓝藻细胞的一般特征

1. 蓝藻细胞的结构特征

根据生物的细胞结构，生物界被分为两大类群：原核生物（prokaryote）和真核生物（eukaryote）。蓝藻、细菌、古细菌、放线菌、立克次氏体、螺旋体、支原体和衣原体等都属于原核生物。原核生物的细胞结构要比真核生物的细胞结构简单得多：核质与细胞质之间无核膜因而无成形的细胞核；细胞质内仅有核糖体而没有线粒体、高尔基体、内质网、溶酶体等细胞器；细胞内的单位膜系统除蓝细菌有类囊体外，一般都由细胞膜内褶而成，蓝细菌在类囊体内进行光合作用，其他光合细菌在细胞膜内褶的膜系统上进行光合作用；化能营养细菌则在细胞膜系统上进行能量代谢。

作为原核生物的蓝藻缺乏膜结构细胞器（membrane-bound organelle），即没有真正的细胞核、叶绿体或线粒体，但是它们的营养、放氧光合作用（oxygen-evolving photosynthesis）模式却与有核或真核藻类以及高等植物类似（Fay 1983），因此被认为是最简单的植物。蓝藻细胞遗传信息载体与其他原核细胞的遗传信息载体一样，是一个环状 DNA 分子，遗传信息量很大，可与高等植物相比。

2. 蓝藻的分类与系统学

早在 1874 年，Sachs 以细胞的光合色素为主要特征建立了蓝藻纲（Cyanophyceae），1879 年，Cohn 建立了裂殖植物门（Schizophyta），所根据的特征是这类生物都是以二分裂（binary fission）为主要生殖方式，实际上这个门包括了细菌（bacteria）、蓝藻（cyanophyte）和酵母（yeast）；1957 年，Dougherty 将生物分为原核生物和真核生物，至 1961~1962 年才弄清蓝藻的细胞学特征，确认它是原核生物，它的结构与细菌完全一致，因此把它作为细菌看待（Stanier et al. 1962）。1974 年，在权威的《伯杰氏细菌鉴定手册》（Buchanan and Gibbons 1974）中正式列出了原核生物界（Kingdom Prokaryota），其中包括了蓝细菌门（Division Cyanobacteria）和细菌门（Division Bacteria）（毕列爵 1990）。但是，蓝藻一向是作为植物的一个类群来对待的，以《国际植物命名法规》为依据命名，即使用典型的植物分类学方法，用形态学特征作为基础。而这种以形态学为主的分类方法用于细菌分类几乎是毫无可能的，但用细胞化学和生物化学却被证明是行之有效的。因此，有学者认为，“蓝藻”既不是典型的细菌也不是典型的藻类，实际上是细菌和绿色植物之间的连接者（Fay 1983）。

现在已鉴定的蓝藻约有 2000 种（Graham and Wilcox 2000）。蓝藻被归为藻类的蓝藻门（Cyanophyta），本门仅有 1 纲——蓝藻纲（Cyanophyceae）。蓝藻纲

包括 4 个目：色球藻目（Chroococcales）[图 1-1（A）]、颤藻目（Oscillatoriales）[图 1-1（B）]、念珠藻目（Nostocales）（图 1-2）和真枝藻目（Stigonematales），后三个目的藻类细胞彼此相连形成丝状群体，念珠藻目和真枝藻目形成厚壁孢子（akinete）或异型胞（heterocysts）（胡鸿均和魏印心 2006）。厚壁孢子被认为是一种休眠细胞，而异型胞与固氮有关，只有产生异型胞的蓝藻才产生厚壁孢子（Graham and Wilcox 2000）。

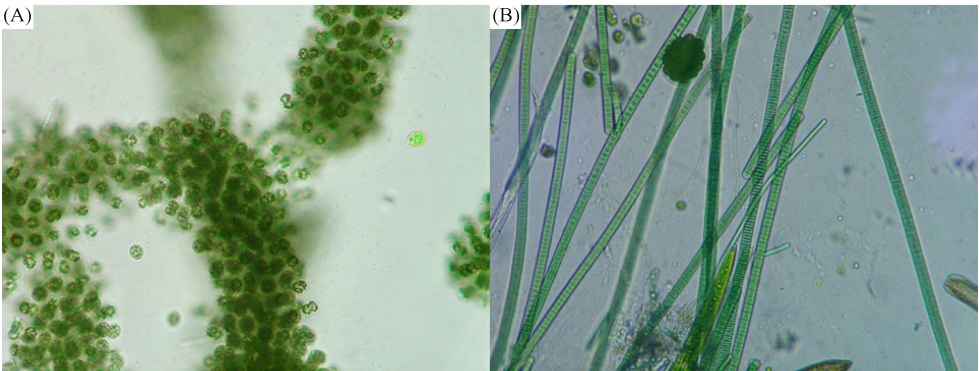


图 1-1 采自浙江钱塘江的水华蓝藻显微图片：微囊藻(A)和颤藻(B)(图片由虞左明博士提供)
Fig. 1-1 Microscopic photo of bloom-forming cyanobacteria from Qiantang River in Zhejiang Province: *Microcystis* (A) and *Oscillatoria* (B) (Photo by Dr. Zuoming Yu)



图 1-2 鱼腥藻图片（图片由 Dr. Hans Paerl 提供）
Fig. 1-2 Photo of *Anabaena* (Photo by Dr. Hans Paerl)

分子系统学研究的发展使比较蓝藻和其他原核生物和真核生物的 DNA 序列成为可能。分子系统学的证据表明，蓝藻属于真细菌的一类。通过对 60 多种不同细菌的 16S rRNA 序列的研究而构建的宇宙生命进化树如图 1-3 所示，而一群

序列奇异的细菌——甲烷细菌可能是地球上最古老的生命，与细菌在同一进化分支上 (Woese 1987)。

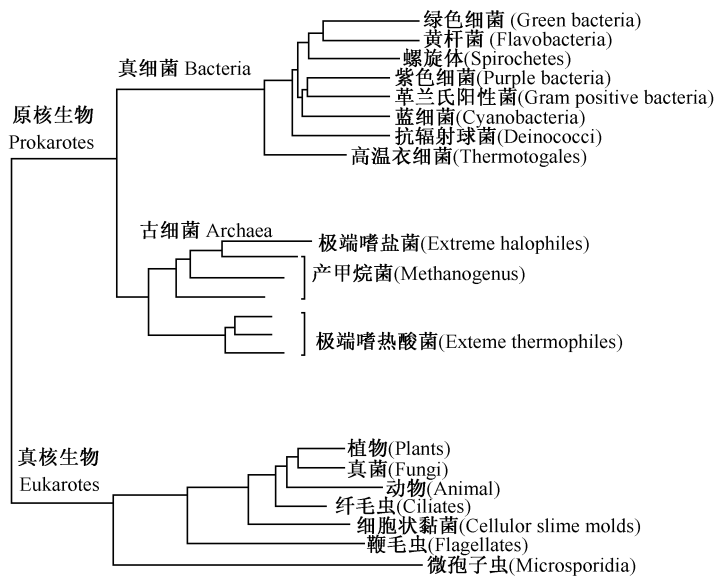


图 1-3 无根生命进化树，显示两个主要细胞生物类群——原核生物和真核生物之间的进化距离 (引自 Woese 1987)

Fig. 1-3 An unrooted tree showing the evolutionary distance between the two major groups of cellular organisms —prokaryote and eukaryote (Cited from Woese 1987)

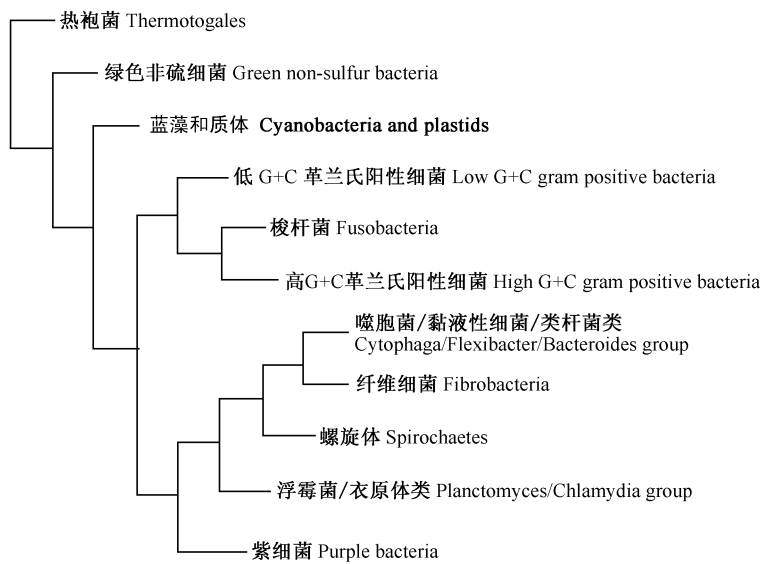


图 1-4 根据 16S rRNA 基因序列构建的系统树 (引自 Olsen et al. 1994)

Fig. 1-4 A phylogenetic tree inferred from 16S rRNA gene sequences (Cited from Olsen et al. 1994)

通过对 16S rRNA 基因序列的分析表明，蓝藻是 11 个真细菌进化分支（eu-bacterial clade）上的一员（图 1-4），这也解释了为何蓝藻和其他细菌在细胞结构和生理特性上有许多相似之处（Graham and Wilcox 2000）。

根据 16S rRNA 序列以及依赖于 DNA 的 RNA 聚合酶（DNA-dependent RNA polymerase）（*rpoC*）基因树的结果，同时有叶绿素 a 和 b 的原绿藻并不是紧密相关，没有与其他蓝藻分开；而所有形成异形胞（和厚壁孢子）的蓝藻聚在一个分支上，表明它们起源于共同的祖先，同时它们在蓝藻的分化中相对较晚，与化石证据也吻合（Wilmotte 1994，Palenik and Swift 1996）。

蓝藻属于一种光能自养原核生物。原核的光能自养生物分为三类：紫细菌（purple bacteria）、绿细菌（green bacteria）和蓝细菌。蓝细菌进行产氧光合作用（oxygenic photosynthesis），而紫细菌和绿细菌进行不产氧光合作用（anoxygenic photosynthesis）。蓝藻以水作为电子供体，而紫细菌和绿细菌则是用一些还原态的分子（如硫化氢、硫、氢和有机物）作为电子供体（刘志恒 2002）。

3. 蓝藻与真核藻类进化

根据化石和分子生物学证据推测，最早的原核生物可追溯至 35 亿年前，大约 20 多亿年前，才出现最早的真核生物（Knoll 1992）。从进化上看，蓝藻是细菌和高等植物之间的纽带，如真核藻类和植物的叶绿体（chloroplast）就起源于蓝藻（Graham and Wilcox 2000）。近年，流行用内共生理论解释藻类的起源

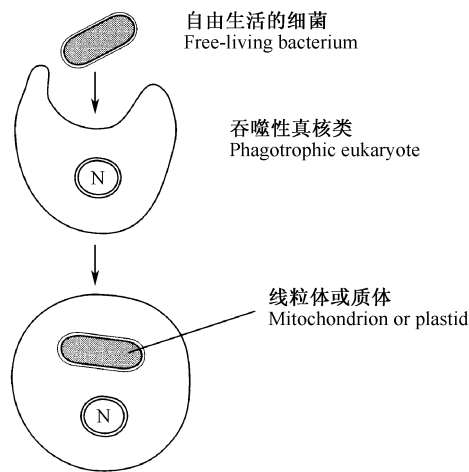


图 1-5 初级内共生过程的示意图：一个自由生活的细菌被一个吞噬性真核细胞摄入，最终转化成细胞器（引自 Graham and Wilcox 2000）

Fig. 1-5 A diagrammatic representation of the process of primary endosymbiosis, in which a free-living bacterium is incorporated into a phagotrophic eukaryotic cell and eventually transformed into an organelle (Cited from Graham and Wilcox 2000)

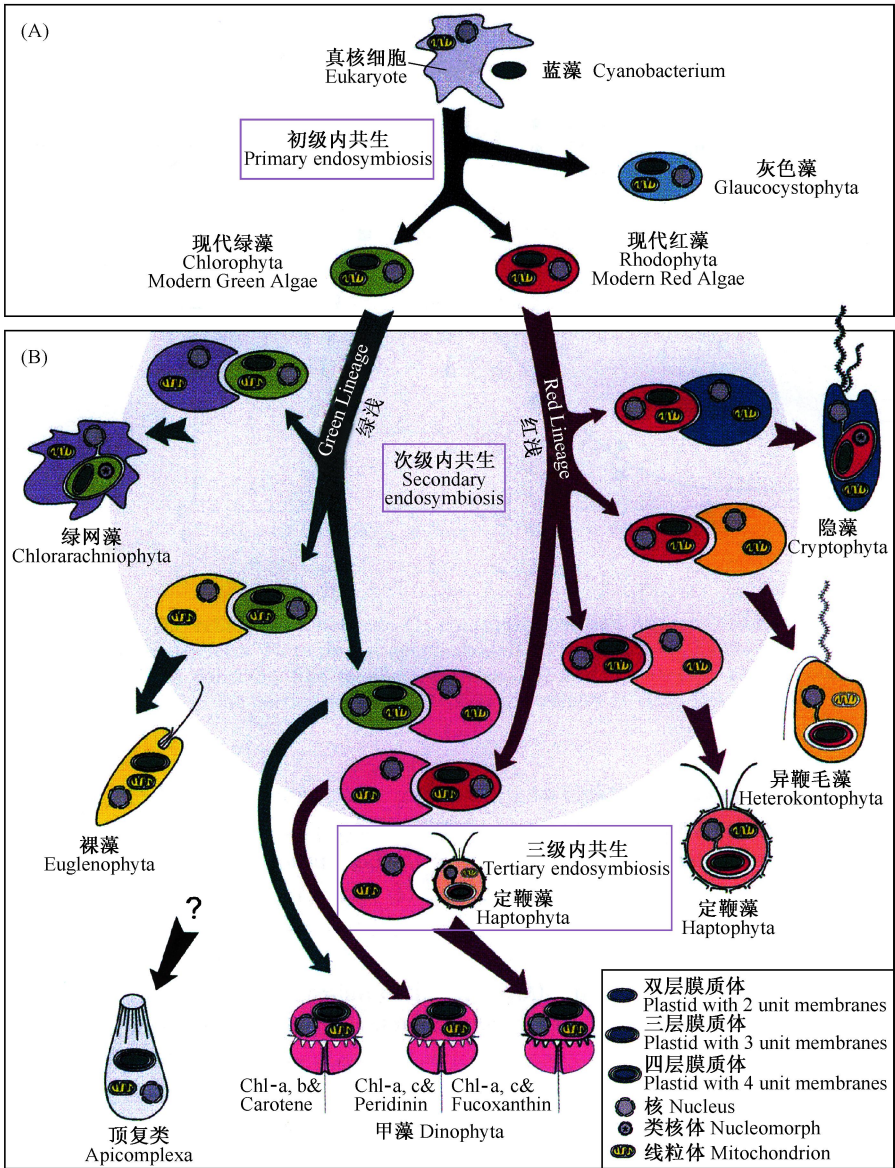


图 1-6 真核藻类进化的基本途径。蓝藻和宿主的初级共生导致了绿藻和红藻的产生，沿着绿藻进化路线，通过次级共生演化出藻类的“绿”线，其中的一个分支就是所有高等植物的祖先；沿着红线与各种宿主细胞的次级共生演化出所有的杂色藻类，包括硅藻、隐藻和定鞭藻（引自 Delwiche 2000）

Fig. 1-6 The basic pathway leading the evolution of eukaryotic algae. The primary symbiosis of a cyanobacterium with an apoplastidic host gave rise to both Chlorophyte algae and red algae. The Chlorophyte line, through secondary symbioses, gave rise to the “green” line of algae, one division of which was the predecessor of all higher plants. Secondary symbioses in the red line with various host cells gave rise to all the chromophytes, including diatoms, cryptophytes and haptophytes (Cited from Delwiche 2000)

(Van Den Hoek et al. 1995, Graham and Wilcox 2000, Palmer 2003, 胡鸿均和魏印心 2006)。具有线粒体和过氧化物酶体的需氧吞噬原生生物 (aerobic phagocytic protozoan) 摄取蓝藻, 由于某种原因, 蓝藻细胞未被消化而被保留在宿主细胞原生质体内成为内共生, 称为初级内共生 (primary endosymbiosis) (图 1-5)。内共生的蓝藻细胞壁逐渐退化, 质膜成为质体被膜的内膜, 而宿主的食物小泡 (food vesicle) 膜成为质体被膜的外膜, 这样形成的双层被膜质体衍生出绿藻、红藻和灰藻, 因此, 这三类藻类是初级内共生的产物 (图 1-6)。而所谓次级内共生 (secondary endosymbiosis) 是指吞噬原生生物将真核微藻摄入细胞内形成的共生现象。真核藻类的内共生起源得到超微结构、分子生物学和古生物学研究的支持。

二、地球生命系统起源与蓝藻作为最古老的 光合自氧者的证据

1. 岩石圈和生物圈的元素组成特点

太阳系是由 50 亿年前的原始星云凝聚而成, 根据光谱分析测得的太阳化学组成表明, 最丰富的元素是 H, 其次是 He, 按质量百分比, 二者之和为 98.4% (表 1-1)。由于太阳系是由同一的原始星云形成, 地球形成初期和现在宇宙空间的气体应该一致, 因此推测地球形成初期应该也是一个以 H、He 为主体, 以 H 的化合物为次要成分的还原大气; 而地球是迄今已知的唯一具有生命 (特别重要的是具有绿色光合作用植物) 的星球, 以具有富含氧气的大气系统为特征。地球的水圈是次生的, 它的来源主要是岩浆内部的结晶水通过火山作用喷出地面聚集而成, 据推测, 至少在 38 亿年前就应该有水, 那时的海洋实际上是一些浅水盆, 到 35 亿年前时, 水量已经增多, 海水加深 (康育义 1997)。

表 1-1 太阳外部化学元素的相对丰度

Table 1-1 The relative abundance of elements in the outer space of the sun

相对丰度 Relative abundance/%				相对丰度 Relative abundance /%			
元素 Elements	按原子数目 In atomic number	按质量 In mass	质量百分比 % in mass	元素 Elements	按原子数目 In atomic number	按质量 In mass	质量百分比 % in mass
H	28 000	2800	78.45	Si	1. 00	28	0. 078
He	1780	7120	19. 95	Mg	0. 85	20. 7	0. 058
O	16. 6	265. 6	0. 74	Fe	0. 80	44. 7	0. 125
C	10. 0	120	0. 336	S	0. 40	14. 7	0. 041
N	2. 4	33. 6	0. 094	P	0. 07	2. 17	0. 007
Ne	2. 1	42	0. 117				

(引自戴文赛 1977) (Cited from Dai 1977)

从现在地球系统的元素组成来看，岩石圈中含量最多的 8 种元素（O、Si、Al、Fe、Ca、Mg、Na、K）占整个坚硬地壳质量的 99% 以上；大气中的氮气和氧气占总体积的 99% 以上，水圈以 O、H、Cl、Na、Mg、S 占的比重最大；生物圈中富含 O、C、H、N、P、S、Ca、K 等元素，因此，生物广泛地从环境中摄取元素，但其摄取与吸收具有选择性（表 1-2）（许嘉琳 2004）。

表 1-2 组成生物体和地壳的平均元素含量
Table 1-2 Mean abundance of elements in organisms and the earth's crust

大量元素 Macroelement	相对含量		微量元素 Microelement	相对含量	
	Relative abundance%			Relative abundance%	
	生物体 Organisms	地壳 Earth's crust		生物体 Organisms	地壳 Earth's crust
O	62	46.4	Mn	痕量 Trace	0.095
C	20	0.02	Fe	痕量 Trace	5.63
H	10	0.02	Co	痕量 Trace	痕量 Trace
N	3	痕量 Trace	Cu	痕量 Trace	痕量 Trace
P	1.5	0.105	Zn	痕量 Trace	痕量 Trace
S	1.0	0.206	B *	痕量 Trace	痕量 Trace
K	1.5	2.09	Al *	痕量 Trace	8.23
Cl	0.5	0.013	V *	痕量 Trace	0.0135
Na	0.2	2.6	Mo *	痕量 Trace	痕量 Trace
Ca	0.1	4.15	I *	痕量 Trace	痕量 Trace
Mg	0.1	2.33	Si *	痕量 Trace	28.2

* 只存在于某些生物 Present only in certain organisms
(引自方精云 2000) (Cited from Fang 2000)

2. 地球生命系统的起源

(1) 生命的诞生

蓝藻是地球生命系统演化的产物，同时也强烈地影响着地球环境和地球生命系统的演化。太古宙早期的地球环境与今天截然不同：地壳刚刚形成，缺氧的还原性大气圈逐渐向以 CO₂ 为主的酸性大气圈过渡并伴随着“温室效应”；原始海洋形成，深度为 1000~2000 m，推测太古宙早期海水几乎是沸腾的 (>80℃)；地幔与地壳之间有较大规模的物质交换；海底水热喷出活动强烈（海底喷气和水热活动的强度至少 5 倍于现代的强度），并伴随大量的还原性气体和硫化物进入海洋；海水是还原性的，含 H₂S、H₂、CH₄、NH₄⁺ 及各种金属离子，可能还含有 HCN、HCHO 及某些有机分子，它们来自水热喷口。地球生命可能起源于海底水热喷口附近的特殊环境，那里有化学进化所需的必要条件，因此，地球上最早建立起来的生态系统可能是以化能自养的嗜热细菌为基本成员的、分布于海底水热环境的微生物生态系统（张昀 1998）。

事实上，生命最高上限温度的代表是超嗜热微生物和古生菌，它们在 80~110℃ 生长最快（曹军卫等 2004）。在“黑烟囱”（black smoker）邻近区域，微

生物，特别是初级生产的化能石生自养细菌（chemolithoautotrophic）（如 *Pseudocitium oculum*），可能具有不低于 105~110℃ 的最适生长温度（Danson et al. 1992）。在大洋洋脊上的水热喷口处的 3×10^4 kPa 压力和 250℃ 的高温条件下细菌仍然可以生存（Baross and Deming 1983）。

蓝藻似乎在一定程度上遗留了嗜热细菌的特性。例如，在超过 50℃ 的热泉中生长的生物主要是细菌和蓝藻（表 1-3）；在云南 90℃ 的沸泉中仍有数种蓝藻 [铅色聚球藻（*Synechococcus lividus*）、极小集胞藻（*Synechocystis minuscula*）] 生长（邓新晏和许继红 1997）。现在，“黑烟窗”虽然缺乏生态学上的重要意义，但却构成了地球上已知的唯一进行初级生产的化能自养系统（Peschek and Zoder 2001）。

表 1-3 嗜热蓝藻能忍受的最高温度

Table 1-3 The highest temperatures that the thermophilic cyanobacteria can tolerate			
种类 Species	温度 Temperature/℃	文献 Reference	
色球藻目 Chroococcales			
色球藻 <i>Chroococcus</i> sp.	84	Copeland 1936	
铅色聚球藻 <i>Synechococcus lividus</i>	68	Brock 1978	
	74	Ward and Castenholz 2000	
	90	邓新晏和许继红 1997	
细长聚球藻 <i>S. elongatus</i>	77	Brock 1978	
较小聚球藻 <i>S. minerae</i>	60	Brock 1978	
米纳瓦聚球藻 <i>S. minervae</i>	62	Ward and Castenholz 2000	
	70	Castenholz 1969	
非凡聚球藻 <i>S. eximius</i>	83. 6	Castenholz 1969	
极小集胞藻 <i>Synechocystis minuscula</i>	90	邓新晏和许继红 1997	
水生聚胞藻 <i>Synechocystis aquatilis</i>	50	Brock 1978	
温泉隐球藻 <i>Aphanocapsa thermalis</i>	55	Brock 1978	
颤藻目 Oscillatoriales			
钻形颤藻 <i>Oscillatoria terebriformis</i>	53	Brock 1978	
	55	Ward and Castenholz 2000	
	72	邓新晏和许继红 1997	
细弱颤藻 <i>O. tenuis</i>	55	郑维发和曾昭琪 1994	
两栖颤藻 <i>O. amphibia</i>	57	Brock 1978	
双点颤藻 <i>O. geminata</i>	55	Brock 1978	
欧坎颤藻 <i>O. okenii</i>	60	Brock 1978	
颗粒颤藻 <i>O. amphigranulata</i>	约 56	Ward and Castenholz 2000	
螺旋藻 <i>Spirulina</i> sp.	60	Brock 1978	
<i>S. labyrinthiformis</i>	51	Ward and Castenholz 2000	
层理席藻 <i>Phormidium laminosa</i>	60	Brock 1978	
	约 62	Ward and Castenholz 2000	
紫色席藻 <i>P. purpurasiles</i>	47	Brock 1978	
温泉米丝藻 <i>Synplocia thermalis</i>	47	Brock 1978	

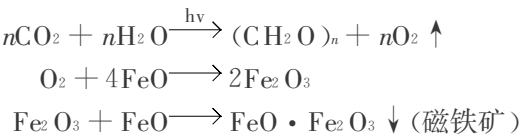
种类 Species	温度 Temperature/℃	文献 Reference
宽球藻目 Pleurocapsales		
宽球藻 <i>Pleurocapsa</i> sp.	54	Brock 1978
念珠藻目 Nostocales		
眉藻 <i>Calothrix</i> sp.	54	Brock 1978
	约 50	Ward and Castenholz 2000
真枝藻目 Stigonematales		
层理鞭线藻 <i>Mastigocladus laminosus</i>	58	Ward and Castenholz 2000
	65	Brock 1978

分别来自古生物学 (paleontology)、地质学 (geology) 和地球化学 (geochemistry) 的证据均表明地球表面的氧气含量是逐渐增加的。从活细胞高度脆弱和易被氧化的性质, 如即使在现存的高度好氧的线粒体中呼吸的本质仍然是厌氧的事实, 以及地球生命可能起源于“黑烟窗”周围的化能营养的原初生产理论来看, 可能所有人都会认为活细胞 [原生物 (eobiont) 或原始细胞 (protocell)] 进化的第一步必定是在缺乏自由氧和缺乏光照 [包括那时的电离辐射 (ionizing radiation)] 的情况下开始的 (Peschek and Zoder 2001)。

(2) 生态系统的扩展

生命起源后, 就开始生态系统的扩展, 但是利用氢、甲烷和硫化物等有限资源的化能自养细菌不可能建立分布广泛的、相对稳定的生态系统, 更不可能形成生物圈。生态系统的第一次扩展是从深海底扩展到浅海底, 类似于今日大洋底部洋嵴上的水热活动的化能自养的嗜热微生物生态系统在太古宙早期可能已经存在, 那时的生命不大可能在受到强烈紫外线辐射的、不稳定的陆地表面立足。可进行光合作用的原核生物、蓝藻和光合细菌出现后, 在浅海底建立了光合微生物生态系统 (张昀 1998)。

显然氧气最初来源于深海 (那里来自天空的毁灭性的电离辐射和短波的紫外光无法到达) 的蓝藻, 在它们被允许登陆 (即进入大气) 前, 经历了长达 12 亿年的溶解氧被巨量的还原剂 (亚铁、硫等) (这些还原剂就溶解在蓝藻产氧的水体中) 还原的纯化学过程 (Peschek and Zoder 2001)。即在漫长的岁月中, 蓝藻释放出来的 O₂ 在强还原环境中很快被氧化作用消耗, 大气仍然保持还原性, 也就是说光合作用的放 O₂ 活动和强烈氧化的耗 O₂ 活动并行存在了好多亿年, 那时海洋中普遍发生以下反应:



即光合作用产生的 O₂ 很快被 Fe²⁺ 氧化产生磁铁矿沉淀, 导致地史上这一时期形

成了世界范围的条带状磁铁矿沉积物 (康育义 1997)。

大约在 26 亿年前, 海洋相对是贫营养的。海洋中磷的平衡浓度可根据条带铁形成 (banded iron formation) 来推测。在海洋上层的亚铁被紫外线 (UV) 或者其他氧化剂氧化生成三价铁沉淀, 三价铁再与氢氧化物或磷结合, 这一平衡反应可用来推测生成沉淀时溶解性磷的浓度; 基于这样的计算, 那时游离磷的浓度大约为 $0.3 \mu\text{mol/L}$, 而现在的海洋磷浓度大约是 $2.3 \mu\text{mol/L}$; 因此, 即使有充足固定的氮供给, 那时低的磷浓度必定也是阻碍大气氧化的另一个重要原因。当然, 冰期使海洋内部厌氧, 促进与铁和其他阳离子结合的磷的释放, 使海洋出现超负荷的磷 (supercharged with phosphate), 而这一时期固定态氮 (fixed nitrogen) 必定成为限制初级生产的主要元素 (Falkowski 2002)。这可能表明, 蓝藻在地质历史时期中经历着海洋中低浓度与高浓度磷之间的环境巨变, 因此也可能获得了对磷浓度宽幅变化的适应机制。

除亚铁和硫外, 氮可能也是氧化剂的一个潜在的电子阱 (electron sink)。氮的所有合成生物化学都起始于氮, 虽然氮的氧化物是生物信号分子 (biological signal molecule), 但没有包括在合成过程中 (Falkowski 2002)。岩石圈中固定态无机氮是非常稀少的。在早期的大气或海洋中可能极少或没有固定态氮 (Kasting 1993b)。由于氮有一个紫外吸收截面 (UV cross-section), 而在大约 22 亿年前, 太阳产生的紫外辐射又没有被氧或臭氧减弱, 大气中产生的氮气应该都被光解了 (Kasting 1993a), 因此, 如果没有固定态氮的持续供给, 早期地球的生命将会受到强烈的阻碍 (Falkowski 1997)。

固定态氮的稀少几乎确切地导致了早期生物氮固定的出现, 而事实上, 分子氮固氮还原酶 (dinitrogen reductase) 是以铁硫簇基元 (iron-sulfur cluster motif) 作为辅基的严格的厌氧酶, 序列分析表明所有现存的固氮酶均起源于共同的祖先; 在活的有机体内, 该酶利用通过碳水化合物氧化产生的还原剂将氮气还原为氨:



因此, 固氮本质上是一个呼吸过程。在氧出现以前, 氨是生物催化氮循环的唯一无机产物; 深海可能积累了很多氨, 可能是通过垂直涡流散布到真光层支撑着所有光合作用; 在几亿年的时间中, 固氮可能被磷的供给所限制; 在地球历史中, 这一时期可能是海洋中唯一出现磷而不是固定态氮限制初级生产力的时期。氮循环的进一步进化伴随着生物产氧 (Falkowski 2002)。

氮源的氧化状态影响到固定的碳与释放的 O_2 的比值 [即光合熵 (photosynthetic quotient)]。固氮受到可利用的铁含量和氧气浓度的影响, 固氮的产物——氨能被硝化细菌 (主要是好氧的) 氧化为硝态氮和亚硝态氮。这一反应依赖于 O_2 的浓度 (图 1-7), 半饱和常数 (half-saturation constant) 约为 $20 \mu\text{mol/L}$; 在厌氧条件下, 氧化态氮可作为反硝化细菌呼吸作用的电子阱, 产生氨和 N_2 , 这一

过程对 O₂ 也是敏感的，产生抑制的半饱和常数约为 5 μmol/L。这样，三个主要元素——N、C 和 O 在生物学上通过以 O₂ 为主要反馈的氧化还原反应联系在一起（Falkowski 2002）。

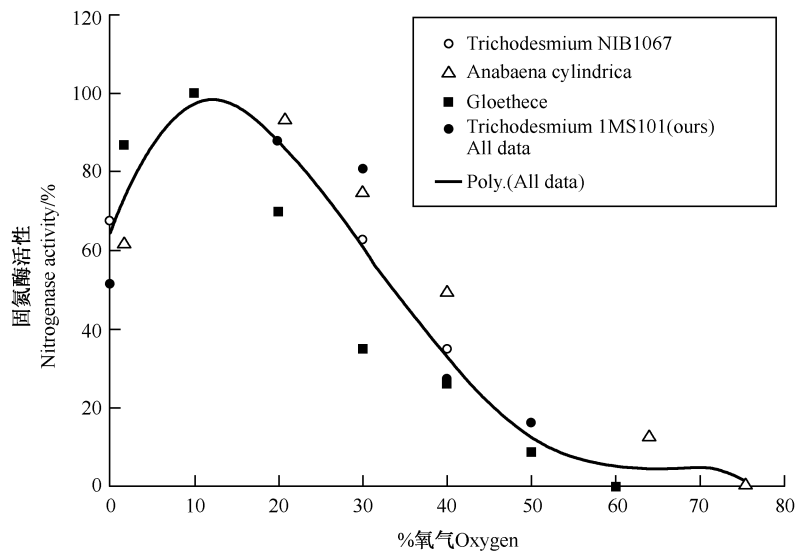


图 1-7 四种海洋蓝藻固氮与 O₂ 之间的关系（图由 Ilana Berman-Frank 提供）
注意，在 25% O₂ 浓度，固氮为 Michaelis 速率常数最大值的一半。O₂ 与固氮之间的反馈潜在地限制着地球大气中的 O₂ 浓度

Fig. 1-7 The relationship between O₂ concentrations and nitrogen fixation in four species of marine cyanobacteria (Figure courtesy of Ilana Berman-Frank)
Note that at approximately 25% O₂, the N₂ fixation is half the maximum Michaelis rate constant. The feedback between O₂ and N₂ fixation potentially constrains O₂ concentrations in the earth's atmosphere

随着进行释氧光合作用的蓝藻的繁荣，到了大约 20 亿年前，全球的大气圈氧气逐渐积累并开始氧化，氧化的红色沉积物在世界各地同时代的地层中出现，氧气累积的同时，大气圈外层的臭氧层也形成了，紫外辐射强度逐渐减弱，这时海洋有光层和滨海（潮间带）也成为适合生物生存的地方。因此发生了生态系统的第二次扩展，海水表层的浮游生态系统和滨海底栖生态系统形成（张昉 1998）。

需要指出的是，尽管早期的地球缺氧，但是在现存的真核生物、厌氧的原生生物（protist），甚至蠕虫（worm）（仅仅反映在适应特殊的厌氧环境的过程中呼吸的下降）中，没有原初厌氧者（primary anaerobe），而对许多现存的厌氧细菌 [特别是甲烷菌（methanogen）] 来说，自由氧仍然具有高度的不可逆毒性（Morris 1975, Balch et al. 1979, Cadenas 1989, Wolfe 1992）。

3. 蓝藻作为最古老的光合自氧者的证据

地球和太阳系在 46.5 亿年前开始形成，地球表面在 40 亿~38 亿年前才逐渐固结成不稳定、不连续的硬壳；稳定同位素分析表明，在 38 亿年前，生物有机合成已经出现 (Schidlowski and Aharon 1992, Schidlowski 1993)；在澳大利亚西部 Apex 玄武岩组存在的最古老的蓝藻化石已有 35 亿年的历史 (Schopf 1993)。

Apex 化石包括了各种类型的多细胞丝状体 (图 1-8)，这些丝状体与某些现代蓝藻 (如 *Oscillatoria*)，以及一些现代非光合细菌类似。通过用统计学的方法对化石与现代丝状细菌 (倾向于细长一些) 和蓝藻 (通常细胞较宽) 进行比较发现，几种化石类型最可能就是蓝藻。因此，通过形态学相似性的比较可以认为，Apex 化石可能代表了地球上最早的氧气制造者 (Schopf 1993)。

在南非的斯瓦兹兰超群 (Swaziland Supergroup) 和澳大利亚的瓦拉伍那群 (Warrawoona group) 的碳酸盐岩中发现有层状和柱状的叠层石 (Stromatolites)。叠层石 (图 1-9) 是蓝藻和其他微生物生命活动的产物，一般被视为光合作用和光合微生物存在的可靠证据；瓦拉伍那群沉积岩的同位素年龄为 35 亿年，斯瓦兹兰超群的年龄为 31 亿~33 亿年 (Awramik et al. 1983, Awramik 1991, Schopf 1983, 1993)。

光合作用的地球化学记录也证实了地球上的光合自养生物至少可以追溯到 35 亿年前或更早 (Schidlowski and Aharon 1992, Schidlowski 1993)。地壳中的碳元素主要以两种形式存在：一种是氧化碳 (即碳酸盐碳)；另一种是还原碳 (即有机碳)，沉积岩中还原碳几乎都是生物生成的有机碳。全球沉积岩的有机碳平均含量为 0.5%~0.6%。从 38 亿年前形成的格陵兰的伊苏阿 (Isua) 最古老的岩石到显生宙最新的沉积岩，有机碳含量在 0.4%~0.6% 变动，如果承认岩石中的有机碳来源于生物的初级生产力，则可以推断，地球上的生物固定碳的过程可能已有 38 亿年的历史了。

另一方面，所有自养生物在将无机碳转化成有机碳的过程中都会发生碳同位

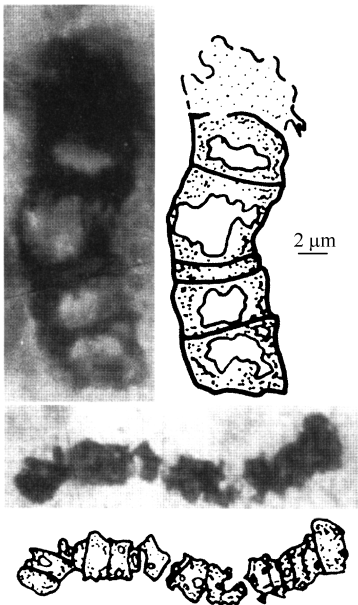


图 1-8 澳大利亚西部 Apex 玄武岩组 35 亿年前的化石，与丝状蓝藻相似 (引自 Schopf 1993)

Fig. 1-8 Filaments discovered in the 3.5 billion-year-old Apex Basalt in Western Australia, which resemble filamentous cyanobacteria (Cited from Schopf 1993)

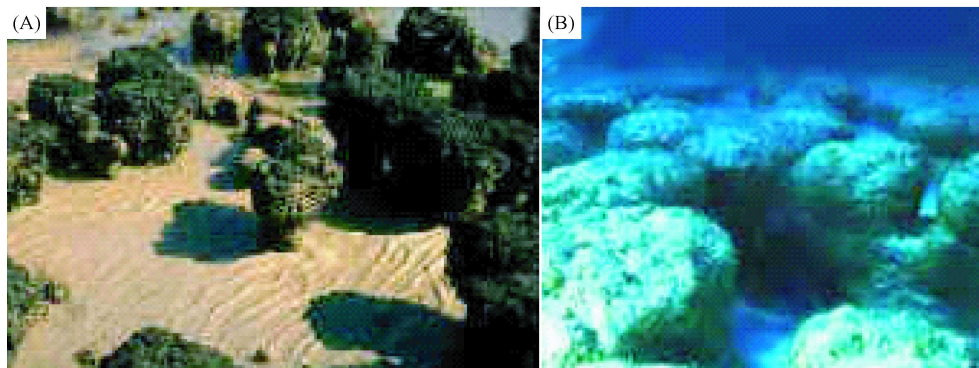


图 1-9 在海滩上 (A) 和水下 (B) 的叠层石

(引自 *Algae & Cyanobacteria*, <http://www.botany.hawaii.edu/faculty/webb>)

Fig. 1-9 Stromatolites on the beach (A) and under water (B)

(Cited from *Algae & Cyanobacteria*, <http://www.botany.hawaii.edu/faculty/webb>)

素的“分馏”现象。碳主要有 ^{12}C 、 ^{13}C 和 ^{14}C 三种不同的同位素，前两者的丰度分别为 98.8‰ 和 1.11‰，而 ^{14}C 具有放射性，但丰度很小。在光合作用中，轻碳(^{12}C)相对于重碳(^{13}C)容易富集，即 ^{12}C 更多地进入有机碳化合物，而 ^{13}C 被留在碳库中，进而沉淀为碳酸盐。这种分馏主要是发生在光合作用中将 CO_2 转变为羧基的酶促羧化反应中，其结果是生物有机碳库相对于无机碳库（海水中可溶的 HCO_3^- 和大气中的 CO_2 等）的 ^{12}C 的富集，导致有机碳的 $\delta^{13}\text{C}$ 偏向负值。生物有机碳与碳酸盐碳在进入沉积物和经历成岩作用后，同位素组成的改变不大，有机碳 $\delta^{13}\text{C}$ 自 35 亿年前到显生宙变化于 $-300.7\text{‰} \sim -10\text{‰}$ ，这个数值非常接近现代的光合作用固定 CO_2 过程中所产生的有机碳的 $\delta^{13}\text{C}$ 值。38 亿年龄的伊苏阿岩石中的有机碳的 $\delta^{13}\text{C}$ 值略偏高，但仍然保持在 -10‰ 以下（张昀 1998）。

三、蓝藻对地球生物圈形成的关键作用以及光系统的进化

1. 蓝藻的繁荣和衰落

蓝藻是在地球生物圈形成和发展过程中起关键性作用的生物类群。元古宙（Proterozoic Eon）的地质特色之一就是大规模的叠层石碳酸盐沉积，在世界各地的元古宙碳酸盐中，到处可见主要由底栖的光合自养的微生物（主要是蓝藻）建造的叠层石生物礁（图 1-10），且在這些叠层石中常常能找到蓝藻的遗体化石，因而这一时期也被称作“蓝藻时代”（张昀 1989）。

元古宙早期，浮游生物还未大量出现，蓝藻主要占据浅海底生境，形成叠层石或微生物席生态系统（microbial mat ecosystem）；元古宙中、晚期，臭氧层形

成之后，海水表层逐渐成为浮游生物的生境，真核单细胞的浮游植物与底栖的蓝藻并存；元古宙末期，6 亿~7 亿年前后，后生动物和后生植物适应辐射时，叠层石骤然衰落，蓝藻时代结束。因此，蓝藻在整个地球生命史中占统治地位的时间极长：从最早的化石记录（大约 35 亿年前）到明显的衰落（大约 7 亿年前），历时达 28 亿年之久，其间经历了远古期间的巨大繁荣（张昀 1998）。

在漫长的蓝藻时代，蓝藻一直是生物圈的优势生物类群和主要的初级生产者，其繁荣引起了地球环境的巨大改变：蓝藻释氧的光合作用使大气圈中的自由氧缓慢积累，大约在元古宙早期至中期（20 亿年前）大气圈开始氧化，自由氧分压逐渐增加，为真核生物起源创造了条件（图 1-11）。随着真核生物（仍然局限于原始海洋的临界黑暗深度）的到来，大气氧浓度出现了剧烈的增加，至 Berkner-Marshall 时点（Berkner and Marshall 1967），大气中的 O_2 浓度增加到约 2%（V/V），光化学反应开始在离地面 45~55 km 高处建造一个坚实的臭氧层，保护地球表面免受有害 UV（200~300 nm）以及来自太空的其他电离辐射，并揭开了陆地生命的新纪元，就像在地球早期的古生代（Palaeozoic）开始时一样（张昀 1998，Peschek and Zoder 2001）。

蓝藻的繁荣极大地改变了岩石圈、大气圈和水圈的物理化学性质。由于蓝藻大规模地构建碳酸盐叠层石，将大气圈中的 CO_2 大量转移到岩石圈中，使大气中 CO_2 浓度逐步下降，可能也使地球表面温度逐渐下降。由于大规模的碳酸盐沉淀，海水中钙、镁离子浓度降低，pH 发生变化。可以这样说，如果没有蓝藻时代，就不可能建立早期相对稳定的生态系统，就不可能产生今日的较低 CO_2 含量、较高自由氧的大气圈，也不可能有后来形成的覆盖海洋与陆地的生物圈（张昀 1998，Peschek and Zoder 2001）。

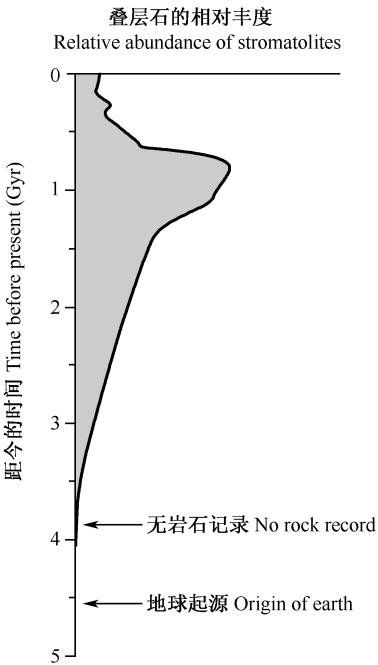


图 1-10 地质时间中叠层石的相对丰度。叠层石的数量在前寒武纪期间逐渐增加，在大约 8 亿年前达到最大，然后快速地下降至现在的水平（引自 Awramik 1984）

Fig. 1-10 The relative abundance of stromatolites plotted against time. The number of stromatolites gradually increased throughout the Precambrian with a maximum number occurring about 800 million years ago, after which they rapidly declined to modern-day numbers (Cited from Awramik 1984)

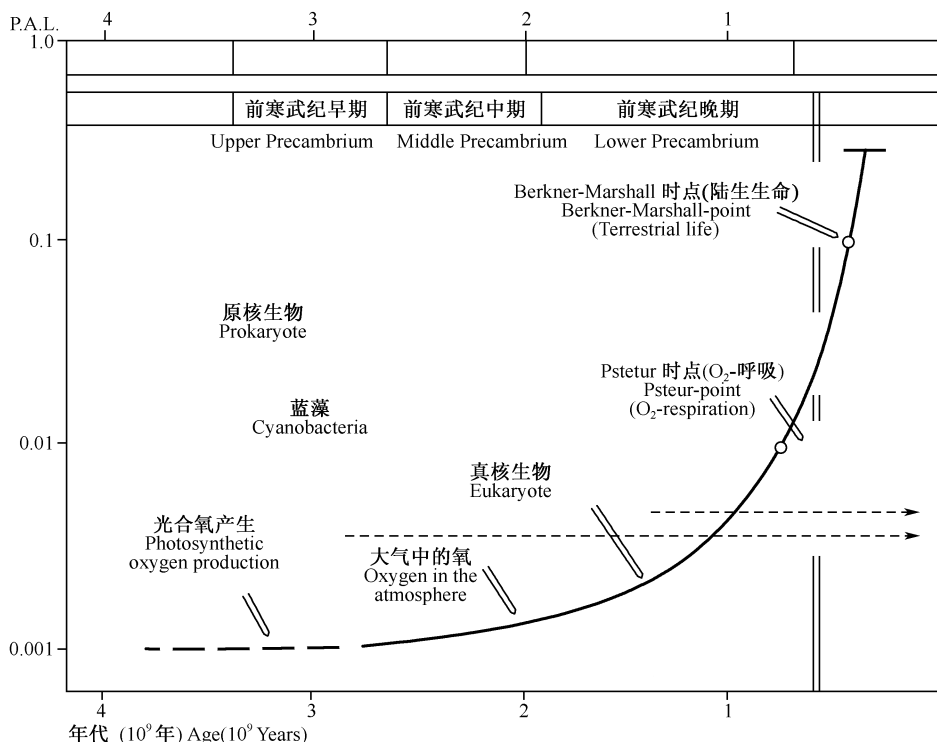
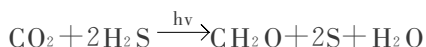


图 1-11 过去 40 亿年间，地球大气中的氧气含量。P. A. L. 为现在大气中氧的水平（分量 21%，V/V）（引自 Peschek and Zoder 2001）

Fig. 1-11 The oxygen content of the Earth's atmosphere during the past four billion years. P. A. L. , present atmospheric level (fractions of 21%, V/V)(Cited from Peschek and Zoder 2001)

2. 光系统的结构

光系统是光合作用中进行光反应的多种色素——蛋白质复合体的总称，广泛存在于绿色植物、真核藻类和蓝藻的类囊体膜上。光系统的进化和发展是蓝藻得以彻底改变大气圈性质的根本原因。厌氧的光合细菌以 H_2S 等作为氢源进行不放氧的光合作用。譬如



在光合作用中，将吸收的光能转变成相对稳定的化学能发生在光合膜的特定部位，称为反应中心（reaction center），厌氧光合细菌的光合膜中只含有一种反应中心复合体（图 1-12），而所有放氧光合生物（包括蓝细菌、藻类和高等植物）都含有两种反应中心复合体，分别称为光系统 I（PSI；图 1-13）和光系统 II（PSII；图 1-14）。在蓝藻、绿藻、红藻和高等植物的光合器官中，PSII 与 PSI

的比率的变动范围 (0.4~1.7) 很大。每种反应中心都含有自己的反应中心叶绿素，如 PSI 含有 P700，PSII 含有 P680。近年的研究表明，PSII 与细菌的光合反应中心类似，也是一个左右对称的结构 (Buchanan et al. 2000)。

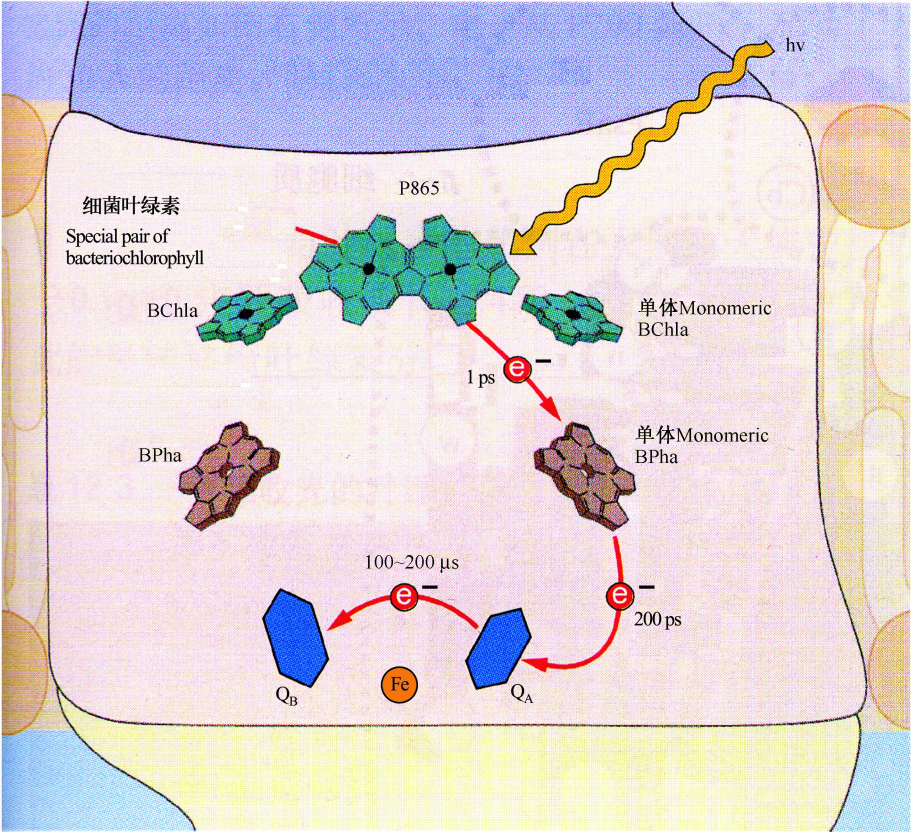


图 1-12 细菌反应中心电子传递的动力学 (引自 Buchanan et al. 2000)

叶绿素分子 P865 吸收光能被氧化，将电子传递给单体细菌叶绿素分子 (BChla)，之后传递给细菌去镁叶绿素分子 (BPha)。这步反应大约需要 1 ps。接下来，电子先被传递给一个醌分子 QA，之后再传递给一个醌分子 QB。这一步大约需要 200 ps。电子传递只沿着一条分支进行的机制还不清楚

Fig. 1-12 Kinetics of electron transfer in the bacterial reaction center (Cited from Buchanan et al. 2000)

The special pair of bacteriochlorophylls in the reaction center undergoes oxidation in the light. The electron lost from P865 is rapidly transferred to a monomeric bacteriochlorophyll (BChla) and then on to bacteriopheophytin (BPha). These reactions occur in approximately 1 ps. In approximately 200 ps, this electron is transferred to one of two ubiquinone molecules, QA, and then on to a second ubiquinone, QB, on a slower time scale. The electron transfer proceeds down one of the structure's two arms, although the mechanism by which the single arm is selected is not understood

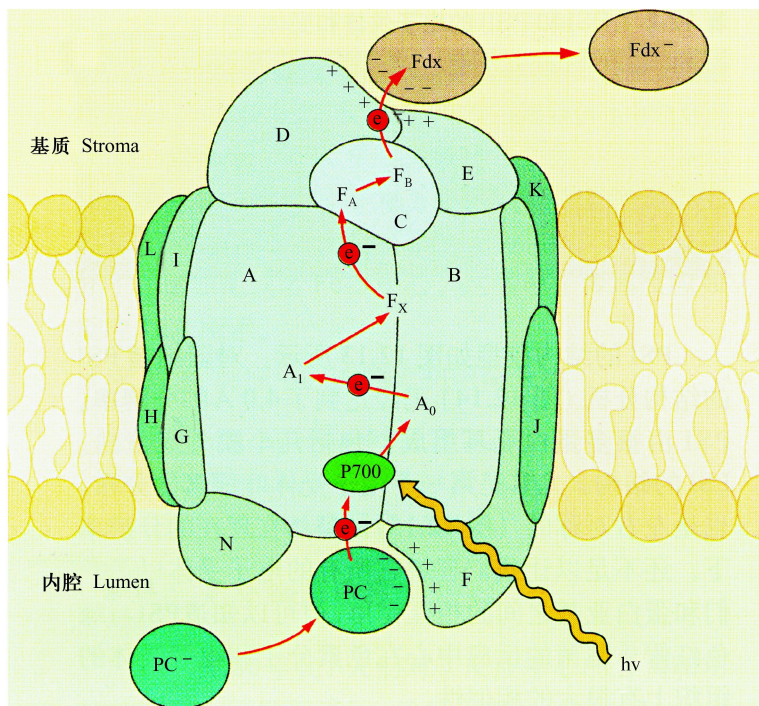


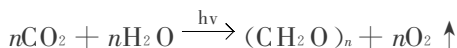
图 1-13 PSI 结构示意图 (引自 Buchanan et al. 2000)

A: PsaA, B: PsaB, 两个主要的大亚基。电子从 P700 传递到叶绿素分子 A_0 , 再传到 A_1 (叶醌分子)。然后传递给一系列 Fe-S 中心: F_X 、 F_A 、 F_B , 最后到可溶性铁硫蛋白 (Fdx); $P700^+$ 从还原的质蓝素接受电子。另外, PsaF、PsaD 和 PsaE 等蛋白质也参与了电子载体与 PSI 结合

Fig. 1-13 Structure model of the PSI reaction center (Cited from Buchanan et al. 2000)

A schematic representation showing the organization of the two major proteins in this complex, the PsaA and PsaB subunits, designated here as A and B. Electrons are transferred from P700 to a chlorophyll molecule, A_0 , then on to the A_1 electron acceptor, phyloquinone. Electron transfer then proceeds through a series of Fe-S centers, designated F_X , F_A and F_B , and ultimately to the soluble iron-sulfur protein, ferredoxin (Fdx). $P700^+$ received electrons from reduced plastocyanin (PC). Several PSI subunits, such as PsaF, PsaD, and PsaE are involved in the binding of soluble electron transfer substrates to the PSI complex

蓝藻尽管是原核生物, 但是它们的光合系统与真核生物非常相似, 即具有叶绿素 a 及 PSI 和 PSII, 并以 H_2O 代替 H_2S 作为氢源, 进行放氧的光合作用:



PSI 由捕光复合物 I 和 PSI 反应中心复合物组成, 而 PSII 由捕光复合物 II

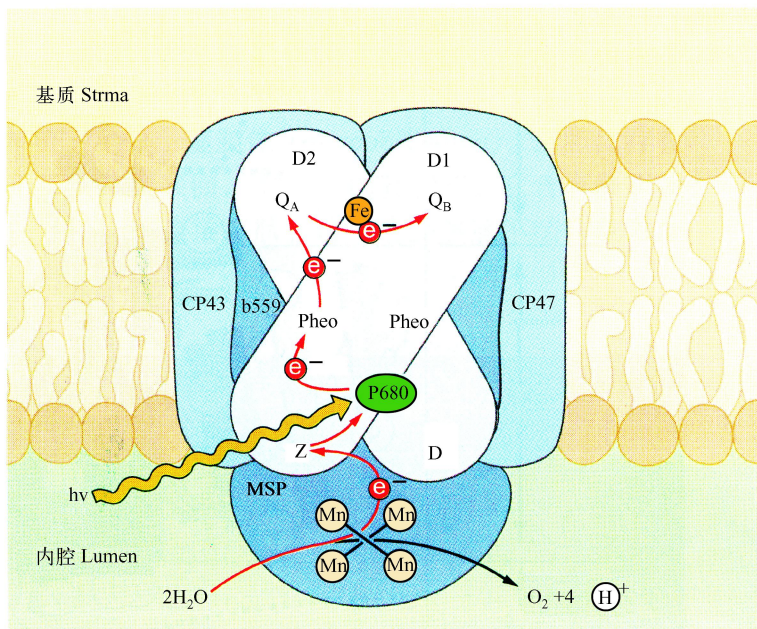


图 1-14 PSII 结构示意图 (引自 Buchanan et al. 2000)

这个示意图基于细菌反应中心的结构，主要显示 PSII 反应中心有 D1 和 D2 蛋白。电子从 P680 传递给去镁叶绿素 (Pheo)，随后传递给两个醌分子 QA 和 QB。P680⁺ 被 D1 蛋白的一个酪氨酸残基 Z 还原。H₂O 被 Mn 簇氧化。CP43 和 CP47 是叶绿素 a 结合蛋白。D1 蛋白容易被光破坏，周转很快

Fig. 1-14 Structural model of the PSII reaction center (Cited from Buchanan et al. 2000)

A schematic representation showing the structure dominated by the two PSII reaction proteins D1 and D2. The model is based on analogies with the bacterial reaction center complex. Electrons are transferred from P680 to pheophytin (Pheo) and subsequently to two plastoquinone molecules, QA and QB. P680⁺ is reduced by Z, a tyrosine residue in the D1 subunit. The oxidation of water by the Mn cluster is also indicated. CP43 and CP47, chlorophyll a-binding proteins. D1 is susceptible to photochemical damage and undergoes active turnover

和 PSII 反应中心复合物和水裂解放氧复合物组成。PSII 是一个多亚基的跨膜氧化还原酶蛋白复合体，其生物学功能就是吸收太阳光，还原质体醌 (plastoquinone, PQ)，按下式通过水氧化产生氧：



式中，PQ 是可逆结合的质体醌 (QB)，在从基质中接受 2 个电子和 2 个氢质子后形成还原态质体醌 (plastohydroquinone, PQH₂)，并被释放到膜的脂双层中去，留下的空当被新的 PQ 取代。水氧化产生的氢质子释放到内囊体腔中，从而

在内囊体膜两侧建立了适合于 ATP 合成的 H^+ 质子梯度，而氧释放到大气中 (Sproviero et al. 2007)。

通常用 Z 型电子传递模型 (Z-scheme) 来解释光合系统的非环式电子传递 (noncyclic photosynthetic electron transfer)。在光的作用下，PSII 的原初电荷分离反应产生了一个强氧化剂 $P680^+$ 和一个稳定的还原剂 Q_A^- 。而在 PSI 的电荷分离反应则产生一个强还原剂 F_x^- (Fe-S 中心的还原物) 和一个弱氧化剂 $P700^+$ 。强氧化剂 $P680^+$ 可以氧化水，放出电子，生成 O_2 。 Q_A^- 通过一系列电子载体，包括跨膜蛋白复合体、细胞色素 b_6f ，最终将电子传递给 $P700^+$ 。这种伴随着放能型的 (exergonic) 电子转移有助于形成质子梯度来合成 ATP。此外， $P700$ 氧化的中间产物——还原性铁氧还蛋白是很多反应的电子供体，如 $NADP^+$ 的还原、氮的同化，以及硫氧还蛋白的还原 (Buchanan et al. 2000)。

毫无疑问，蓝藻的出现及 PSII 的产生，是地球生命系统进化史上的重大事件，从此生物开始进入放氧改造大气的漫长而艰苦的历程。

3. 光合系统的进化

氧化水是需要耗费更多能量的，如果光是驱动力，需要波长不长于 737 nm 的光子去氧化水。该反应在大约 27 亿年前是没有出现的，与碳固定的起源相比，晚了 10 多亿年 (Summons et al. 1999)。

在太古宙 (Archean, 距今 38 亿~25 亿年前) 和元古宙 (Proterozoic, 距今 25 亿~5.7 亿年前) 早期的海洋中，电子的来源还是相对丰富的，主要来源于还原性的金属如铁或锰，特别是来源于热水喷口 (hydrothermal vents) 的还原性硫化物。在海洋上层的这种还原力 (即电子来源) 可能显著地延缓了大气的氧化 (Falkowski 2002)。

通过比较原核生物的 16S RNA 分子的核苷 (nucleotide) 序列的进化树表明，地球上起源最早的生物是非光合作用的嗜热的 (thermophylic) 化能自养生物，它们位于进化树的基部，在古细菌 (archaeobacteria) 和真细菌 (eubacteria) 之间 (Woese 1987, Pace 1997)。这些早期生物能利用无机基质 (如 H_2 、 H_2S 和 Fe^{2+}) 作为质子供体 (proton donor) 将 CO_2 还原为碳水化合物 (carbohydrate)。事实上，这样的微生物仍然顽强地生存于深海喷口 (deep sea vents)、火山热泉 (volcanic hot springs)、地壳深处和其他一些有液体水并有合适可氧化无机基质的极端环境中 (Falkowski 2002)。化能自养生物几乎可以确定就是光合细胞的前体 (precursor) (Blankenship 1992)。

用水氧化 CO_2 需要比用 Fe^{2+} 或 S^{2-} 大的能量输入，因此为了适应有氧的光合作用，需要有一些生化上的革新。

- 1) 叶绿素最低激发态的蓝移使氧化能量保持为大于 1 电子伏特；
- 2) 能氧化水的辅基的发展和协作；

3) 能减少由活性氧的产生导致损伤的安全阀。

负责氧化水的两个关键反应中心蛋白与紫色硫细菌的反应中心蛋白有很强的相似性；在有氧生物中构成光系统的两个蛋白质与绿色硫细菌的反应中心蛋白有很强的相似性；这种拓扑 (topological) 相似性暗示着两个反应中心源自单一的共同起源。

所有非产氧光合细菌都只含有一个反应中心，而所有光合产氧自养生物含有两个反应中心；蓝藻是唯一的能进行产氧光合作用的原核生物，它们的反应中心出现了显著的改变。

合成卟啉和氯的代谢途径是最早的生物进化之一，发现存在于化能自养生物中。Mulkidanian 和 Junge (1997) 认为，基于氯的光合能量转换装置最初起源于需要过滤 UV 辐射以免损害必需的大分子（如核酸和蛋白质）。UV 的激发能量 (excitation energy) 能够从大分子的芳香族氨基酸转移到膜结合氯的 Soret 带上而产生一个二次激发状态，然后衰减到较低能量的激发单重态 (excited singlet)。如果能量可以从较低能量的激发单重态发生非光化学消散能的话，光化学能量转换（包括电子跨膜向内传递）也是一种能量消散过程 (energy-dissipating process)。

如果通过光化学途径产生的电荷分离 (charge separated) 初级产物能在一定的 [反应对与化能自养器 (chemoautotrophic machinery) 的氧化还原催化剂 (redox catalyst) 反应所必需的] 时间尺度上被阻止发生电荷重组，这一能量消散途径可用于驱动代谢。这样，利用像 S^{2-} 或 Fe^{2+} 这样的还原剂（因为它们的氧化还原电位太高以致不能直接还原 CO_2 ），光能就能被用于驱动将 CO_2 还原为碳水化合物 (Falkowski 2002)。

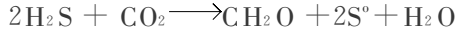
现在地球上每年通过光合作用产生的 260 Gt 的氧气维持着地球的生命，而这些氧气就是靠绿色植物和真核藻类的叶绿体的内囊体膜和蓝藻的内膜 (internal membrane) 中的 PSII 的氧发生复合体 (oxygen-evolving complex, OEC) 通过光催化水氧化 (photocatalytic water oxidation) 来实现的 (Sproviero et al. 2007)。

四、蓝藻的非释氧光合作用和异养生活能力

1. 非释氧光合作用

前已述及，光合细菌由于缺乏 PSII，只能进行不释氧的光合作用，它们在光合作用中利用一些还原性物质 (H_2S 、 H_2 或有机化合物) 作为电子供体。也有一些现生的蓝藻在有光照的条件但 H_2S 丰富的厌氧环境中可进行非释氧的光合作用 (Graham and Wilcox 2000)。譬如，在从以色列的一个高盐湖泊

(Solar 湖) 的富含 H_2S 的厌氧底层水中分离的 *Oscillatoria limnetica*，由于下述反应：



细胞分泌出元素硫 (S°)，从而在蓝藻丝状体表面形成明显的颗粒 (Cohen et al. 1975)。非释氧的光合作用是类似环境中一些蓝藻的特征 (Stal 1995)。这也就是说，一些蓝藻仍然在一定程度上保留了光合细菌进行非释氧光合作用的特性，这可能成为它们在强还原环境下的一种生存优势。

对低氧条件的耐受性在蓝藻中仍然很普遍，一些种类对硫的耐受性远高于大多数真核藻类，一些种类 (如上述的 *Oscillatoria limnetica*) 除了 H_2O 外甚至可以 H_2S 作为 H 的供体 (Cohen et al. 1975)，这在真核藻类中是明显缺乏的，即使像能耐相对较高 H_2S 浓度的硅藻也不具备这种能力 (Whitton and Potts 2000)。

2. 异养生活能力

许多蓝藻能在黑暗条件下利用有机化合物进行异养生长 (Graham and Wilcox 2000)。譬如，念珠藻属 (*Nostoc*) 的一些菌株在有葡萄糖、果糖、核糖或蔗糖供给的情况下，能在黑暗中生长 (Dodds et al. 1995)。一些丝状蓝藻也能进行异养生活 (Khoja and Whitton 1975)。一些蓝藻 (包括 *Microcystis* PCC 7806) 能在缺氧条件下发酵储存碳水化合物 (Moezelaar and Stal 1997)。一般来说，蓝藻的异养生长比光合自养生长慢，这可能是由于蓝藻的三羧酸循环 (tricarboxylic acid cycle) 不完全的缘故，因为缺乏琥珀酰辅酶 A 合成酶 (succinyl-CoA synthetase) 和琥珀酰辅酶 A 脱氢酶 (succinyl-CoA dehydrogenase) (Smith 1973)。但是 *Cyanothece* ATCC51142 是一个例外，它能在黑暗的条件下代谢甘油进行快速生长 (Schneegurt et al. 1997)。虽然在实验室 (合适的条件、缺乏竞争者) 条件下能进行异养生长，但并不一定意味着它们能在自然条件下正常地利用这些有机物 (Graham and Wilcox 2000)，但是蓝藻的这种特性也许可以从另一个侧面说明它们与细菌在亲缘关系上的接近，这也许是蓝藻在缺光但有机质丰富的环境下保存种群的一种生存优势。

五、蓝藻的光合色素

1. 藻类和植物的光合色素的组成

大部分光合生物都含有某种形式的叶绿素。叶绿素 a 是所有光合藻类和高等植物的共有特性，也是区别蓝藻和不产氧光合细菌的重要特征之一 (表 1-4)。不产氧光合细菌不含叶绿素，但含细菌叶绿素，如绿硫细菌含细菌叶绿素 a、c、

d 或 e，紫硫细菌含细菌叶绿素 a 和 b，二者都属于专性厌氧光能自养生物（刘志恒 2002）。

表 1-4 原核和真核藻类，以及维管束植物体内的光合色素

分类群 Taxonomic group	光合色素 Photosynthetic pigments
蓝藻* Cyanobacteria	chlorophyll a, chlorophyll c, phycocyanin, phycoerythrin
绿藻 Green algae (Chlorophyta)	chlorophyll a, chlorophyll b, carotenoids
红藻 Red algae (Rhodophyta)	chlorophyll a, phycocyanin, phycoerythrin, phycobilins
褐藻 Brown algae (Phaeophyta)	chlorophyll a, chlorophyll c, fucoxanthin and other carotenoids
金藻 Golden-brown algae (Chrysophyta)	chlorophyll a, chlorophyll c, fucoxanthin and other carotenoids
鞭毛藻 Dinoflagellates (Pyrrhophyta)	chlorophyll a, chlorophyll c, peridinin and other carotenoids
维管束植物 Vascular plants	chlorophyll a, chlorophyll b, carotenoids

* 蓝藻中的原绿藻属（*Prochloron*）、原绿球藻属（*Prochlorococcus*）和原绿丝蓝细菌属（*Prochlorothrix*）含有叶绿素 a 和叶绿素 b，但不含藻胆素，因此有学者将这三个属作为原绿藻门

* Chlorophyll a and b occurs in three cyanobacterial genera (*Prochloron*, *Prochlorococcus*, and *Prochlorothrix*), but these three genera lack phycobilin pigments, and are also taken as Prochlorophyta taxonomically

光是一种电磁波，按波长可分为无线电波、微波、远红外，红外、近红外，可见、紫外、真空紫外、X 射线和 γ 射线，人类的眼睛所能感受的只是电磁波中很小的一部分（一般认为在 380~780 nm）。一般来说，当分子中存在共轭体系且共轭双键越多时，所吸收的电磁波波长就越长。

在化学结构上，叶绿素分子都含有一个卟啉环，由 4 个吡咯通过 4 个次甲基—CH—相连形成一种共轭体系，由 20 个碳原子组成，呈平面结构，中心结合一个 Mg 原子，末端还有一个长链的叶绿醇（phytol）。所谓吡咯指含有 1 个 N 原子的五元芳香杂环化合物，处在同一平面的碳原子和氮原子形成一个环状封闭的 6π 电子共轭体系，具有芳香性。叶绿素分子是疏水的，不同叶绿素在支链结构和吡咯环的饱和程度上有所不同（图 1-15）。叶绿素 a 与从光合细菌中发现的细菌叶绿素（bacteriochlorophyll）和绿硫细菌叶绿素（chlorobium chlorophyll）仅有细微的差异。

2. 主要叶绿素分子的结构及光吸收特性

绿藻、裸藻、蓝藻中的原绿藻类和高等植物中都含有叶绿素 b（Graham and Wilcox 2000）。仅通过一个步骤，即在加氧酶催化的条件下将甲基转化为甲酰基就可从叶绿素 a 前体（precursor）分子中得到叶绿素 b；这是相对较小的一步，也解释了该色素数个偶然的起源；此外，由于这一转化过程需要氧的参与，因此一个更加富氧的大气环境可能促进了该分子的进化（von Wettstein et al. 1995）。这种结构上的微小改变使它们的光吸收特性发生了很大变化（图 1-16），叶绿素

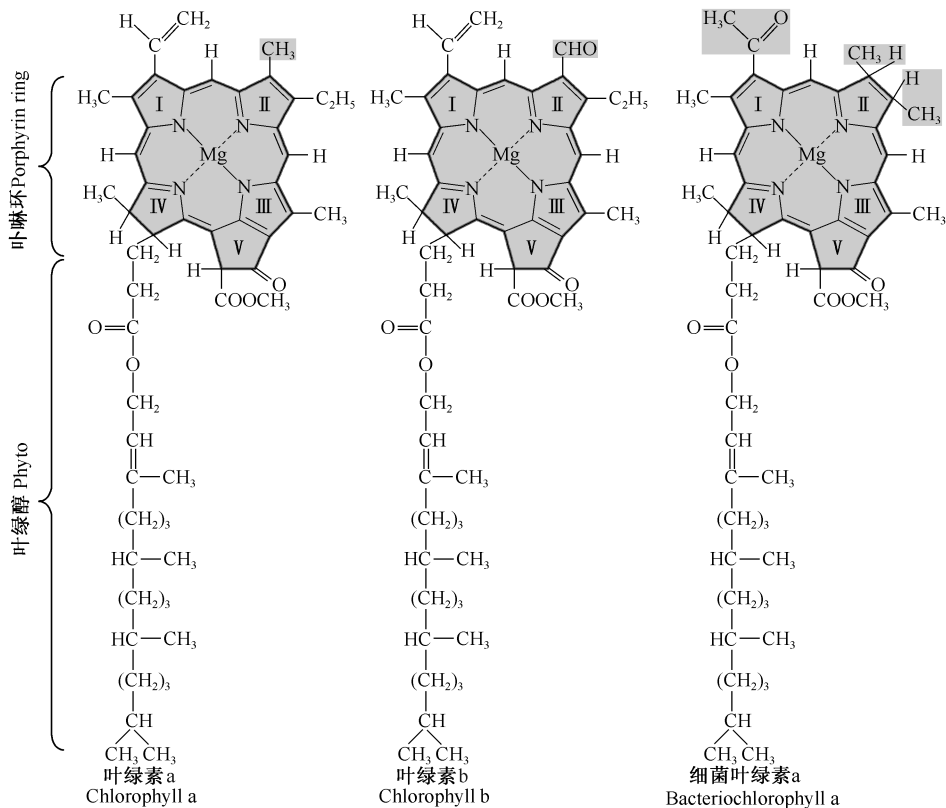


图 1-15 叶绿素的结构 (修改自 Buchanan et al. 2000)

Fig. 1-15 Structures of chlorophylls (Modified from Buchanan et al. 2000)

a 在 430 nm (蓝光) 和 680 nm (红光) 吸收较强, 而对绿光吸收较弱, 所以更多的绿光被反射回来, 使叶片呈绿色。

3. 其他光合色素的光吸收特性

类胡萝卜素 (carotenoid) 是一大类广泛存在于自然界中的脂溶性色素, 已经被鉴定出的类胡萝卜素化合物有 650 种以上 (不包括存在的顺反异构体)。类胡萝卜素化合物除番茄红素、藏花素和胭脂素是直链结构外, 其他的均为四萜 (tetraterpene) 化合物, 并至少存在一个环状结构 (图 1-17)。所谓萜类是由异戊二烯的碳干骨骼相连构成的, 分子中的碳原子数是 5 的整数倍, 譬如, 四萜含有 40 个碳原子, 由 8 个异戊二烯单位连接而成。

由于类胡萝卜素的化学结构中存在大量的 C 和 H, 没有极性基团或很少, 所以一般为脂溶性, 色泽从黄色到红色都有。一般来说, 在类胡萝卜素化合物分子结构中, 需要有 7 个共轭双键才产生黄色, 分子中共轭双键越多, 吸收光谱中

最大吸收波长的位置越向长波区移动（红移），色泽偏深（赵新准 2006）。

蓝藻体内的类胡萝卜素包括各种叶黄素（xanthophyll）（分子中含氧）和 β 胡萝卜素（ β carotenoid）（分子中不含氧）。类胡萝卜素主要吸收 400~500 nm 的光，与叶绿素 b 类似，类胡萝卜素使蓝藻增加捕获不能被叶绿素 a 直接吸收的蓝光的能力（图 1-18）。类胡萝卜素在光能吸收中仅起着较小的作用，但它是光吸收复合体的重要组成部分，并且在保护光合器官、防止光氧化（photooxidation）损伤等方面扮演着重要且不可替代的角色。在自然界中高强度的光照下，植物吸收的能量可能远远超出它们所能利用的范围，这种过量的激发造成三线态叶绿素分子和单线态氧自由基不断增加，这种单线态氧自由基能引起脂质、蛋白质和其他分子不可逆损伤，而类胡萝卜素能吸收三线态叶绿素分子的能量，从而阻止单线态氧自由基的生成（Buchanan et al. 2000，Graham and Wilcox 2000）。

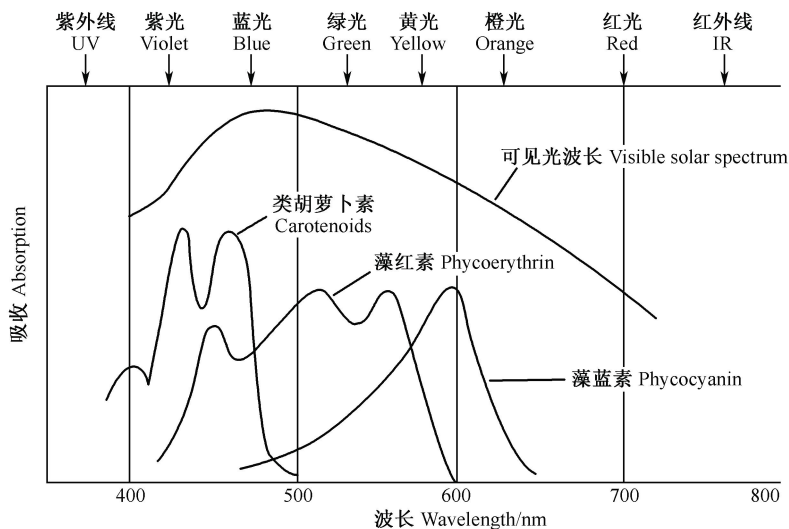
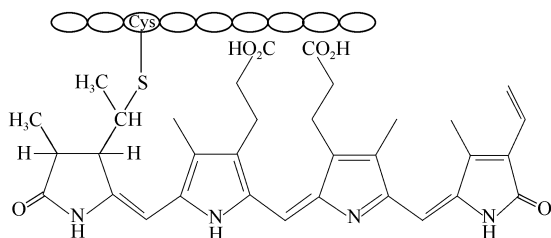


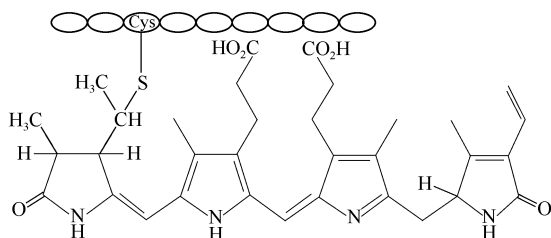
图 1-18 非极性溶液中的类胡萝卜素及水溶液中的藻红素和藻蓝素的吸收光谱（引自 Buchanan et al. 2000）

Fig. 1-18 The absorption spectra of carotenoids dissolved in nonpolar solvents and phycocerythrin and phycocyanin dissolved in aqueous solution (Cited from Buchanan et al. 2000)

除原绿藻外，其他蓝藻还具有水溶性的光合色素——藻胆素（phycobilin），红藻也具有藻胆素。原绿藻含叶绿素 b，但不含藻胆素。藻胆素与叶绿素的结构类似，为一种开链的四吡咯（tetrapyrrole）化合物（图 1-19）。藻胆素常与蛋白质结合形成藻胆体，在光能吸收中扮演重要角色。藻胆素中的藻红素（phycocerythrobilin）和藻蓝素（phycocyanobilin）与蛋白质结合，形成藻蓝蛋白（phycocyanin）。藻胆素主要吸收 500~650 nm 波长的光，正好弥补了可用的光能与



藻蓝素 Phycocyanobilin



藻红素 Phycoerythrobilin

图 1-19 藻胆素的结构 (引自 Buchanan et al. 2000)

藻蓝素和藻红素分别与藻蓝蛋白和藻红蛋白通过半胱氨酸残基形成硫醚键

Fig. 1-19 Structure of phycobilins (Cited from Buchanan et al. 2000)

Shown are the structures of two chromophores, phycocyanobilin and phycoerythrobilin, which bind to phycocyanin and phycoerythrin proteins, respectively, by way of thioether linkages involving cysteine residues

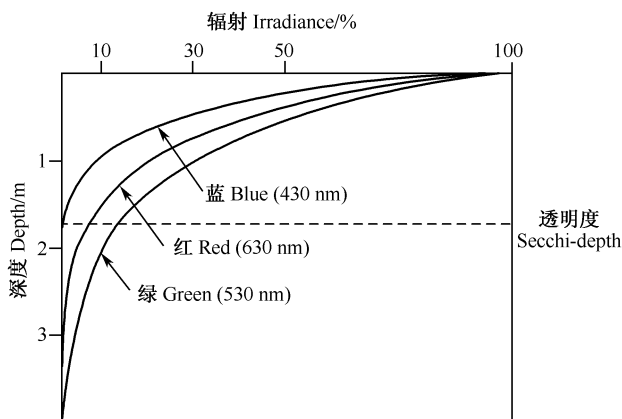


图 1-20 在英国 Cröse Mere, 三个光谱带的辐射度随深度的衰减。每个光谱带的辐射度表示为水面下对应光谱带辐射度的百分比 (引自 Reynolds 1984)

Fig. 1-20 Attenuation of irradiance with depth in each of three spectral blocks in Cröse Mere, UK. Irradiance in each spectral block is expressed as percentage of the irradiance in the corresponding spectral block just beneath the water surface (Cited from Reynolds 1984)

叶绿素、类胡萝卜素吸收能力之间的空缺 (Gantt 1975), 也就是说, 扩展了能够捕获被用于光合作用的波长范围。此外, 在水中, 绿光的穿透能力要远远大于其他能用于光合作用的光, 如红光和蓝光 (图 1-20)。因此, 在深水中, 含有可以吸收绿光的藻红蛋白的蓝藻还能利用光能生存 (Buchanan et al. 2000)。

蓝绿色的蓝藻富含蓝绿色的藻蓝蛋白, 而呈红色的蓝藻 (如海洋的束毛藻 *Trichodesmium* 和淡水的浮丝藻 *Planktothrix rubescens*) 含有高比例的藻红蛋白 (phycoerythrin)。一些蓝藻可随光质量 (light quality) 的变化调整自身的色素组成。譬如, 增加红光照射, 可增加其体内蓝色的藻蓝蛋白; 增加绿光照射可增加藻红蛋白的合成 (Diakoff and Scheibe 1973)。这种色素组成的变化 [称为色彩适应 (chromatic adaptation)] 使蓝藻在其生活中面临光照条件变化时具有适应优势 (Graham and Wilcox 2000)。

六、结 语

蓝藻 (蓝细菌) 是地球上最早出现的光合自养生物, 它们利用水作为电子供体, 利用太阳能将 CO_2 还原成有机碳化合物, 并释放出自由氧。蓝藻是一些极端环境中的优势藻类。蓝藻对人类的有益和有害作用都很显著。对蓝藻在进化历史上的一些遗留特性的了解也许可为认识蓝藻水华的形成机制提供基础。

原核的光能自养生物分为紫细菌、绿细菌和蓝细菌, 蓝细菌进行产氧光合作用, 而紫细菌和绿细菌进行不产氧光合作用。分子系统学证据表明, 蓝藻是 11 个真细菌进化分支上的一员, 这也解释了为何蓝藻和其他细菌在细胞结构和生理特性上有许多相似之处。在进化上, 蓝藻是细菌和高等植物之间的纽带, 叶绿体起源于蓝藻。

蓝藻是地球生命系统演化的产物, 同时也强烈地影响着地球生命系统的演化。地球诞生初期的环境特征可能是缺氧的还原性大气圈和高温的海水 ($>80^\circ\text{C}$), 地球上最早的生命可能是洋底水热喷口处的化能自养嗜热细菌, 活细胞进化的第一步必定是在缺乏自由氧和缺乏光照 (包括电离辐射) 的情况下开始的。而蓝藻似乎在一定程度上遗留了嗜热细菌的特性。蓝藻在地质历史时期中经历着海洋中低浓度与高浓度磷之间的环境巨变, 因此也可能获得了对磷浓度宽幅变化的适应机制。

蓝藻是在地球生物圈形成和发展过程中起关键性作用的生物类群。蓝藻的出现及光系统 II 的产生是地球生命系统进化史上的重大事件, 从此生物开始进入放氧改造大气的漫长而艰苦的历程。蓝藻在整个地球生命史占统治地位的时间极长, 从最早的化石记录 (大约 35 亿年前) 到明显的衰落 (大约 7 亿年前), 历时达 28 亿年之久。蓝藻的繁荣极大地改变了岩石圈、大气圈和水圈的物理化学性质。蓝藻的释氧光合作用使大气圈中的自由氧缓慢积累, 大气圈开始氧化, 自由

氧分压逐渐增加，为真核生物的起源创造了条件。随着真核生物的到来，大气氧浓度出现了剧烈的增加，建造了一个坚实的臭氧层，并揭开了陆地生命的新纪元。

一些现生的蓝藻在有光照且 H_2S 丰富的厌氧环境中可进行非释氧的光合作用，许多蓝藻能在黑暗条件下利用有机化合物进行异养生长。

叶绿素 a 是所有光合藻类和高等植物所共有的，也是区别蓝藻和不产氧光合细菌的重要特征之一。绝大多数蓝藻还具有水溶性的光合色素——藻胆素。藻胆素常与蛋白质结合形成藻胆体，在光能吸收中扮演重要角色。藻胆素主要吸收 500~650 nm 波长的光，正好弥补了可用的光能与叶绿素、类胡萝卜素吸收能力之间的空缺，扩展了能被捕获用于光合作用的波长范围。此外，在水中，绿光的穿透能力要远远大于红光，因此，在深水中，含有可以吸收绿光的藻红蛋白的蓝藻还能利用光能生存。一些蓝藻可随光质量的变化调整自身的色素组成，使其在面临光照条件变化时具有适应优势。

第二章 人类活动、富营养化和藻类水华

人类社会的发展和扩张导致了全球范围内自然资源的过度开发、土地利用方式的巨大变化（如人工化肥的施用），其结果是导致了自然环境的不断恶化，不仅对陆地生态系统影响巨大，对水生态系统也是如此。在对水生态系统的影响中，富营养化（eutrophication）是最受关注的问题之一，而人类活动直接或间接地对自然界氮、磷循环的强烈影响是造成这一问题的根本原因。

一、自然界中的水资源和氮、磷循环

1. 淡水资源

地球的水资源丰富，其表面的 71% 被水所覆盖，平均深度达 3800 m，但多达 99% 以上的水储存在海洋、冰盖和冰川中（表 2-1）。而湖泊和河流中的淡水资源十分稀少，承载能力也就十分有限。这也就意味着从全球的角度来看，陆地生态系统氮、磷循环的变化对内陆水体将会带来放大式的效应。

表 2-1 生物圈中的水
Table 2-1 Water in the biosphere

	容积 Volume	百分比	更新时间
	/10 ³ km ³	Percentage of total/%	Renewal time
海洋 Oceans	1 370 000	97.61	3100 a
冰盖与冰川 Polar ice and glaciers	29 000	2.08	16 000 a
地下水（进行活跃交换的） Ground water (actively exchanged)	4067	0.295	300 a
淡水湖泊 Freshwater lakes	126	0.009	1~100 a
咸水湖 Saline lake	104	0.008	10~1000 a
土壤和亚表层土壤中的水分 Soil and subsoil moisture	67	0.005	280 d
河流 Rivers	1.2	0.000 09	12~20 d
大气中的水蒸气 Atmospheric water vapor	14	0.0009	9 d

（引自 Wetzel 2001）（Cited from Wetzel 2001）

2. 氮循环

在有机体中，氮（N）是位于第四位的大量元素，虽然它在地壳中的含量低

于 0.1%，但它却以氮气的形式占了大气层的 80%，而地壳中的 N 原子数量为整个大气层的近 50 倍。绝大部分矿物氮存在于火山岩中，但火山岩的风化并不是无机氮进入有机体的重要途径 (Crawford et al. 2000)。

N 在地球化学和生物化学之间的转化与循环十分复杂，因为在无机和有机化合物中都会出现各种不同氧化态的 N (表 2-2)。自然界中氮循环的主要特点是：①大气中的 N₂ 虽丰富，但不能以此形式被植物或动物利用；②N₂ 首先需经存在于土壤、水体和一些植物根部中的细菌转化为氨和硝酸盐；③然后才能被植物吸收、同化为含氮的有机化合物——氨基酸，牧食者从植物获得所需的氨基酸，而肉食者再从牧食者获得氨基酸；④有机氮随着机体的死亡、腐烂，或者某些动物的排泄物 (尿和粪便) 回归环境 (土壤或水体)；⑤一些硝酸盐被反硝化细菌转化成 N₂ 返回大气 (图 2-1)。

表 2-2 无机氮化合物
Table 2-2 Inorganic nitrogen compounds

成分 Compound	N 的氧化态 Oxydation state of N	名称 Name
N ₂	0	氮气 Dinitrogen (nitrogen gas)
NH ₃	-3	氨 Ammonia
NH ₄ ⁺	-3	铵离子 Ammonium ion
N ₂ O	+1	氧化亚氮 Nitrous oxide
NO	+2	氧化氮 Nitrogen monoxide
NO ₂ ⁻	+3	亚硝酸盐 Nitrite
NO ₂	+4	二氧化氮 Nitrogen dioxide
NO ₃ ⁻	+5	硝酸盐 Nitrate

(引自 Crawford et al. 2000) (Cited from Crawford et al. 2000)

许多改变氮氧化状态的生物过程都是由原核生物完成的。这些过程包括：硝化作用 (将铵或亚硝酸盐氧化，释放出的能量用于固定无机碳)、反硝化作用 (氮作为末端电子受体，在厌氧呼吸过程中发生还原反应) 以及固氮反应 (氮气经还原变为铵) (图 2-2)。

生物固氮只有原核生物才能完成。许多真细菌系统树中的成员以及某些产甲烷古菌都有固氮特性 (图 2-3)。生物固氮有两种形式：一种为共生固氮，不同类群 (如蓝细菌、放线菌和 α 蛋白菌) 的一些固氮菌可以和植物在共生体中建立共生关系，以根瘤菌最为重要 (图 2-4)；另一种为自身固氮，包括细菌和藻类。在自然生态系统中，可为有机体利用的氮主要来源于生物固氮。譬如，在自然的陆地生态系统中，植物体内的氮估计有 80% ~ 90% 来源于生物固氮，而植物体中这 80% ~ 90% 的氮中约有 80% 来源于共生固氮 (Buchanan et al. 2000)。

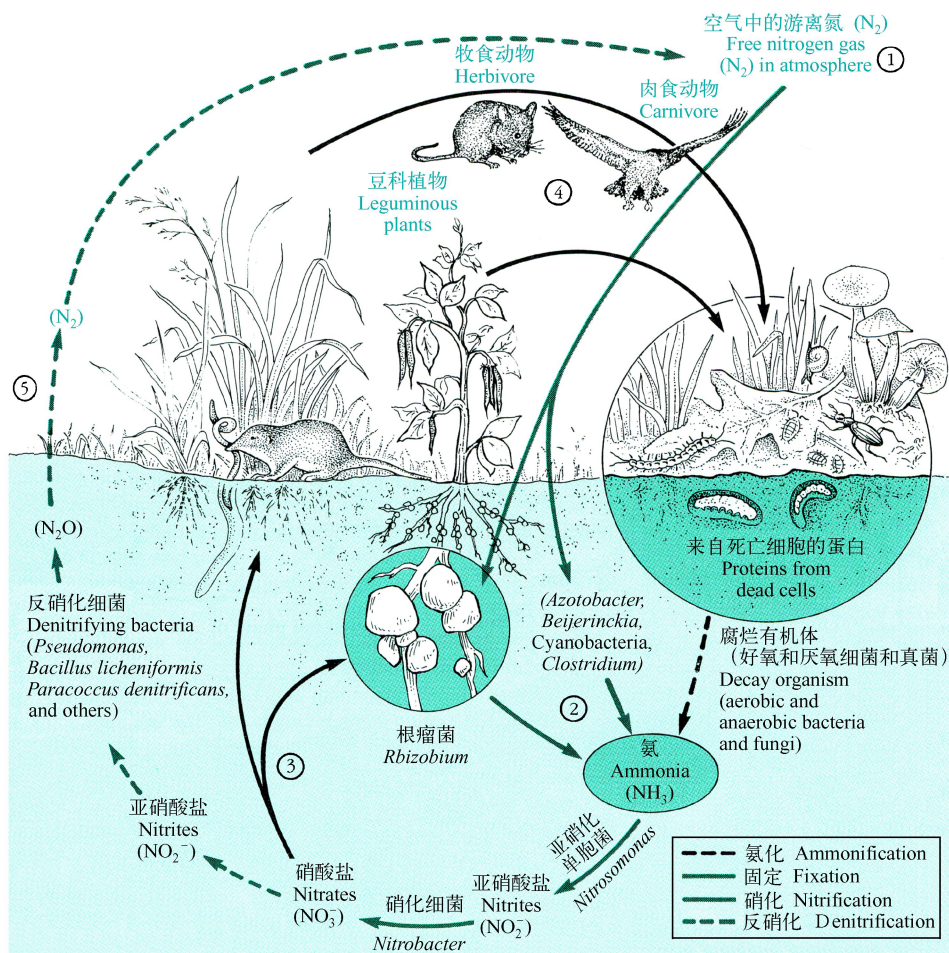


图 2-1 氮循环 (引自 Chiras 1991)

Fig. 2-1 The nitrogen cycle (Cited from Chiras 1991)

(注：反硝化细菌中，*Pseudomonas*——假单胞杆菌属，*Bacillus licheniformis*——地衣芽孢杆菌，*Paracoccus denitrificans*——脱氮副球菌；固氮细菌中，*Azotobacter*——固氮菌属，*Beijerinckia*——拜氏固氮菌属，*Cyanobacteria*——蓝细菌，*Clostridium*——梭菌属)

大气中的 N_2 经生物固氮作用，转化为氨 (NH_3) 或铵盐，通过同化作用可变成氨基酸，进而合成蛋白质和其他含氮化合物，或者再经硝化细菌的硝化作用变成亚硝酸盐及硝酸盐；在缺氧条件下，硝酸盐又可经反硝化细菌的作用分解成为 N_2 ，进入大气。然而，现代的人类社会利用化石能源，直接将空气中的 N_2 大量转化为氮肥用于农业生产，几乎达到与地球上生物固氮总量相当的水平 (表 2-3)，正在极大地改变着氮的自然循环。

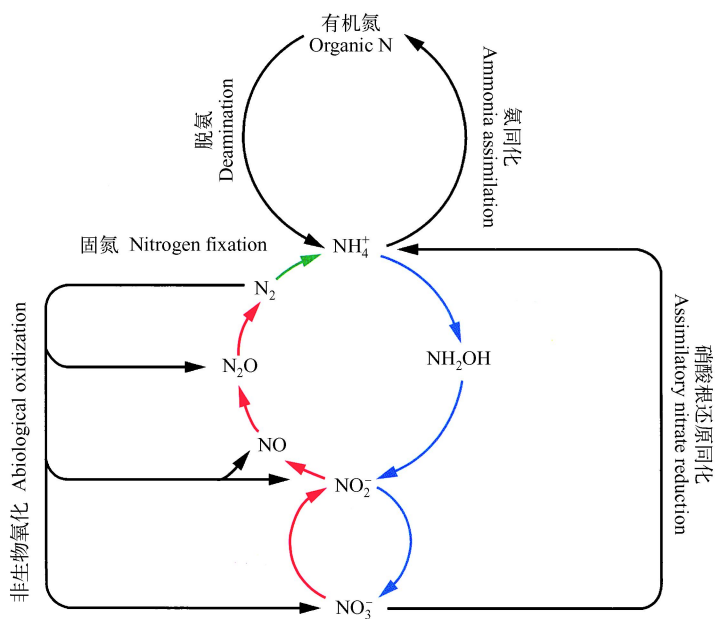


图 2-2 各种形态氮之间的相互转化 (引自 Crawford et al. 2000)

Fig. 2-2 Conversion between different species of nitrogen(Cited from Crawford et al. 2000)



图 2-3 缺氮土壤中豆科植物(豌豆)照片。注意根瘤菌中含有根瘤菌共生体(放大倍数 $\times 3$) (引自 Buchanan et al. 2000)

Fig. 2-3 Photo of legume grown in N-deficient soil [green pea (*Pisum sativum*)]. Note the associated nodules containing the rhizobial symbiont (magnification $\times 3$) (Cited from Buchanan et al. 2000)

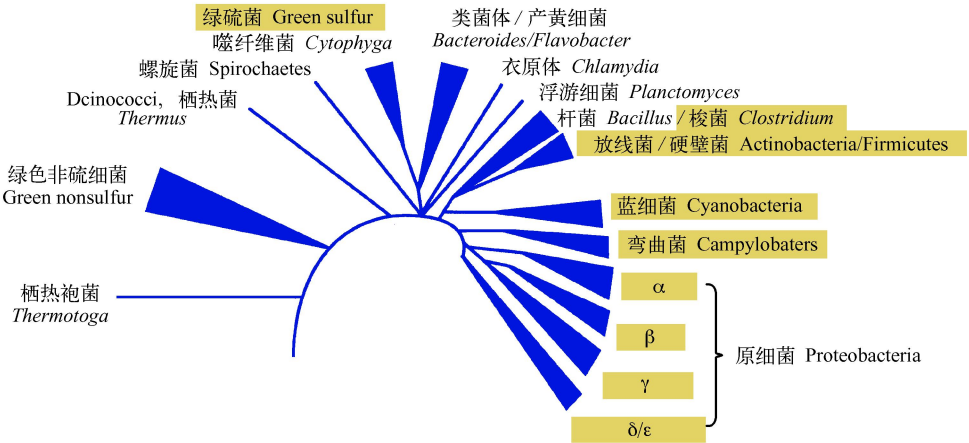


图 2-4 固氮真细菌的系统树分布。这些细菌的简单分类表明，尽管许多类别中都含有固氮的种类（以阴影标示），但并不是每个类别中的所有代表种都能固氮（引自 Buchanan et al. 2000）

Fig. 2-4 Phylogenetic distribution of nitrogen-fixing eubacteria. A simplified taxonomy of these bacteria shows that, although many groups contain nitrogen-fixing species (highlighted in yellow), nitrogen fixation is not carried out by every representative of these groups (Cited from Buchanan et al. 2000)

表 2-3 自然固氮和人工固氮速率的比较
Table 2-3 Rates of natural and anthropogenic nitrogen fixation

来源 Source	固定的氮量 Amount of N fixed ^a /(Tg/a)
闪电 Lightning	<10
陆地生态系统的生物固氮 Biological N-fixation in terrestrial systems ^b	90~140 ^c
海洋生态系统的生物固氮 Biological N-fixation in marine systems	30~300
氮肥合成 N fertilizer synthesis	80
化石燃料燃烧 Fossil fuel combustion	>20

^a单位为太克 (Tg), 10¹²g, 相当于 10⁶吨 The standard unit of measure is the teragram (Tg), 10¹²g, equal to 10⁶ metric tons

^b包括自然生态系统和农业固氮 This estimate includes both natural ecosystems and agricultural nitrogen fixation

^c数据变动使估计的结果不同 Estimates differ because of variable data
(引自 Crawford et al. 2000) (Cited from Crawford et al. 2000)

2. 磷循环

磷 (P) 在自然界以磷酸盐的形式存在，磷通常没有气态，主要储存库为岩

石和天然的磷酸盐沉积，地壳中的重量百分含量为 0.118%。含磷矿物有磷酸钙矿 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 和磷灰石矿 $\text{Ca}_5\text{F}(\text{PO}_4)_3$ （许善锦 2002，杨居荣 2004）。

当岩石中的磷被雨水或融雪缓慢地溶解进入河流和湖泊，溶解性磷被植物吸收利用，通过食物链传递到动物；动物的排泄或动植物残体的分解使一部分磷重新回归环境（图 2-5）。

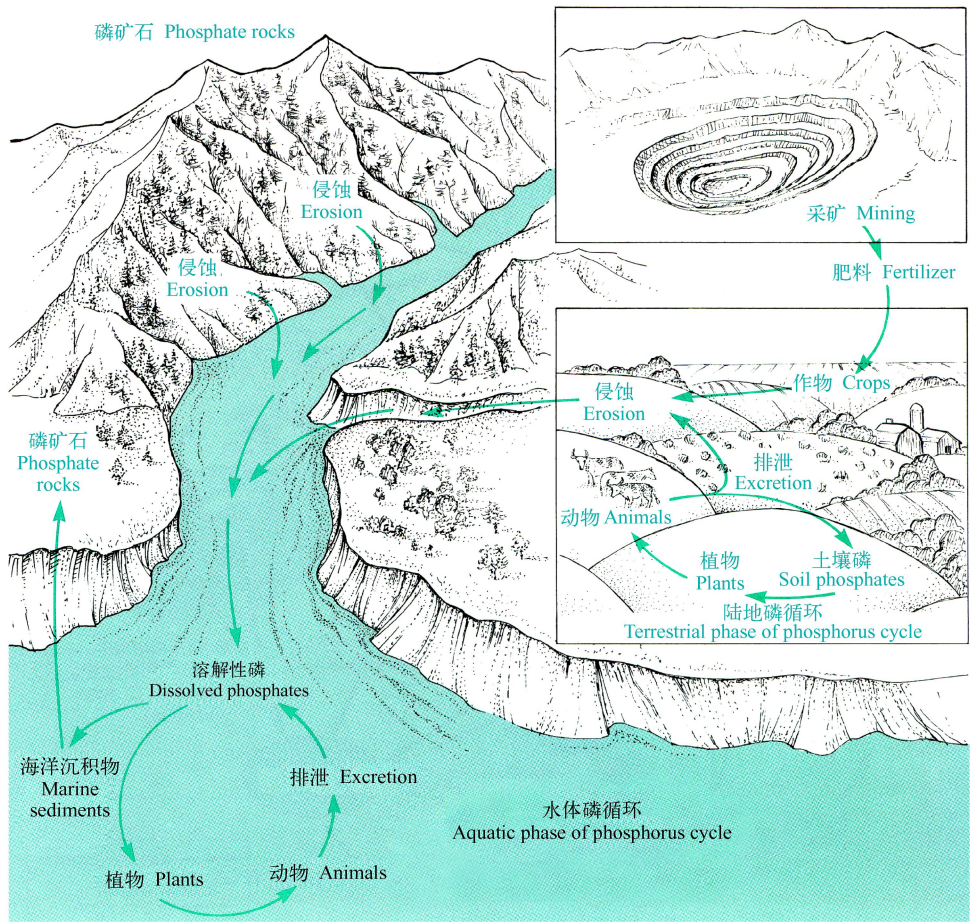


图 2-5 磷的生物地球化学循环。磷循环有两个相互联系的部分，一个陆地部分和一个水部分（引自 Chiras 1991）

Fig. 2-5 The biogeochemical cycle of phosphorus. The phosphorus cycle has two interconnected parts, a terrestrial portion and an aquatic portion (Cited from Chiras 1991)

磷随水从陆地流向海洋，而从海洋返回陆地则十分困难，磷起始于岩石风化，终止于水中的沉积。人类为了增加农业生产，不断开采磷矿，制成磷肥，从而对自然界的磷循环造成重要影响。

二、人类活动与富营养化

20 世纪中叶以来,人口快速增长以及社会经济迅猛发展导致化肥的使用量急剧增加,再加上含磷洗衣粉的大量使用,未经处理的富含 N、P 的生活污水和农业上未被利用的 N、P 等大量排入内陆水体,使全球范围内的水体富营养化现象日趋严重。而形成水华的藻类(主要是蓝藻)的大量繁殖正是水体富营养化的重要表征之一。

1. 人口增长

在人类历史的大部分时期,人口都很少,人口的快速增长发生在近代。1850 年,世界人口达到 10 亿大关,然后开始快速增长(图 2-6)。

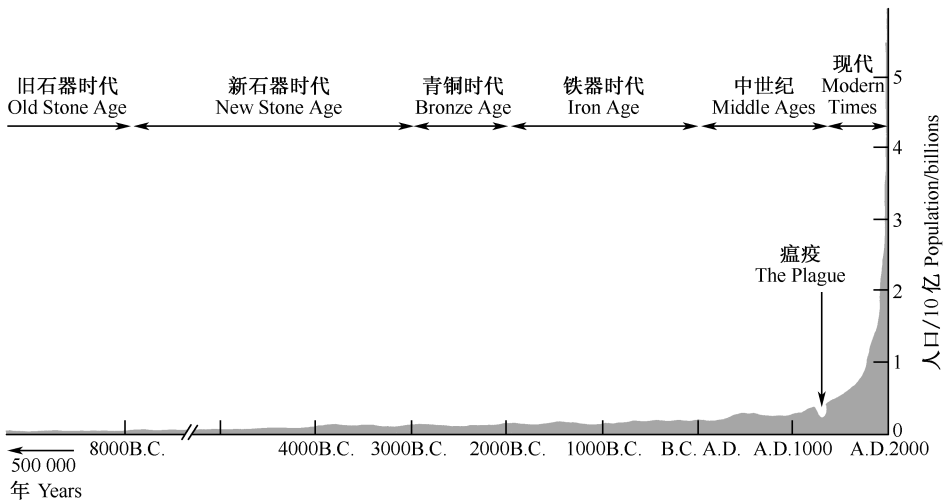


图 2-6 世界人口的指数增长曲线。注意在最近 200 年的快速增长(引自 Chiras 1991)

Fig. 2-6 Exponential growth curve depicting world population. Note the rapid upturn in world population in the last 200 years (Cited from Chiras 1991)

2. 肥料使用量的增加

人口的快速增加导致粮食生产的大幅扩展,使世界各国的肥料使用量急剧攀升。在发达的工业国家,来自农业土壤的大量营养盐流失也是近代的事情。20 世纪 40 年代以前,主要是使用农家肥(farmyard manure),营养盐流失稀少,但后来施用化肥急剧上升,导致营养盐流失急剧增加。譬如,1930~1980 年期间,英国的化肥施用量大幅攀升,尤其以氮肥的用量增长最快(图 2-7),这主要由两个方面的原因所致,一方面是肥料类型的变化(农家肥→化肥),另一方面是土地使用的变化(放牧→农耕)。而在同一时期,接纳耕地排水的河流中的

N 的浓度稳步上升 (图 2-8)。20 世纪 70 年代以来, 我国的肥料使用量也在大幅上升, 氮肥增长超过 4 倍, 磷肥和其他肥料的增长相对较慢 (图 2-9)。

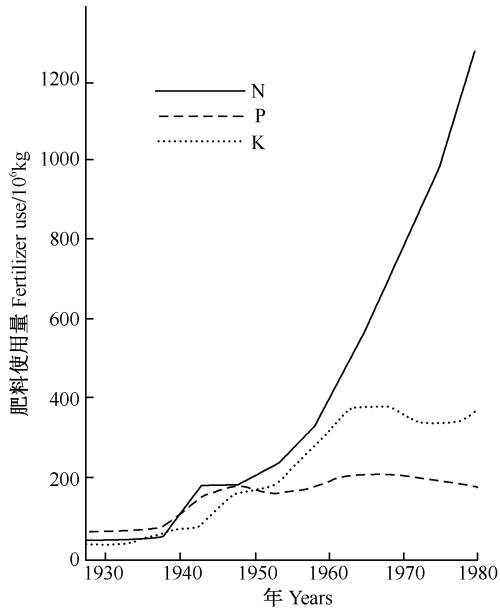


图 2-7 1930~1980 年英国肥料使用量的增加 (引自 Happer 1992)
Fig. 2-7 The increase in human use of fertilizers in the UK during 1930s and 1980s (Cited from Hanner 1992)

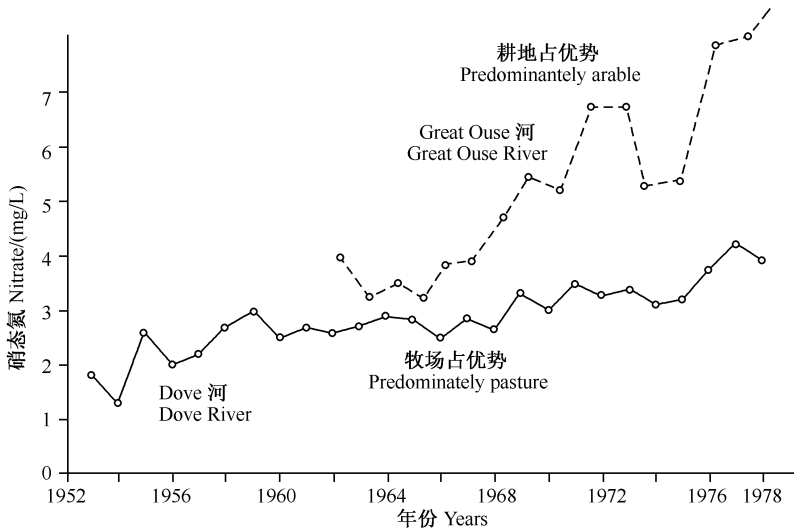


图 2-8 位于英格兰低地的 Great Ouse 河和 Dove 河中硝态氮的增加 (引自 Happer 1992)
Fig. 2-8 Increases of nitrate-nitrogen in the rivers Great Ouse and Dove in lowland England (Cited from Happer 1992)

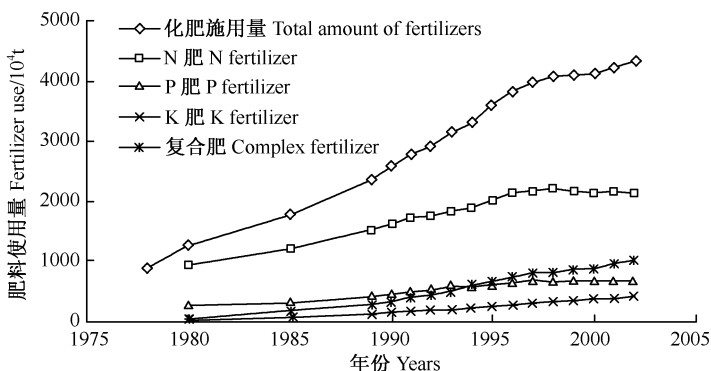


图 2-9 1978~2002 年我国化肥用量的增加 (引自 张杰等 2006)

Fig. 2-9 The increase in human use of fertilizers in China during 1978 and 2002 (Cited from Zhang et al. 2006)

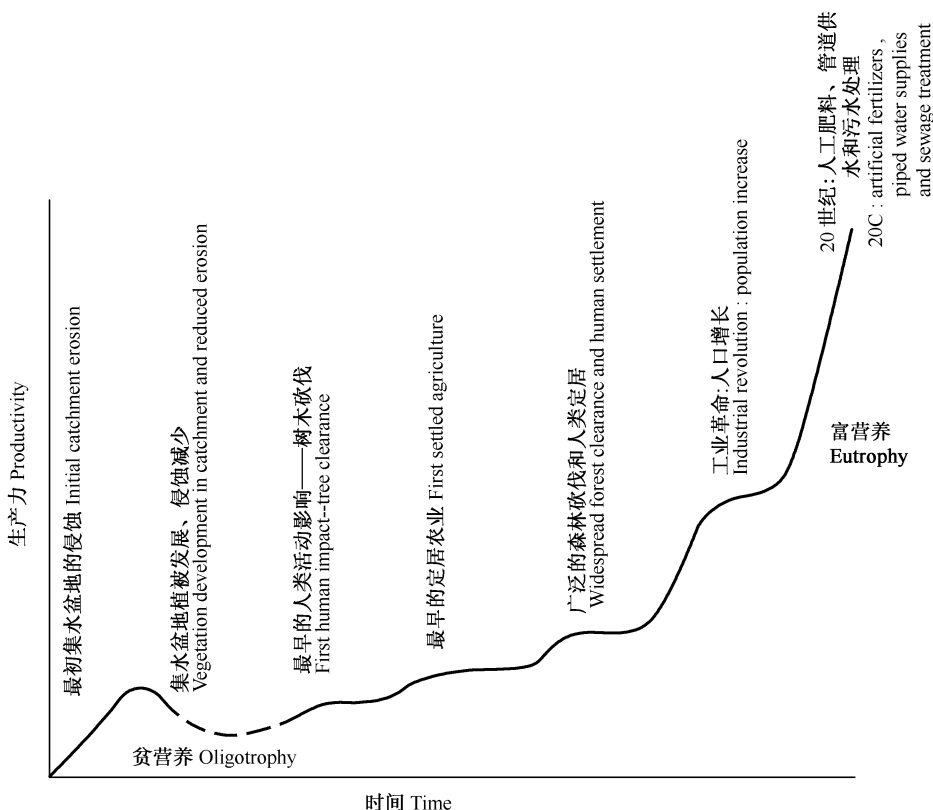


图 2-10 湖泊从贫营养到富营养的历史过程中生产力的变化 (引自 Happer 1992)

Fig. 2-10 Lake productivity change with age from oligotrophy to eutrophy (Cited from Happer 1992)

所有的湖泊都有一定的寿命，它们迟早会被沉积物填满，向陆生生态系统演替，这个过程可能短至数年，长则数百万年。温带湖泊演替的模式如图 2-10 所示。湖泊从低营养盐浓度、低生产力和底水层（hypolimnion）完全氧化的贫营养状态开始，逐渐过渡到高营养盐浓度、高生产力和底水层缺氧的富营养状态。因此，湖泊的富营养化交织在自然过程和人为过程之中，只是不同湖泊受人类活动影响的程度不同而已。

三、沉积物记录富营养化历程

湖泊沉积物是主要生源要素（C、N、P）的重要储存库，也是湖泊环境信息的重要载体，在复原湖泊历史演变过程中具有重要意义。

1. 英国大湖区湖泊的富营养化历程

在英国大湖区湖群，随着最早的人类定居者的到来，贫营养状态开始转变，大约在 5 千年以前，新石器时代的人类（neolithic human）的开荒以及在约 2000

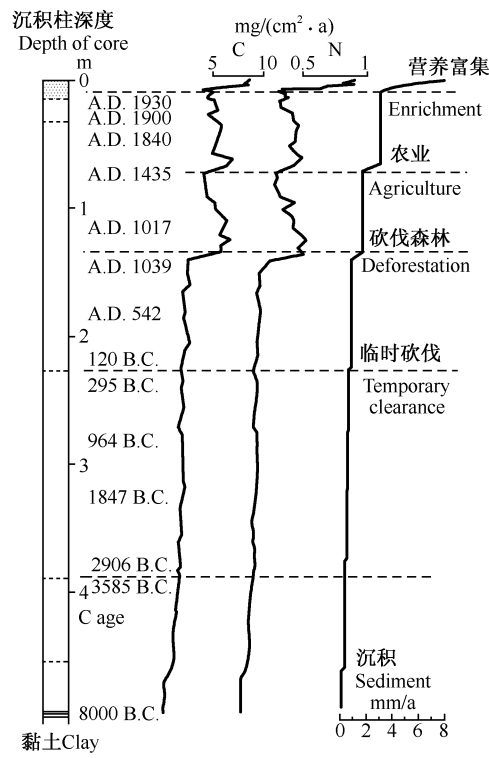


图 2-11 位于英国大湖区的 Blelham Tarn 湖沉积、放射性同位素年龄和人类活动的变化 (引自 Happer 1992)

Fig. 2-11 Changes in the sediments of Blelham Tarn, in the English Lake District together with radiocarbon dates and human activity (Cited from Happer 1992)

年前更广泛的森林砍伐，使一些湖泊（但不是所有湖泊）的生产力和沉积物输入增加。在过去的 5 个世纪，耕作方式的改变以及更多定居者的到来使这一过程进一步加速，而自 1930 年以来，迎来最快的增长，表现为 C、N 和 P 水平的大幅上升（图 2-11）。

2. 武汉东湖的富营养化历程

东湖沉积物中 TC（图 2-12）的第一次迅速增加从 350 aBP 前开始，即清朝的康熙年间；第二次迅速增加是从约 40 aBP 前开始，即 1960 年左右。结合“土

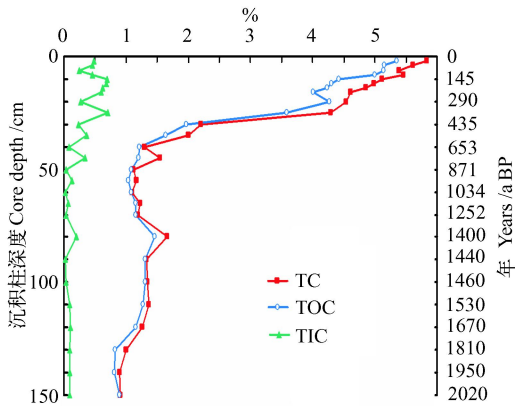


图 2-12 武汉东湖湖心（II 站）沉积物中总碳（TC）、总有机碳（TOC）和总无机碳（TIC）含量的垂直变化（引自杨洪博士未发表资料）

Fig. 2-12 Vertical profile of total carbon (TC), total organic carbon (TOC) and total inorganic carbon (TIC) in the sediment of the mid-lake station (II) in Lake Donghu, Wuhan (Cited from unpublished data from Dr. Hong Yang)

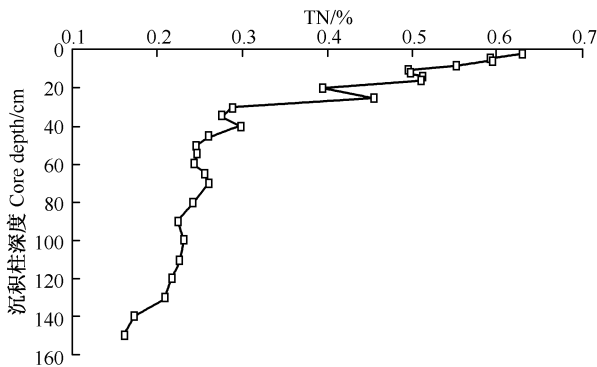


图 2-13 武汉东湖湖心（II 站）沉积物中总氮(TN)含量的垂直变化(引自杨洪博士未发表资料)

Fig. 2-13 Vertical profile of total nitrogen (TN) in the sediment of the mid-lake station (II) in Lake Donghu, Wuhan (Cited from unpublished data from Dr. Hong Yang)

地利用/土地覆被变化 LU/LCC”研究，清朝康熙雍正年间，实行“滋生人口，永不加赋”政策，人口激增，农民大量开垦沿湖荒地，种植粮食；人口的增长和农业耕作的发展使区域内 N、P 等营养物质向湖内输入（图 2-13 和图 2-14），导致湖水中藻类大量繁殖，藻类死后的残体沉入湖底，总有机碳含量上升。20 世纪 60 年代，由于工农业迅速发展和居民人口大量增加，东湖水体富营养化严重，微囊藻、鱼腥藻和束丝藻组成的水华大量暴发，藻类死后残体沉入湖底，导致 TOC 大幅上升。

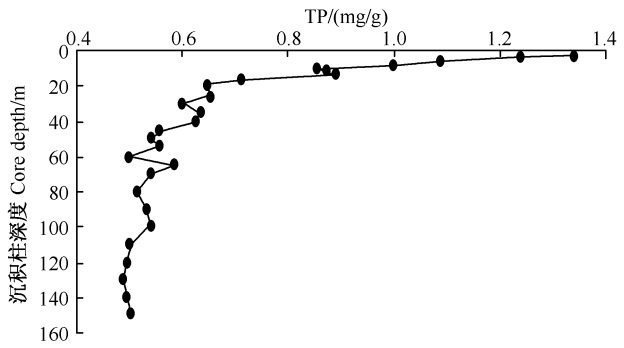


图 2-14 武汉东湖湖心（II 站）沉积物中总磷（TP）含量的垂直变化
(引自杨洪博士未发表资料)

Fig. 2-14 Vertical profile of total phosphorus (TP) in the sediment of the mid-lake station (II) in Lake Donghu, Wuhan (Cited from unpublished data from Dr. Hong Yang)

四、富营养水体藻类水华频发

水体富营养化最常见的结果就是导致由于藻类大量繁殖形成的水华现象。淡水藻类的大部分门类都有形成有害水华的种类，包括属于真核藻类的绿藻、甲藻、隐藻、金藻等，以及属于原核生物的蓝藻（表 2-4）。这些藻类有些产生异味物质，有的产生毒素，但是蓝藻水华的发生范围最广，危害最大，对人类健康的危害最为严重。

在自然水体中出现的蓝藻水华呈现出各式颜色（图 2-15），但以蓝绿色最为常见。蓝藻水华主要出现在淡水水体，常见于许多富营养型湖泊（图 2-16 和图 2-17），但其他类型水体也有发生，如河流（图 2-18 和图 2-19）、水库（图 2-20）等。由于蓝藻在水体表面大量堆积，不仅影响水体景观，而且如果这样的水体被用作饮用水源，大量堆积的蓝藻将会给自来水处理及水源的安全带来严重的危害（图 2-21）。因此，蓝藻水华的成因和控制对策成为学术界关注的重要科学问题之一。

表 2-4 代表性有害淡水藻类水华

Table 2-4 Representative freshwater nuisance algal bloom

界 / 门 Kingdom / Phylum	属 Genus	适宜水华形成的条件 Preferred bloom conditions
原核生物 Prokaryota		
蓝藻门 Cyanobacteria	固氮 N ₂ -fixing	
	鱼腥藻 <i>Anabaena</i>	富含磷、温暖、分层、长滞留时间、高辐射强度、富营养
	束丝藻 <i>Aphanizomenon</i>	P-enriched, warm, stratified, long-residence time, high irradiance, eutrophic
	拟柱胞藻 <i>Cylindrospermopsis</i>	
	胶刺藻 <i>Gloeotrichia</i>	
非固氮 Non-N ₂ -fixing	节球藻 <i>Nodularia</i>	
	微囊藻 <i>Microcystis</i>	富含氮磷、富营养、温暖、分层、长滞留时间
	颤藻 <i>Oscillatoria</i>	N- and P-enriched, eutrophic, warm, stratified, long residence time
	束球藻 <i>Gomphosphaeria</i>	
真核生物 Eukaryota		
绿藻门 Chlorophyta	葡萄藻 <i>Botryococcus</i>	中度富含氮磷、分层、高辐射强度 Moderate N- and P-enriched, stratified, high irradiance
	绿球藻 <i>Chlorococcus</i>	富营养、富含氮磷 Eutrophic, N- and P-enriched
	球囊藻 <i>Sphaerocystis</i>	
甲藻门 Pyrrhophyta(Dinophyta)	角甲藻 <i>Ceratium</i>	富含氮磷、分层、有些狭盐性 N- and P-enriched, stratified, some oligohaline
	多甲藻 <i>Peridinium</i>	
	异甲藻 <i>Heterocapsa</i>	
	原甲藻 <i>Prorocentrum</i>	
隐藻门 Cryptophyta	隐藻 <i>Cryptomonas</i>	富含氮磷、富营养、从淡水到狭盐性、分层 N- and P-enriched, eutrophied, fresh to oligohaline, stratified
	红胞藻 <i>Rhodomonas</i>	
金藻门 Chrysophyta	单鞭金藻 <i>Chromulina</i>	富含氮磷、高氮富集下有毒、分层 N- and P-enriched, toxic at high N enrichment, stratified
	金色藻 <i>Chrysochromulina</i>	
	锥囊藻 <i>Dinobryon</i>	
	鱼鳞藻 <i>Mallomonas</i>	
	三毛金藻 <i>Prymnesium</i>	

(引自 Paerl et al. 2001) (Cited from Paerl et al. 2001)

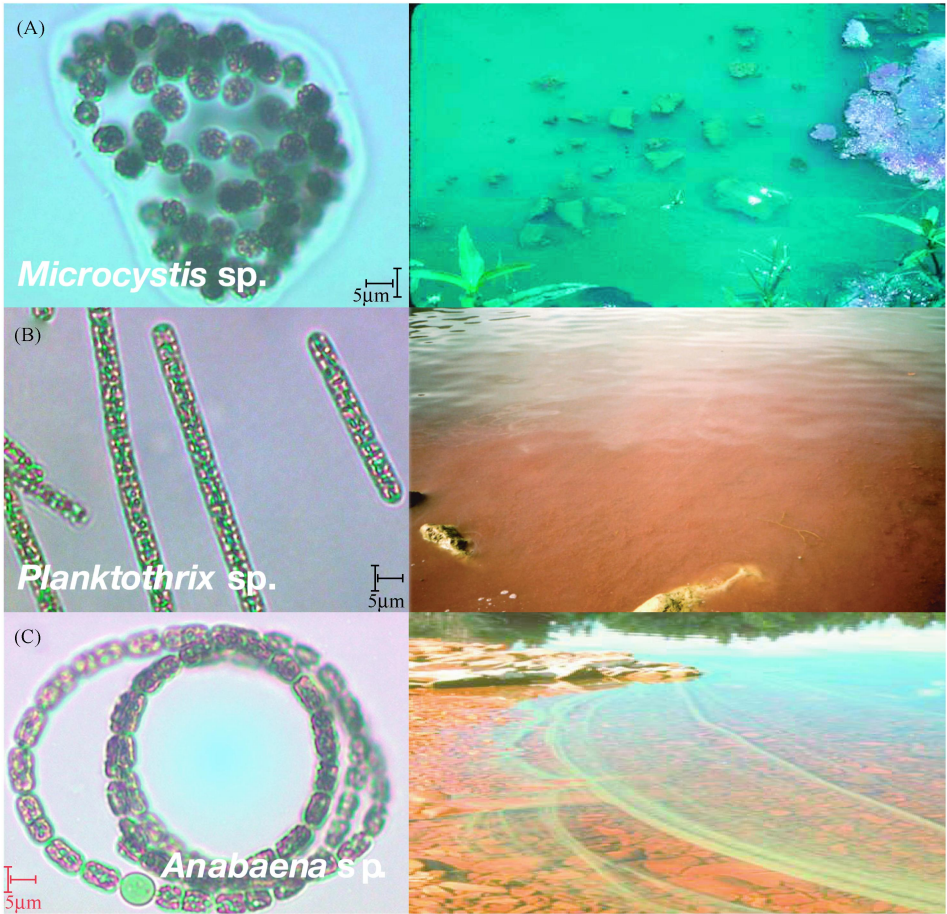


图 2-15 群体 [(A) 铜绿微囊藻] 和丝状 [(B) 浮丝藻; (C) 水华鱼腥藻] 产毒蓝藻的显微照片 (左图) 及在野外形成的相应的水华 (右图) (引自 Briand et al. 2003)

Fig. 2-15 Photomicrograph of a colonial [(A) *Microcystis aeruginosa*] and filamentous [(B) *Planktothrix rubescens*; (C) *Anabaena flos-aquae*] toxigenic cyanobacteria (left panels) and their corresponding blooms in the field (right panels) (Cited from Briand et al. 2003)



图 2-16 太湖的蓝藻水华

Fig. 2-16 Cyanobacterial blooms in Lake Taihu



图 2-17 滇池的蓝藻水华

Fig. 2-17 Cyanobacterial blooms in Lake Dianchi

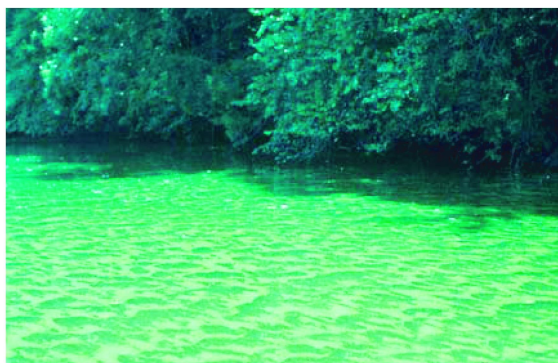


图 2-18 在卡罗来纳州北部富营养的 Neuse 河出现的大面积的群体铜绿微囊藻表面水华（图片由 Hans Paerl 博士提供）

Fig. 2-18 An extensive surface water bloom of the colonial cyanobacterium *Microcystis aeruginosa* in the nutrient-enriched Neuse River, North Carolina
(Photo by Dr. Hans Paerl)



图 2-19 2004 年夏季浙江省钱塘江岸边的微囊藻水华 (图片由虞左明博士提供)

Fig. 2-19 Surface blooms of *Microcystis* near the shore of Qiantang River in Zhejiang Province in the summer of 2004 (Photo by Dr. Zuoming Yu)



图 2-20 在南非 Harbesport 水库的蓝藻水华 (引自 Takamura 1996)

Fig. 2-20 Cyanobacterial blooms in Harbesport Reservoir in South Africa
(Cited from Takamura 1996)

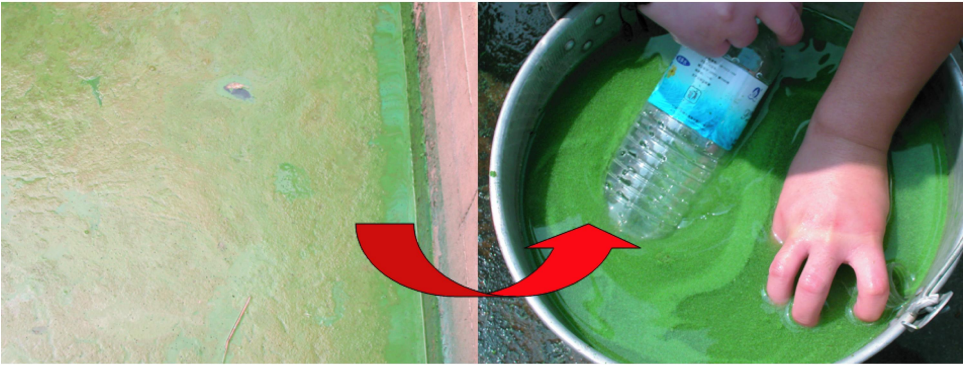


图 2-21 太湖牵龙口自来水厂—停运蓄水池中的蓝藻水华
Fig. 2-21 Cyanobacterial blooms in an abandoned cistern in the Qian Long kou Water Works of Lake Taihu

蓝藻水华受到广泛关注的重要原因之一就是因为蓝藻能产生各种各样的天然毒素（表 2-5），主要是环肽、生物碱和脂多糖内毒素，致毒类型包括肝毒性、神经毒性、细胞毒性、遗传毒性、皮炎毒性等，其中以肝毒性的微囊藻毒素（microcystin）危害最大，受到的关注最多；蓝藻毒素与许多人工合成的有机污染物不同，只要水体中有产毒蓝藻存在，它就可以源源不断地产生并被大量释放到水体中，危害生态安全和人类健康（谢平 2006）。

表 2-5 蓝藻毒素的名称及产毒生物
Table 2-5 Cyanotoxin name and producer organisms

毒素类别 Toxic group	毒性或刺激效应 Toxic or irritant effect	产毒蓝藻属名 Producer of cyanobacteria genera
环肽 Cyclic peptides		
微囊藻毒素 Microcystins	肝毒性 Hepatotoxic	鱼腥藻 <i>Anabaena</i> ，项圈藻 <i>Anabaenopsis</i> ，隐球藻 <i>Aphanocapsa</i> ，陆生软管藻 <i>Hapalosiphon</i> ，微囊藻 <i>Microcystis</i> ，念珠藻 <i>Nostoc</i> ，颤藻 <i>Oscillatoria</i>
节球藻毒素 Nodularins	肝毒性 Hepatotoxic	节球藻（主要在咸淡水） <i>Nodularin</i> （Mainly brackish water）
生物碱 Alkaloids		
神经毒性生物碱 Neurotoxic alkaloids		
类毒素-a Anatoxin-a	神经毒性 Neurotoxic	鱼腥藻 <i>Anabaena</i> ，束丝藻 <i>Aphanizomenon</i> ，颤藻 <i>Oscillatoria</i>
拟类毒素-a（s） Anatoxin-a（s）	神经毒性 Neurotoxic	鱼腥藻 <i>Anabaena</i> ，颤藻 <i>Oscillatoria</i>
石房蛤毒素 Saxitoxins	神经毒性 Neurotoxic	鱼腥藻 <i>Anabaena</i> ，束丝藻 <i>Aphanizomenon</i> ，拟柱胞藻 <i>Clindropspermopsis</i> ，鞘丝藻 <i>Lyngbya</i>

毒素类别 Toxic group	毒性或刺激效应 Toxic or irritant effect	产毒蓝藻属名 Producer of cyanobacteria genera
细胞毒性的生物碱 Cytotoxic alkaloids		
筒胞藻毒素 Cylindrospermopsin	细胞毒性 Cytotoxic, 肝毒性 hepatotoxic, 神经毒性 neurotoxic, 遗传毒性 genotoxic	鱼腥藻 <i>Anabaena</i> , 束丝藻 <i>Aphanizomenon</i> , 拟柱胞藻 <i>Cylindrospermopsis</i> , <i>Umezakia</i>
皮炎毒性生物碱 Dermatotoxic alkaloids		海洋蓝藻 Marine cyanobacteria
海兔毒素 Aplysiatoxin	皮炎毒性 Dermatotoxic	鞘丝藻 <i>Lyngbya</i> , 裂须藻 <i>Schizothrix</i> , 颤藻 <i>Oscillatoria</i>
鞘丝藻毒素-a Lyngbyatoxin-a	皮炎毒性 Dermatotoxic, 口腔和肠胃发炎 oral and gastrointestinal inflammation	鞘丝藻 <i>Lyngbya</i>
脂多糖内毒素 Lipopolysaccharides (LPS)	具有刺激任何暴露组织的可能 Potentially irritates any exposed tissue	所有 All

(引自 Svrcsek and Smith 2004) (Cited from Svrcsek and Smith 2004)

世界卫生组织 (WHO 1998) 制定了饮用水中 MC-LR 的最大可接受浓度 (1.0 $\mu\text{g/L}$)，澳大利亚、新西兰、加拿大、中国等也制定了饮用水中的 MC-LR 标准，等同或略高于 WHO 的指导值 (表 2-6)。中华人民共和国卫生部于 2001 年颁布了《生活饮用水卫生规范》，1 $\mu\text{g MC-LR/L}$ 的指导值被列入“生活饮用水水质非常规检验项目”。国家环保总局和国家质量监督检验检疫总局于 2002 年发布了《地表水环境质量标准》，1 $\mu\text{g MC-LR/L}$ 被列入“集中式生活饮用水地表水源地特定项目标准限值”。

表 2-6 基于健康的关于蓝藻毒素暴露的指导值
Table 2-6 Summary of cyanotoxin health-based exposure guidelines

蓝藻毒素 Cyanotoxins	组织或国家 Organization or countries	最大可接受浓度 Maximum acceptable concentration
肝毒素 Hepatotoxin		
微囊藻毒素 MC	世界卫生组织 WHO	1.0 $\mu\text{g/L}$
	澳大利亚 Australia	1.3 $\mu\text{g/L}^a$
	加拿大 Canada	1.5 $\mu\text{g/L}^b$
	新西兰 New Zealand	1.0 $\mu\text{g/L}$, 0.1 $\mu\text{g/L}^c$
	中国 China	1.0 $\mu\text{g/L}$
	美国俄勒冈州 Oregon, USA	1.0 $\mu\text{g/g}^d$
节球藻毒素 Nodularins	无指导值，因该毒素仅在微咸水中出现，虽然其存在应该被视为健康威胁 No guideline has been set as this toxin is found only in brackish waters, although its presence should be regarded as a health risk	

蓝藻毒素 Cyanotoxins	组织或国家 Organization or countries	最大可接受浓度 Maximum acceptable concentration
拟柱胞藻毒素 Cylindrospermopsin	无官方指导值；基于可能的遗传毒性，建议指导值 1.0 $\mu\text{g/L}$ No official guidelines ; suggested guideline of 1.0 $\mu\text{g/L}$ based on suspected genotoxicity	
神经毒素 Neurotoxins		
类毒素 Anatoxins	无官方指导值，类毒素-a 的建议指导值 3 $\mu\text{g/L}$ No official guidelines , but anatoxin-a has a suggested guideline value of 3 $\mu\text{g/L}$	
石房蛤毒素 Saxitoxins	无官方指导值，但是根据贝毒性，澳大利亚正在考虑采用 3 μg 石房蛤毒素/L 的指导值，这一毒素水平大约等同于细胞密度 $>20\,000$ 个/mL No official guidelines , but Australia is considering a 3 μg saxitoxin-equivalent/L be used based upon data from shellfish toxicity ; this toxin level could be associated with cell counts of above 20 000 cells/mL	

^a总的（细胞外+细胞内）MC-LReq，即根据毒性大小，将 MC 的其他异构体换算成 MC-LReq，然后合计 As total (free plus cell-bound) MC-LR toxicity equivalents, i.e., variants are converted to equivalent MC-LR toxicity and summed

^b总 MC-LR（细胞外+细胞内） Total MC-LR (free plus cell-bound)

^c包括一个促肿瘤因子 Including a tumour-promotion factor

^d藻类健康食品 Algae health food products

引自 Svreck and Smith 2004，中国的指导值来自国家环境保护总局 2002 Cited from Svreck and Smith 2004, with guideline value of China from State Environmental Protection Administration of China 2002

五、结 语

20 世纪中叶以来，人口快速增长导致的自然资源过度开发、土地利用方式的巨大变化，强烈地改变着自然界的 N、P 循环——利用化石能源直接将空气中的 N₂ 大量转化为氮肥用于农业生产，几乎达到与地球上生物固氮总量相当的水平；不断开采磷矿，制成磷肥用于增加粮食产量。

由于人工固氮产生的氮肥及开采出的磷矿制成的磷肥集中使用在陆地生态系统，再加上含磷洗衣粉的大量使用，未经处理的富含 N、P 的生活污水的排放，N、P 大量进入内陆淡水湖泊和河流；而与海洋相比，湖泊和河流中的水量十分有限，因此容纳和净化能力也十分有限，这就是为何人类的饮水安全正面临空前巨大的威胁，而且这种局面可能会进一步恶化。

湖泊的富营养化交织在自然过程和人为过程之中。湖泊沉积物是 C、N 和 P 的重要储存库，也是湖泊环境信息的重要载体。数千年以来，伴随着人类定居、开荒、森林砍伐和耕作方式的改变，导致水体营养水平不断上升，湖泊沉积物中 C、N 和 P 水平大幅上升。水体富营养化最常见的结果就是导致由于藻类大量繁殖形成的水华现象。淡水藻类的大部分门类都有形成有害水华的种类，但是蓝藻

水华的发生范围最广。

蓝藻水华主要出现在淡水水体，如湖泊、河流和水库等。由于蓝藻在水体表面大量堆积，不仅影响水体景观，而且如果这样的水体被用作饮用水源，会给自来水处理及水源的安全带来危害，因为蓝藻能产生各种各样的天然毒素，其中以肝毒性的微囊藻毒素危害最大，受到的关注最多。世界卫生组织制定了饮用水中 MC-LR 的最大可接受浓度 ($1.0 \mu\text{g/L}$)，澳大利亚、新西兰、加拿大、中国等也制定了饮用水中的 MC-LR 标准，等同或略高于 WHO 的指导值。

第三章 蓝藻水华与 N/P 比学说

从第二章可知，人类活动的增加是导致水体富营养化的最重要的原因，而根据经验，富营养水体中常常出现蓝藻水华。因此，在决定蓝藻水华形成的诸多环境因子中，氮和磷受到的关注最多。蓝藻可从大气中直接固定氮来缓解系统的氮限制，因此大气可以同时为水体提供碳和氮，而磷没有类似的大气储存库，所以磷必须来源于外部输入或内部循环。磷酸盐 (PO_4^{3-}) 可与铁离子 (Fe^{3+})、铝离子 (Al^{3+}) 和钙离子 (Ca^{2+}) 生成固体化合物而沉降到湖泊底部，使磷酸盐固定在沉积物中；氮不能生成不溶性化学沉淀，没有类似于磷酸盐吸附到铁上而固定在沉积物中的途径 (Laws 2000)。

一、影响蓝藻生长的因子及形成水华的蓝藻

影响蓝藻生长及水华暴发的环境因子主要有：氮和磷、有机质、铁和微量元素、电导和盐度、扰动、水滞留时间、水的垂直分层和稳定性，还有与微生物、竞争者和消费者的相互作用、物种的人为引入或移去和气候变化等 (Paerl et al. 2001)。控制蓝藻生长和发展有关的环境因子如表 3-1 所示。

表 3-1 影响蓝藻生长和水华形成的环境因子

Table 3-1 Environmental factors influencing cyanobacterial growth and bloom formation

因素 Factor	影响和蓝藻响应 Impacts and cyanobacterial responses
物理的 Physical	
温度 Temperature	温度大于 15℃有利于蓝藻生长，许多种类的适宜温度大于 20℃
光照 Light	许多形成水华的种属喜好或耐强光，而其他种类适应遮荫 (shade-adapted)
扰动和混合 Turbulence and mixing	许多形成水华的种属在一定空间尺度上喜好低扰动以及较弱的混合条件
水滞留时间 Water residence time	所有种属都喜好长的滞留时间
化学的 Chemical	
主要营养盐 (氮和磷) Major nutrients (N and P)	氮和磷的富集有利于非固氮种类的生长，低 N/P 比 (及高浓度磷的富集) 有利于固氮蓝藻的生长
微量营养元素 (铁、金属) Micronutrients (Fe, metals)	Fe 用于光合作用、 NO_3^- 利用及固氮，有周期性 Fe 限制的证据。也需要其他金属 (如 Cu、Mo、Mn、Zn、Co)，但不会成为限制因子
溶解无机碳 (DIC) Dissolved inorganic C (DIC)	DIC 可限制浮游植物生长，但是蓝藻可以克服这一问题；DIC 限制和高 pH 反而可能使形成水华的蓝藻更具有竞争优势

因素 Factor	影响和蓝藻响应 Impacts and cyanobacterial responses
溶解有机碳 (DOC) Dissolved organic C (DOC)	许多形成水华的蓝藻能利用 DOC，水华常出现在富含 DOC 的水体
盐度 Salinity	本质上并不限制蓝藻，但是一些形成水华的种属（如鱼腥藻 <i>Anabaena</i> 、微囊藻 <i>Microcystis</i> ）无法在咸水中生存，而其他属（如节球藻 <i>Nodularia</i> ）耐盐
生物的 Biological	
牧食 Grazing	属选择性因子，有利于不可食（inedible）的大型丝状、群体及对浮游动物有毒的蓝藻种属
微生物作用 Microbial interactions	蓝藻-细菌相互作用可能促进蓝藻生长和水华形成/持续；这种相互作用可能是化学介导（如“毒素”的功能）；一些蓝藻-原生动物相互作用也可能是互惠的；有证据显示存在病毒和细菌引起的对蓝藻的拮抗作用（如溶菌作用）。但是，这些并不是控制水华发生的常见机制。存在蓝藻-微生物对营养盐的竞争，这可能是一种竞争机制
与较高等动植物的共生 Symbioses with higher plants and animals	蓝藻附生/体外寄生或内共生于其他藻类、蕨类植物和维管植物。许多蓝藻是专性的，包括固氮蓝藻的种属

（引自 Paerl et al. 2001）（Cited from Paerl et al. 2001）

形成水华的蓝藻一般都是有伪空泡（gas-vacuolate）的种类，包括许多属，在形态上从小的丝状群体到肉眼可见的大型球状群体，有些种类可以固氮，有些则不固氮（表 3-2）。

表 3-2 形成水华的蓝藻
Table 3-2 Bloom-forming cyanobacteria

属 Genus	固氮 N ₂ -fixer	科 Family	目 Order
丝状 Filamentous			
鱼腥藻 <i>Anabaena</i>	+	念珠藻科 Nostocaceae	念珠藻目 Nostocales
项圈藻 <i>Anabaenopsis</i>	+	念珠藻科 Nostocaceae	
束丝藻 <i>Aphanizomenon</i>	+	念珠藻科 Nostocaceae	
节球藻 <i>Nodularia</i>	+	念珠藻科 Nostocaceae	
拟柱胞藻 <i>Cylindrospermopsis</i>	+	念珠藻科 Nostocaceae	
胶刺藻 <i>Gloeotrichia</i>	+	胶须藻科 Rivulariaceae	
颤藻 <i>Oscillatoria</i>	?	颤藻科 Oscillatoriaceae	颤藻目 Oscillatoriales
螺旋藻 <i>Spirulina</i>	—	颤藻科 Oscillatoriaceae	
非丝状 Non-filamentous			
微囊藻 <i>Microcystis</i>	—	色球藻科 Chroococcaceae	色球藻目 Chroococcales
束球藻 <i>Gomphosphaeria</i>	—		
腔球藻 <i>Coelosphaerium</i>	—		

（引自 Oliver and Ganf 2000）（Cited from Oliver and Ganf 2000）

二、蓝藻的固氮作用

蓝藻是唯一可以固定分子态氮 (N_2 ，是一种化学性质相对惰性的气体) 的藻类，因此在氮的生物固定的基础过程中扮演着重要的角色。许多自由生活的蓝藻以及与其他植物或动物共生的蓝藻对水生和陆地环境中的氮的肥力 (nitrogen fertility) 有着重要的贡献，特别是在热带地区 (Fay 1983)。Dugdale 等 (1959) 首先发现鱼腥藻 (*Anabaena*) 可固定溶解在湖水中的分子态氮。固氮作用限于一些细菌和蓝藻 [特别是念珠藻目 (Nostocales)]，而念珠藻目的固氮作用明显限于异型胞 (Reynolds 1984)。

固氮反应需要消耗高能化合物，同时需要强的生物还原底物，由于固氮酶和一些为它提供还原底物的蛋白质对氧敏感，所以许多酶都是厌氧的。在某些情况下，自生的固氮菌采取机械或生化的屏障将氧气与生物固氮反应隔离。在另一些情况下，固氮系统被隔离到一个特定的结构中，如一些丝状蓝藻形成的异型胞，这种特化的细胞通过减少氧对固氮酶 (nitrogenase) 的毒性允许固氮在有氧环境中进行 (Buchanan et al. 2000)；也有报道指出，一些无异型胞的蓝藻仅在厌氧条件下或晚上 (无光合作用产生氧) 进行固氮作用 (Fay 1983)。但是许多常见的蓝藻属 (如微囊藻 *Microcystis* 和束球藻 *Gomphosphaeria*) 未发现有固氮作用 (Reynolds 1984)。

为了在有氧环境下固氮，一些蓝藻 (如 *Nostoc cordubensis*) 通过形成厚的胶质 (mucilage) 包裹异型胞阻止氧扩散进入细胞，同样，一个典型的异型胞通常具有很厚的细胞壁也能减少细胞内的氧水平 (Prosperi 1994, Graham and Wilcox 2000)。作为对固氮的一种适应，异型胞缺乏光系统 II 的表达 (photosystem II expression)，在异型胞内无法通过裂解水分子产生氧，因此缺乏固碳功能；异型胞在光镜下容易辨认，体积较大而且壁厚，淡绿色 (图 3-1) 或者近乎无色，这是因为其光系统 II 受到抑制以及相对缺乏贮藏颗粒 (storage granule) 的原因 (Graham and Wilcox 2000)。

有研究表明，当外源氮下降 (约低于 $300 \mu\text{g/L}$) 时，自然的鱼腥藻和束丝藻 (*Aphanizomenon*) 种群中异型胞/营养细胞 (vegetative cell) 之比增加 (Reynolds 1972, Horne and Goldman 1972)，因此，蓝藻的固氮作用是兼性的 (facultative)，通过固氮作用可以使蓝藻避免生长受到氮的限制，使固氮蓝藻在氮源受到限制的情况下具有竞争优势 (Reynolds 1984, Graham and Wilcox 2000)。在瑞典的 Erken 湖，固氮量为 $3 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{a})$ (Granhall and Lundgren 1971)；在美国的 Mize 湖，1969 年的固氮量约为 $7 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{a})$ ，但 1970 年要少得多 (Keirn and Brezonik 1971)。在一些情况下，蓝藻的固氮作用能贡献湖泊总氮输入的 50% (McCarthy 1980)。

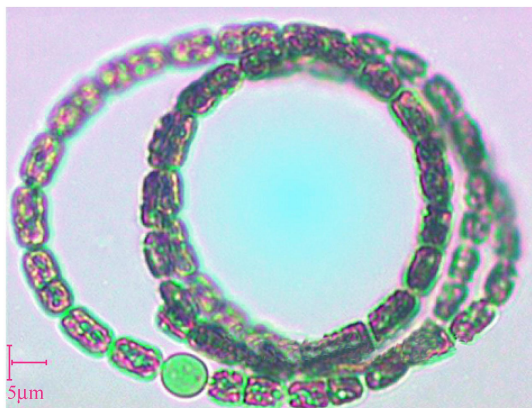


图 3-1 具有异型胞（淡绿色）的鱼腥藻（引自 Briand et al. 2003）

Fig. 3-1 *Anabaena* sp. with a heterocyst (light green color)

(Cited from Briand et al. 2003)

三、N/P 比学说

氮磷限制问题是水生态学家关注的重要问题之一。一般来说，磷常常是淡水生态系统中主要的限制因子（Schindler 1974），而氮则容易成为海洋生态系统中的限制因子（Ryther and Dunstan 1971），但是到底何种元素起到主要限制性作用，取决于外部输入到系统的 N/P 比及系统内部改变氮和磷有效性的生物地球化学过程。一般而言，氮固定作为海洋中外来氮源的重要性远不及湖泊，因为海洋中铁和钼的有效性很低（如海洋中铁的浓度比淡水中的低一个数量级），而这两种金属都是固氮必需的（Howarth 1988）。

早在 20 世纪三四十年代，英美学者（Pearsall 1932，Hutchinson 1944）就开始讨论 N/P 比在决定藻类水华发生中的重要性。在加拿大学者 Schindler (1977) 进行的全湖实验中，低 N/P 比 [通过施缺氮肥料 (N deficient fertilizer) 或施磷肥 (P fertilizer)] 有利于固氮 (N-fixing) 蓝藻的生长。Flett 等 (1980) 发现，固氮蓝藻易出现于 N/P 比（重量比）小于 10 的湖泊中，而在较大 N/P 比的湖泊中几乎不会出现。

Smith (1983) 通过收集世界范围的 17 个湖泊的资料，计算了生长季节表水层 (epilimnion) 中蓝藻生物量的平均比例以及 TN/TP 比，结果发现当 $TN/TP < 29$ (重量比) 时蓝藻倾向于占优势，而当 $TN/TP > 29$ (重量比) 时蓝藻倾向于稀少 (图 3-2)，从而提出了用于解释蓝藻水华发生的著名的 N/P 比学说。他认为，营养盐比例 (nutrient ratio) 是自然的浮游植物群落种类组成的一个重要的决定性因素，该结果也暗示与其他藻类相比，蓝藻一般是很好的氮竞争者，

而对磷的竞争能力较差。

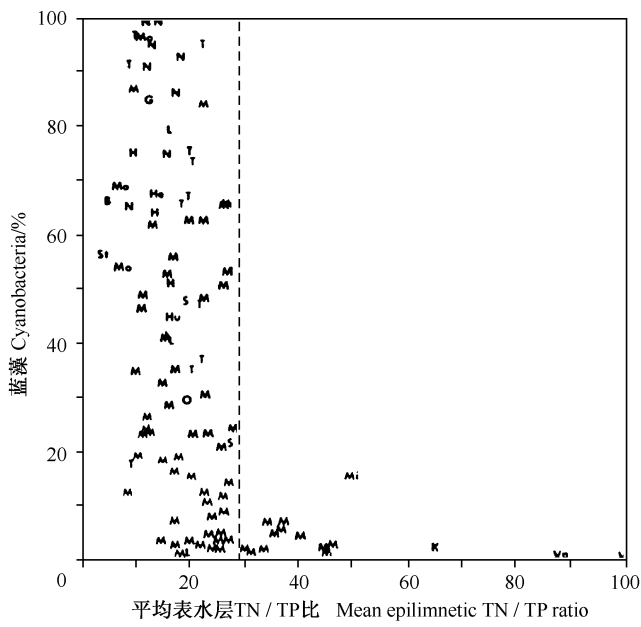


图 3-2 世界范围内 17 个湖泊中生长季节蓝藻生物量（体积）平均比例与表水层 TN/TP 比之间的关系（引自 Smith 1983）

这些湖泊是：S，Sammammish 湖；L，Loch Leven 湖；Mo，Moses 湖；N，Trumen 湖；H，Hjälaren 湖；V，Vättern 湖；Vn，Vänern 湖；M，Mälaren 湖（11 个湾）；Hu，Huron 湖；St，Stone 湖；B，Bysjön 湖；He，Heart 湖；Mi，Michigan 湖；G，George 湖；K，Kinneret 湖。每个符号表示一个生长季节的数据。TN/TP=29 的分界线如虚线所示

Fig. 3-2 Relation between the growing season meaning proportion of blue-green algae by volume and epilimnetic total nitrogen (TN) to total phosphorus (TP) ratios in 17 lakes worldwide (Cited from Smith 1983)

The lakes are: S, Sammammish; L, Loch Leven; Mo, Moses; N, Trumen; H, Hjälaren; V, Vättern; Vn, Vänern; M, Mälaren (11 bays); Hu, Huron; St, Stone; B, Bysjön; He, Heart; Mi, Michigan; G, George; and K, Kinneret. Each symbol represents data from one growing season.

Boundary for TN/TP=29 is shown by the dashed line

另一方面，Smith（1983）指出，N/P 比学说也不可能解释所有湖泊中的蓝藻的出现与否（从图 3-2 也可以看出，许多湖泊的 TN/TP<29，但是非蓝藻却占优势），生态系统中其他因素（如鱼类）也能改变浮游植物对营养盐的响应。

Smith（1983）认为，N/P 比学说具有重要的实践意义，因为在许多湖泊中可以通过污水分流（sewage diversion）、移去污水中的磷或者湖泊自身的营养盐沉淀来改变 N/P 比。譬如，一些湖泊的恢复技术常常导致表水层 TN/TP 比的增加，废水深度处理（advanced waste water treatment）经常移去氮，但是如果因此导致下游湖泊 N/P 比降低的话，在一些情况下反而达不到预期目标。

当藻类恒定地生活在最适光照、最适温度及各种营养供给充足的实验条件下时，藻类组织中的 C 占无灰干重的 51% ~ 56%，N 占无灰干重的 4% ~ 9%，平均 C : N : P 原子比例大致等于 106 : 16 : 1（即重量比约为 42 : 7 : 1），这即是所谓的 Redfield 比例，这似乎也是藻类细胞最终需要的元素比例（Ketchum and Redfield 1949, Redfield 1958, Reynolds 1984）。很显然，Smith（1983）提出的 $TN/TP=29$ 这样一个界限，与理想实验条件下培养的藻类组织中的 N/P 比相差甚远。

最近，Håkanson 等（2007）通过分析世界各地 86 个水体（包括海水和淡水）TN/TP 比与生长季节中蓝藻生物量（中值）之间的回归关系发现，当 $TN/TP < 40$ 时，蓝藻生物量（CB，经 $CB^{0.25}$ 转换）与 N/P 比呈负相关关系（图 3-3），与 Smith（1983）的结果相似。

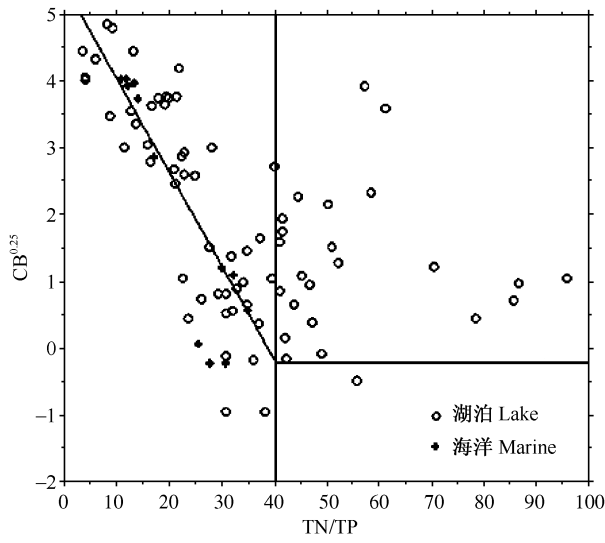


图 3-3 蓝藻生物量（CB）（转换成 $CB^{0.25}$ ，CB 的单位为 mg WW/L）和 TN/TP 比之间的关系，数据为 86 个系统中生长季节的中值（修改自 Håkanson et al. 2007）

Fig. 3-3 Relation between cyanobacterial biomass (CB) (transformed into $CB^{0.25}$; CB in mg WW/L) and TN/TP using median values for the growing season from 86 systems (Modified from Håkanson et al. 2007)

四、武汉东湖的富营养化与蓝藻水华

1. 蓝藻水华的兴衰

武汉东湖为长江中游的中型浅水湖泊（面积为 27.9 km^2 ，平均水深 2.2 m）。

藻类群落结构从 20 世纪 50~70 年代呈现出显著的变化：就个体数量而言，1956~1957 年，甲藻第一，硅藻第二，这两个门占藻类总密度的 60%~70%；而蓝藻和绿藻的比例较小；60 年代以后，蓝藻和绿藻的密度增加，占到整个藻类的 50% 以上（饶钦止和章宗涉 1980）。在 1979 年前，虽然计数了水柱中的浮游植物细胞或群体数，但没有测算生物量。

从 20 世纪 70 年代一直到 1984 年，每年夏天湖泊表面都分布着极为难看且难闻的蓝藻水华（图 3-4）。从 1985 年起，水华第一次没有大面积暴发（以后的 2~3 年仅在局部区域还有少量水华），此后水华再也没有出现。1979~2000 年，浮游植物（湖中心 II 站）总生物量与蓝藻生物量均明显下降，绿藻类没有明显变化趋势，而个体较小的隐藻类则呈明显上升趋势（图 3-5）。1985 年以前，微囊藻群体、丝状束丝藻和颤藻在浮游植物中占优势，之后小环藻（中心纲硅藻）和隐藻占优势；蓝藻主要由颤藻和平裂藻组成，但不形成表面水华（Shei et al. 1993）。



图 3-4 东湖蓝藻水华（立川贤一博士摄于 1981 年 10 月 9 日）

Fig. 3-4 Cyanobacterial blooms in Lake Donghu on October 9, 1981 (Photo by Dr. K. Tatsukawa)

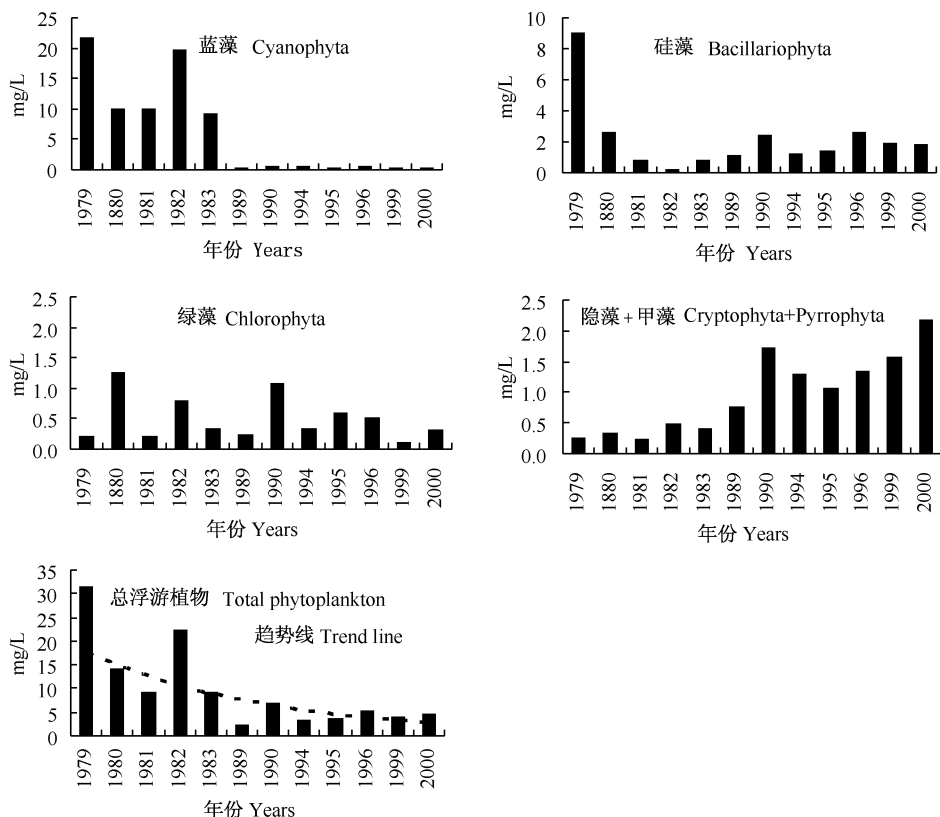


图 3-5 东湖（湖中心 II 站）不同类群浮游植物生物量的长期变化（1979~2000）

（引自唐汇娟 2002）

Fig. 3-5 Long-term changes of the biomass of various phytoplankton in Lake Donghu (the mid-lake Station II) (Cited from Tang 2002)

2. 水柱和沉积物中磷的长期变化

总磷（TP）含量在 20 世纪 50 年代较低，70 年代中期有一个快速增加过程，80 年代中期 TP 含量最高，之后迅速下降（图 3-6 和图 3-7）。很显然，蓝藻水华暴发期间，湖水中 TP 和 $\text{PO}_4\text{-P}$ 含量均很高，而水华消失后，TP 和 $\text{PO}_4\text{-P}$ 含量均显著降低。东湖湖水中 TP 含量在 50~80 年代中期不断上升可以归结为沿湖生活污水的大量排放（张水元等 1984）（可能还有草鱼过度放养导致的沉水植物的大量衰退），然而为何任 80 年代中期以后明显下降？

1979~1980 年，东湖 TP 年输入为 88 t，其中 77% 滞留在湖中（张水元等 1984），而 1997~1998 年，TP 年输入为 90 t，其中 80% 滞留在湖中，东湖磷的输入主要来自生活污水（Tang and Xie 2000）。虽然关于东湖营养盐收支的数据

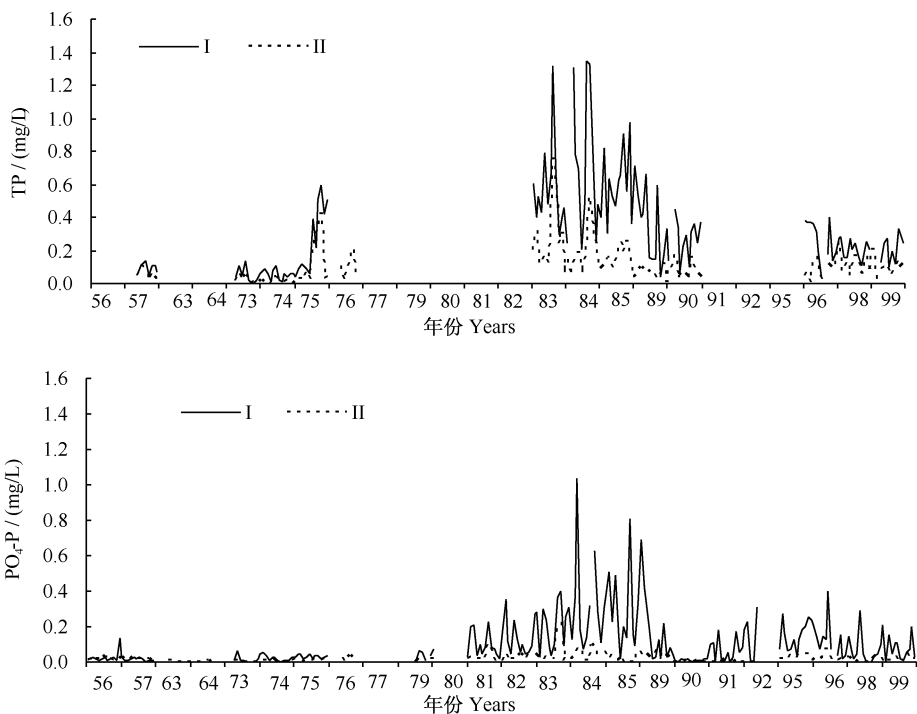


图 3-6 1956~1999 年东湖 I 站和 II 站水柱中 TP 和 PO₄-P 浓度的季节变化
(引自 Xie and Xie 2002)

Fig. 3-6 Seasonal changes of TP and PO₄-P concentrations in the water column at Stations I and II of Lake Donghu during 1956~1999 (Cited from Xie and Xie 2002)

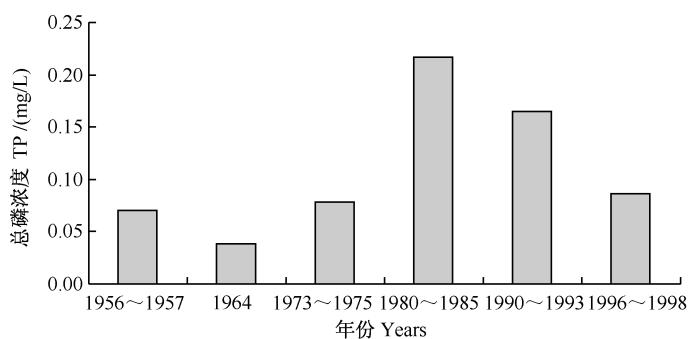


图 3-7 东湖湖水 (湖中心 II 站) 中总磷年平均含量的长期变化
(引自谢丽强等 2001)

Fig. 3-7 Long-term changes of mean TP concentration in the water column of Lake Donghu (the mid-lake Station II) (Cited from Xie et al. 2001)

十分有限，但是很明显，20 世纪 80 年代中期以后湖水中 TP 含量的明显下降很难归结于 TP 输入的变化，因为 1997~1998 年 TP 的输入量与滞留率均有一定程度的上升。20 世纪 50~90 年代，东湖表层沉积物中的 TP 含量是一个不断上升的趋势，表明表层沉积物中磷的沉积速率在不断增加（图 3-8）。

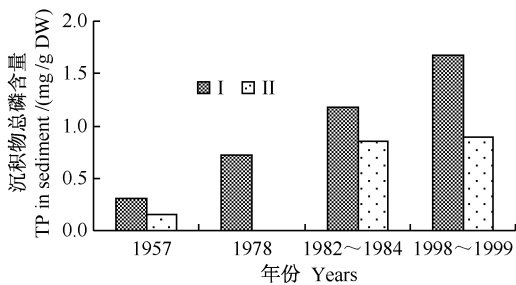


图 3-8 东湖 1957~1999 年 I 站和 II 站表层（0~10 cm）沉积物中 TP 浓度的变化（引自谢丽强等 2001）

Fig. 3-8 TP variations in the surface sediments at Stations I and II of Lake Donghu during 1957 and 1999 (Cited from Xie et al. 2001)

很显然，20 世纪 80 年代中期以来在外源磷负荷并未发生显著变化的情况下，水柱中磷含量出现了显著下降，而这一现象与蓝藻水华的消失及藻类生物量的大幅下降同步：东湖湖心（II 站）藻类总生物量的平均值在 1979~1983 年高达 17.25 mg/L（蓝藻占 78.3%），而在 1989~1996 年，降低到 4.28 mg/L（蓝藻仅占 12.6%）（Xie and Xie 2002）。这可能表明这样一种现象，即外源氮、磷负荷的增加导致了蓝藻水华的出现和大暴发，而蓝藻水华反过来又促进了磷内源负荷的增加。这样，由于东湖通过非经典生物操纵（鲢、鳙的放养）清除了蓝藻水华（而非通过改变外源负荷或清淤）而出现了水柱中磷含量的大幅下降，从而发现了蓝藻水华暴发可显著地促进浅水富营养湖泊沉积物中磷释放的长期生态学证据。

Xie 和 Xie（2002）通过对武汉东湖进行的磷和浮游植物的长期（1950~1990 年）生态学资料的分析，首次报道了富营养型浅水湖泊湖水中的磷的内源负荷与藻类水华消长密切相关的现象。

五、低 N/P 比是蓝藻水华发生的原因还是结果？

蓝藻水华的暴发被认为是湖泊富营养化的重要表征，因此蓝藻水华的暴发机制在过去的半个世纪一直是淡水生态学研究热点（Paerl et al. 2001）。但是，从 20 世纪的研究报道中，从未见到过有关藻类水华对沉积物-水界面营养盐交换影响的实验研究（谢平 2005）。Xie 等（2003a）于 2000 年夏季在武汉东湖进行

了 N、P 添加对蓝藻水华暴发影响的围隔实验，观察到沉积物中 N、P 对蓝藻水华的不同响应，即蓝藻水华暴发促进了沉积物磷的大量释放。

1. 添加 N、P 的围隔实验

在 2000 年夏季的实验中，一共设置了 8 个由不透水的聚丙烯织布构成的封底围隔，均注入围隔旁边的东湖湖水（湖水为超富营养化水平），其中在 6 个围隔（E1~E6）中添加了约 5 cm 厚的底泥（采自围隔边），另 2 个围隔（E7、E8）中未加底泥，并在 E1 和 E2 中加入磷、E3 和 E4 中加入氮，而 E5~E8 中未添加任何营养盐。实验设计如图 3-9 所示。

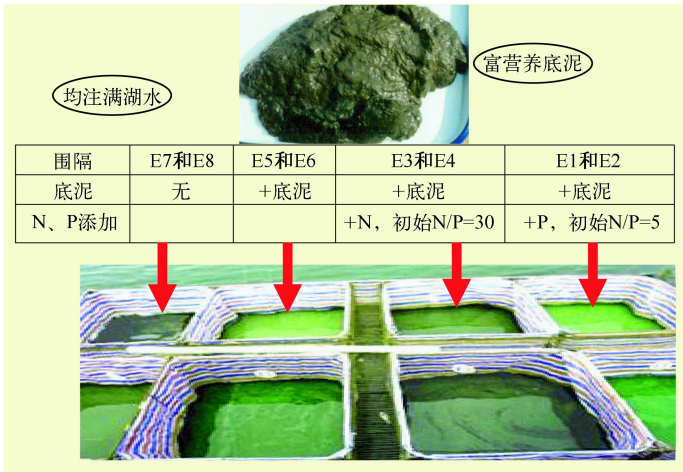


图 3-9 东湖 2000 年围隔实验设计

Fig. 3-9 Design of the enclosure experiment in Lake Donghu in 2000

大约从 8 月中旬开始，在各围隔中微囊藻生物量均大幅增加（图 3-10）并开始出现蓝藻水华。在有底泥的围隔（E1~E6）中，蓝藻水华的出现与水柱中 TP 和 $\text{PO}_4\text{-P}$ 的上升同步，而在没有底泥的 E7 和 E8 中，尽管也有蓝藻水华出现，水柱中 TP 和 $\text{PO}_4\text{-P}$ 含量均相当稳定（图 3-11 和图 3-12）。除加氮的 E3 和 E4 中 TN 含量逐步下降外，其他围隔中的 TN 含量却保持相对稳定（图 3-13），而所有围隔中的硝态氮含量均有显著下降（Xie et al. 2003a）。同时，随着水柱中蓝藻水华的出现，所有围隔中的 pH 均有明显的上升趋势（图 3-14），而溶解氧（DO）却没有明显的变化规律（图 3-15）。

本实验的初衷是想探讨添加 N、P（改变 N/P 比）对蓝藻水华发生的影响，以检验 Smith（1983）提出的有关蓝藻水华暴发的 N/P 比学说的适用性。实验结果表明：

1) $\text{N/P} < 29$ 并非蓝藻水华发生的充分必要条件。譬如，8 月 12 日，E3 和

E4 中的 N/P 分别高达 48.2 和 45.2 (图 3-16), 微囊藻生物量分别已达 20.67 mg/L 和 5.14 mg/L, 分别占浮游植物总生物量的 82.9% 和 79.6%。

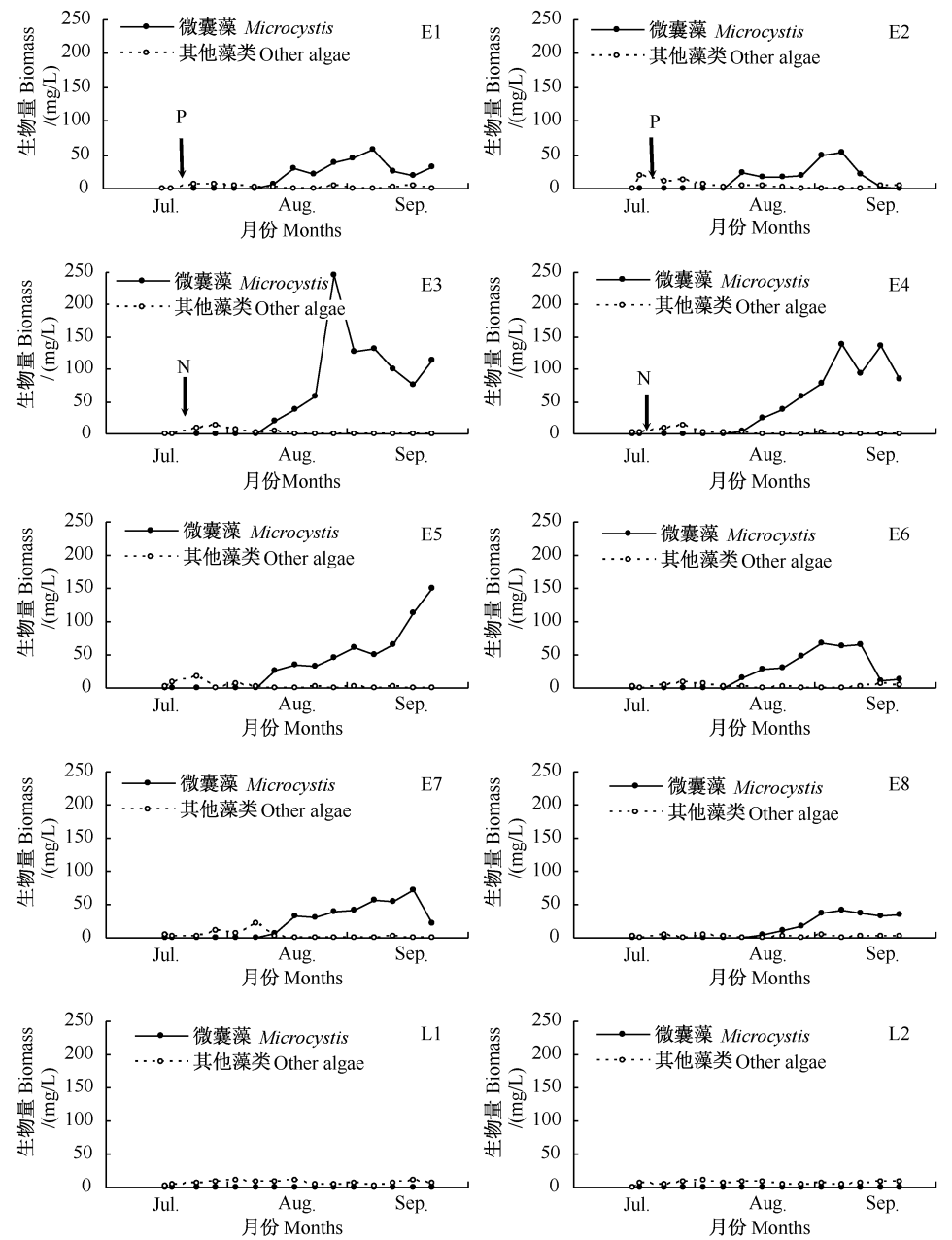


图 3-10 东湖围隔和湖水中浮游植物生物量（湿重）的变化（引自 Xie et al. 2003a）
 Fig. 3-10 Changes in phytoplankton biomass (wet weight) in the enclosures and the surrounding lake water of Lake Donghu (Cited from Xie et al. 2003a)

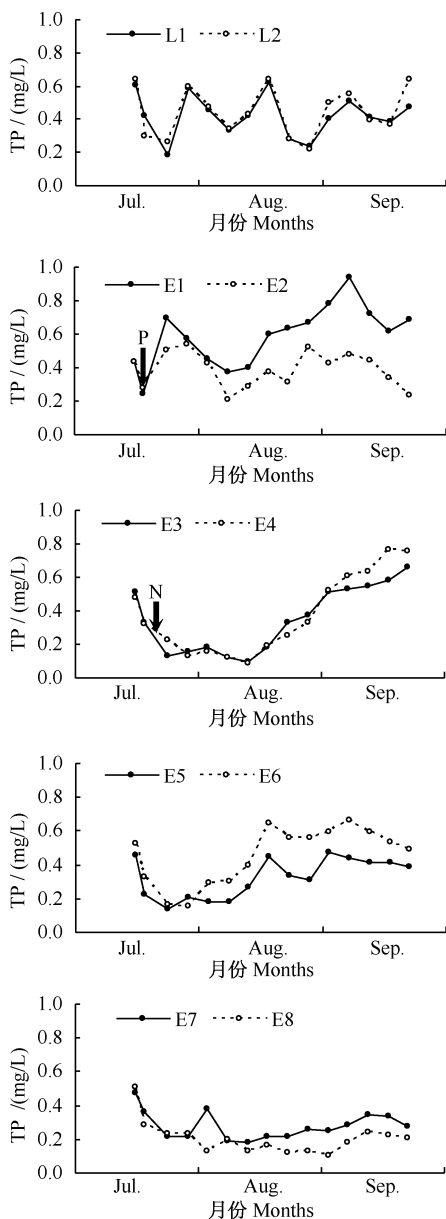


图 3-11 东湖围隔和湖水中 TP 浓度的变化
(引自 Xie et al. 2003a)

Fig. 3-11 Changes in TP concentration in the enclosures and the surrounding lake water of Lake Donghu (Cited from Xie et al. 2003a)

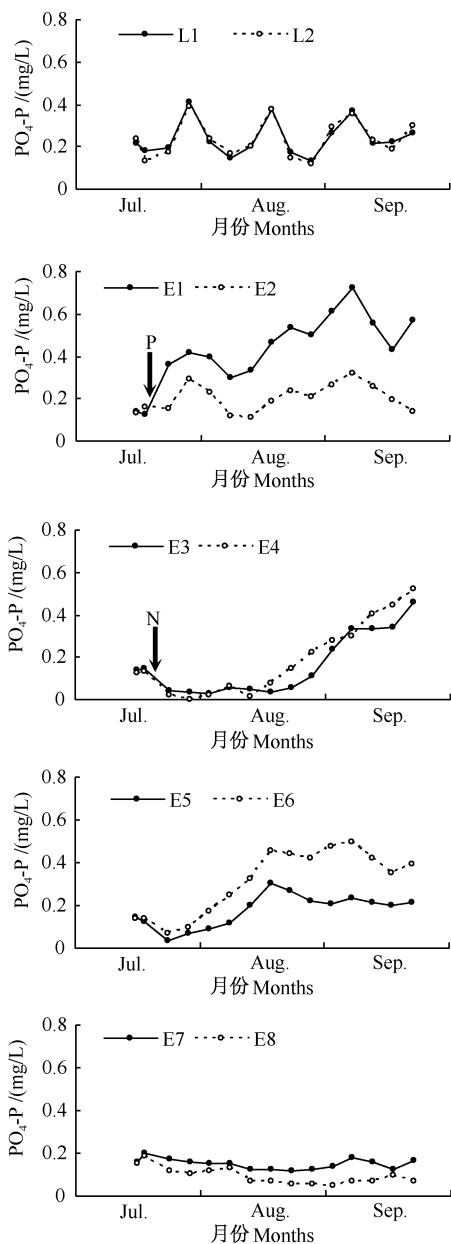


图 3-12 东湖围隔和湖水中 $PO_4\text{-P}$ 浓度的变化
(引自 Xie et al. 2003a)

Fig. 3-12 Changes in $PO_4\text{-P}$ concentration in the enclosures and the surrounding lake water of Lake Donghu (Cited from Xie et al. 2003a)

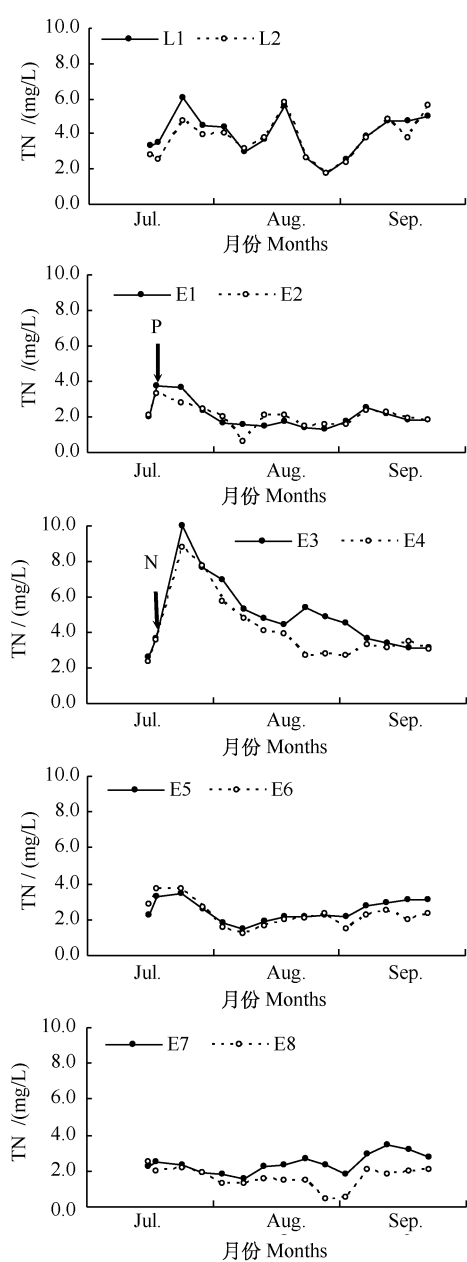


图 3-13 东湖围隔和湖水中 TN 浓度的变化 (引自 Xie et al. 2003a)

Fig. 3-13 Changes in TN concentration in the enclosures and the surrounding lake water of Lake Donghu (Cited from Xie et al. 2003a)

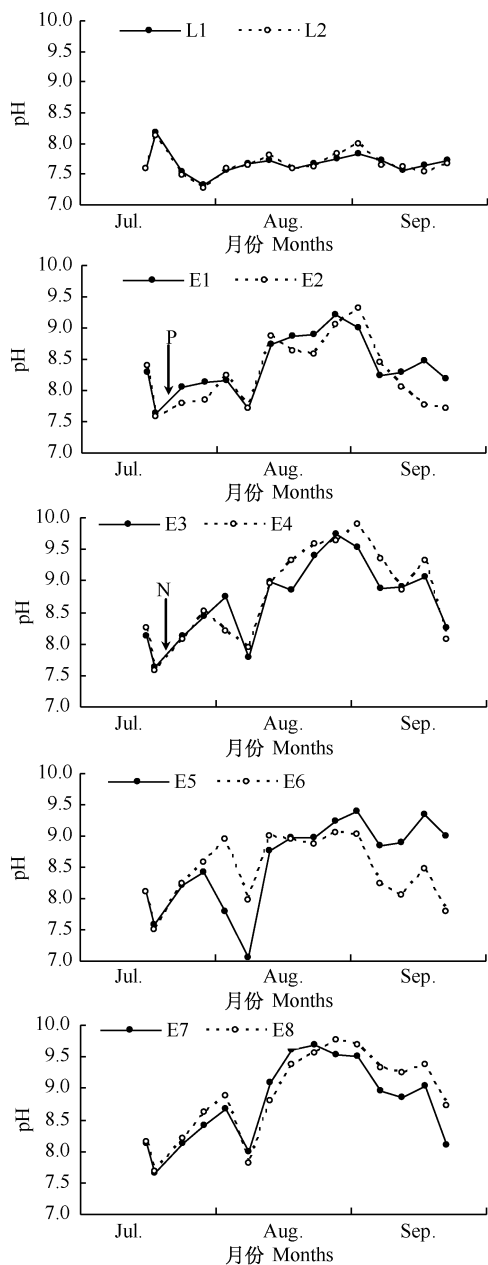


图 3-14 东湖围隔和湖水中 pH 的变化 (引自 Xie et al. 2003a)

Fig. 3-14 Changes in pH in the enclosures and the surrounding lake water of Lake Donghu (Cited from Xie et al. 2003a)

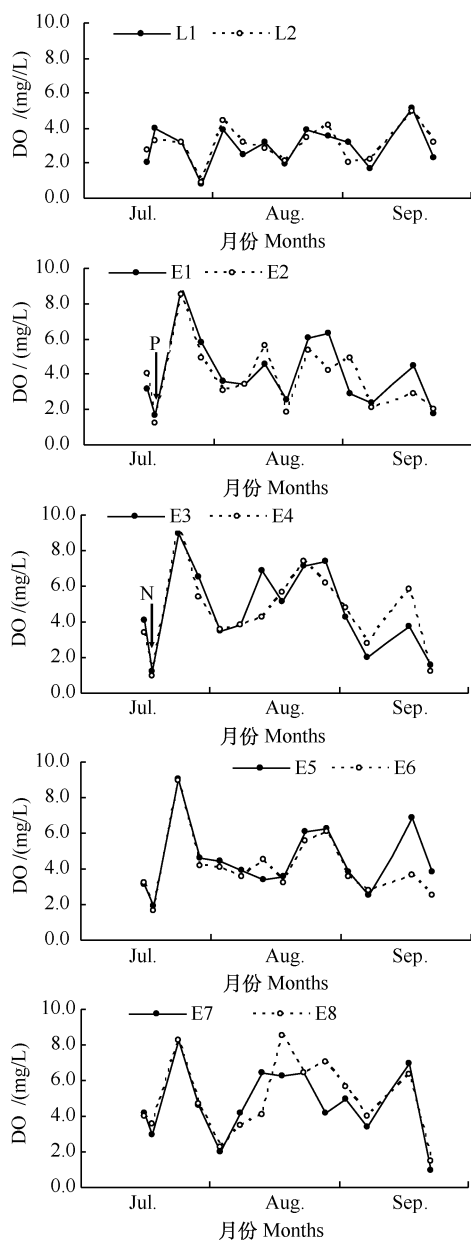


图 3-15 东湖围隔和湖水中溶氧 (DO) 的变化 (引自谢丽强博士未发表资料)
Fig. 3-15 Changes in dissolved oxygen (DO) in the enclosures and the surrounding lake water of Lake Donghu (Cited from unpublished data of Dr. Liqiang Xie)

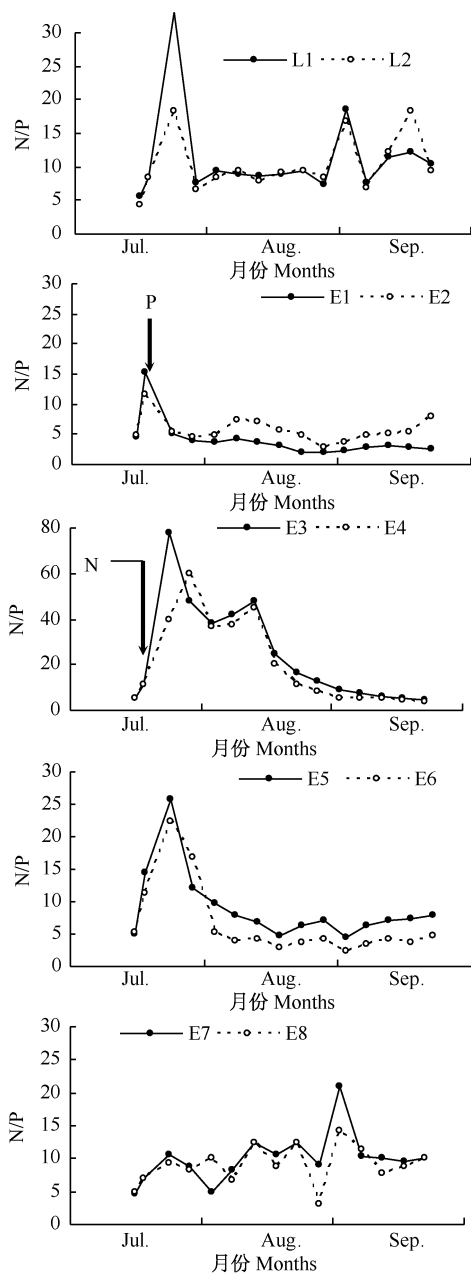


图 3-16 东湖围隔和湖水中 N/P 比的变化 (引自谢丽强博士未发表资料)
Fig. 3-16 Changes in N/P ratio in the enclosures and the surrounding lake water of Lake Donghu (Cited from unpublished data of Dr. Liqiang Xie)

2) 随着蓝藻生物量的增加, pH 大幅上升。譬如, E3 中的微囊藻生物量在 8 月 27 日达到 245.5 mg/L 的最大值 (占浮游植物总生物量的 100%), pH 达到 9.74 的最大值; E4 中的微囊藻生物量在 9 月 6 日达到 139.4 mg/L 的最大值 (占浮游植物总生物量的 100%), pH 达到 9.34 (最大值为 9 月 1 日的 9.9)。而湖水中的 pH 仅在 7 月 7 日达到 8.1 (L2) 和 8.2 (L1), 其余时间均在 8 以下, 湖水中藻类总生物量仅为 6.92 (L1) 和 6.72 (L2)。藻类总生物量与 pH 之间呈显著正相关 ($r=0.553$, $P<0.000\ 01$)

3) N/P 的降低主要是由于沉积物磷的大量释放所致。譬如, 与 8 月 12 日相比, 在实验结束时, E3 和 E4 中的 TN 下降到仅为原来的 64.8% 和 73.7%, 而 TP 分别上升了 6.6 倍和 8.3 倍。

4) 虽然围隔和湖水中大多数时候的 $N/P<29$, 但 N、P 的绝对浓度都很高。各围隔中虽然均出现大量蓝藻水华, 但是均为非固氮的微囊藻, 很难见到固氮蓝藻 (如鱼腥藻等)。

上述结果表明, 蓝藻水华的暴发诱导了底泥中磷 (而不是氮) 的大量释放, 可能通过藻类光合作用的增强导致 pH 升高。

2. 不同营养水平沉积物和上覆水的组合围隔实验

Xie 等 (2003b) 于 2001 年夏季在东湖进行了围隔实验, 一共设置了由不透水的聚丙烯织布构成的 8 个封底的围隔, 在 E1 和 E2、E5 和 E6 中注入富营养的

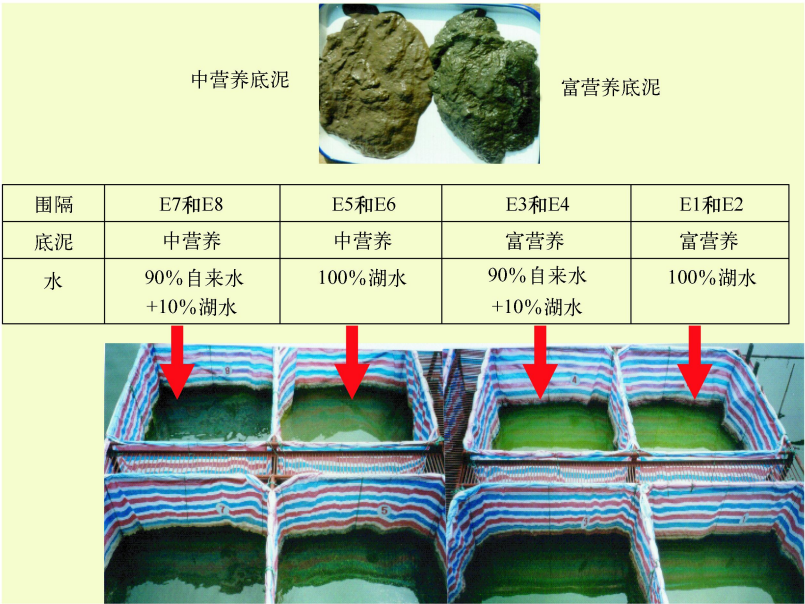


图 3-17 东湖 2001 年围隔实验设计

Fig. 3-17 Design of the enclosure experiment in Lake Donghu in 2001

湖水，而在 E3 和 E4、E7 和 E8 中注入混合水（10% 的湖水+90% 的自来水），再在 E1~E4 中加入营养水平较高的底泥（约 5 cm 厚），在 E5~E8 中加入营养水平较低的底泥（约 5 cm 厚）。实验设计如图 3-17 所示。当围隔的水柱中 N、P 水平高（E1~E4）或较高（E5 和 E6）时，无论初始的 N/P 比小于或大于 29，均发生了微囊藻水华；在水柱中 N 的水平较高而磷的浓度很低的围隔（E7 和 E8）始终没有出现蓝藻水华（图 3-18~图 3-21）。经过两个半月的实验，E1~E4 的沉积物中的总磷含量从 4.01 mg/g 下降到 2.30~2.61 mg/g，而 E5~E8 的沉积物中的总磷含量变化不大（初始含量为 0.77 mg/g，结束时为 0.75~0.83 mg/g）（表 3-3）。

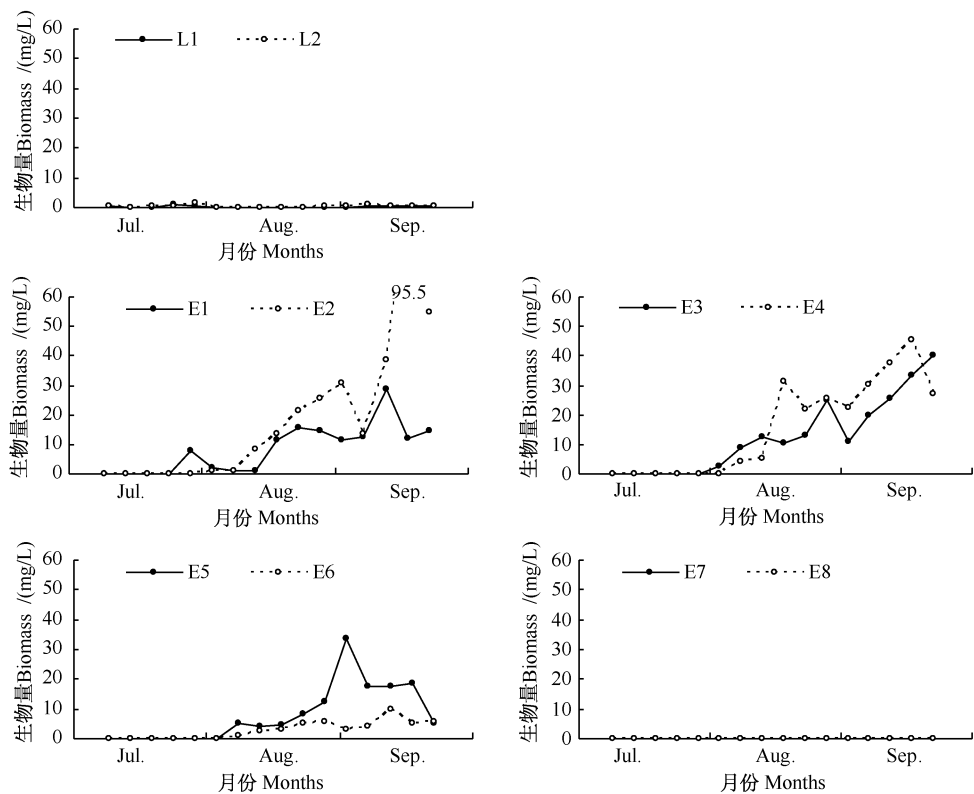


图 3-18 东湖围隔和湖水中微囊藻生物量（湿重）的变化（引自 Xie et al. 2003b）

Fig. 3-18 Changes in *Microcystis* biomass (wet weight) in the enclosures and the surrounding lake water of Lake Donghu (Cited from Xie et al. 2003b)

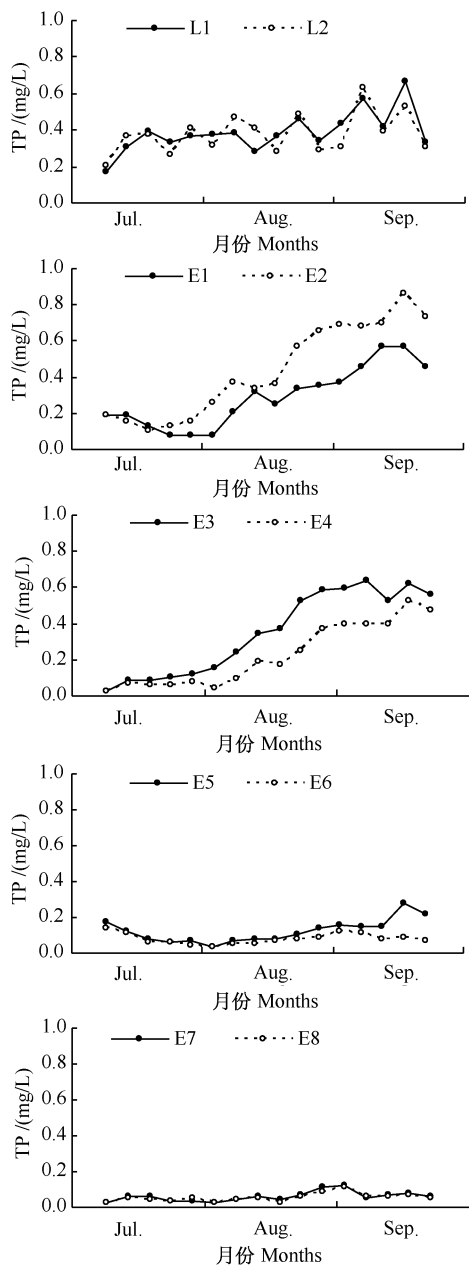


图 3-19 东湖围隔和湖水中 TP 浓度的变化
(引自 Xie et al. 2003b)

Fig. 3-19 Changes in TP concentration in the enclosures and the surrounding lake water of Lake Donghu (Cited from Xie et al. 2003b)

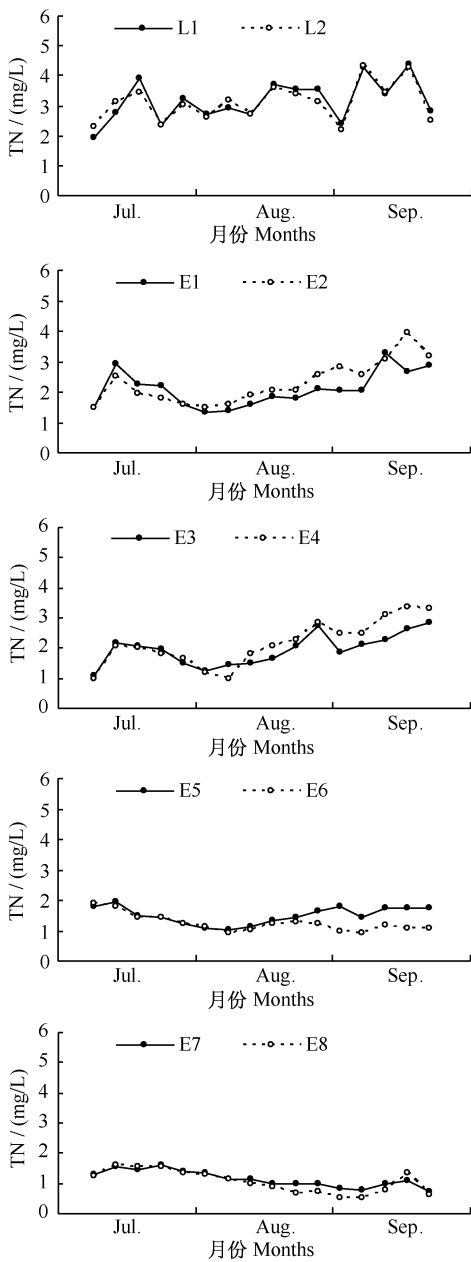


图 3-20 东湖围隔和湖水中 TN 浓度的变化
(引自 Xie et al. 2003b)

Fig. 3-20 Changes in TN concentration in the enclosures and the surrounding lake water of Lake Donghu (Cited from Xie et al. 2003b)

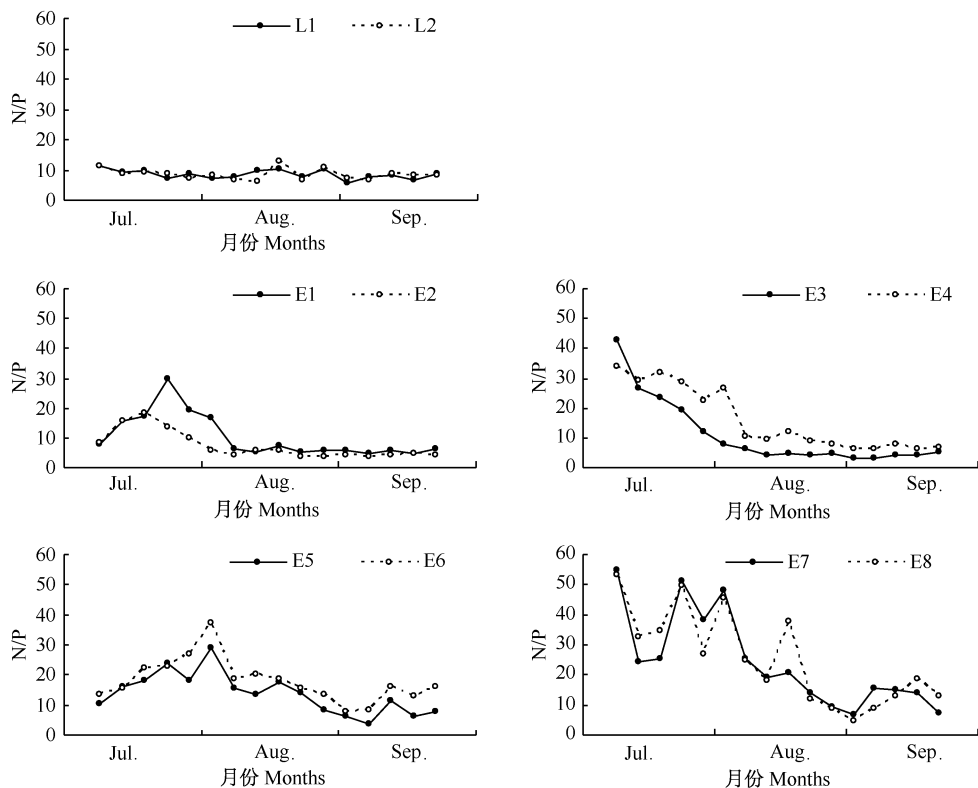


图 3-21 东湖围隔和湖水中 N/P 比的变化 (引自 Xie et al. 2003b)

Fig. 3-21 Changes in N/P ratio in the enclosures and the surrounding lake water of Lake Donghu (Cited from Xie et al. 2003b)

表 3-3 实验开始和结束时，各围隔沉积物中 TP、Fe-P 和 Al-P 含量 (mg/g DW) 的变化 (mean±s. e.)

Table 3-3 Changes in TP, Fe-P and Al-P contents (mg/g DW) (mean±s. e.) from the beginning to the end of the experiment in the enclosures

	围隔 Enclosures	总磷 TP	铁磷 Iron bound P	铝磷 Aluminum bound P
初始浓度 Initial content		4.01±0.017	2.35±0.279	0.12±0.017
结束时浓度 Final content	E1	2.61±0.279	1.41±0.056	0.07±0.023
	E2	2.26±0.212	1.30±0.150	0.06±0.014
	E3	2.35±0.228	1.41±0.230	0.08±0.019
	E4	2.30±0.282	1.04±0.207	0.06±0.031
初始浓度 Initial content		0.77±0.031	0.11±0.026	0.02±0.001
结束时浓度 Final content	E5	0.84±0.053	0.13±0.002	0.02±0.006
	E6	0.75±0.012	0.08±0.022	0.01±0.002
	E7	0.83±0.004	0.12±0.019	0.02±0.004
	E8	0.76±0.002	0.09±0.015	0.01±0.001

(引自 Xie et al. 2003b) (Cited from Xie et al. 2003b)

很显然，富含磷的沉积物释放大量的磷到水柱中，而这一过程被暴发的蓝藻水华大大促进（形象地说，蓝藻水华有选择性地从沉积物中泵吸磷），从而导致 N/P 比的降低。因此，N/P 比的降低不是蓝藻水华暴发的原因而是结果。值得注意的是，当在围隔中注入富含磷的湖水而沉积物中的磷含量较低时，即使水柱中有蓝藻水华的出现，沉积物的磷也没有明显的释放（因而水柱中的总磷含量保持相对稳定）。

本实验的结果表明：

- 1) 沉积物的 P 水平对 P 的释放十分重要，4 mg/g 时，释放显著；而 0.77 mg/g 时，无释放发生。
- 2) 富营养底泥中 P 的释放，主要是源于 Fe-P 的大幅下降（可能 OH⁻ 与 H₂PO₄⁻ 竞争吸附位点，导致沉积物中的 Fe-P 和 Al-P 发生解离）。
- 3) 中营养底泥中 Ca-P 可能是 P 的主要成分，而 Ca-P 在中性-碱性条件下不易解离。
- 4) 水柱中 N 为何变化不大？可能沉积物中 N 的释放更多地受氧化还原过程的控制，实验中即使靠近底泥（2 m 深）也未出现厌氧环境（DO 为 4.3~11 mg/L）。
- 5) 藻类总生物量与水体 pH 之间有显著的相关性（ $r=0.361$ ， $P<0.0001$ ），但是比 2000 年的围隔实验的相关性差，可能与 2001 年实验中有 4 个围隔中的沉积物 P 含量较低且藻类总生物量相对较低有关。也就是说，沉积物 P 含量越高，藻类生物量越大，对 pH 的影响越显著。

在 2001 年的围隔实验中，虽然未测沉积物中 Ca-P 的含量，但是通过对

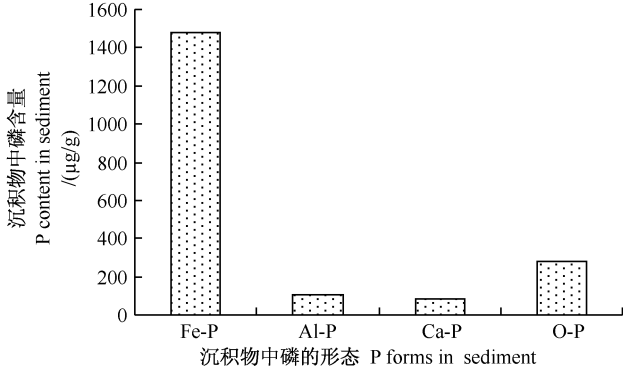


图 3-22 2000 年 4~8 月，东湖围隔实验附近湖区沉积物中各种形态磷的平均含量（修改自 Zhang et al. 2004）

Fig. 3-22 Mean content (during April and August of 2000) of various formed phosphorus in the sediment of Lake Donghu near the enclosure experiment (Modified from Zhang et al. 2004)

2000 年采集的邻近围隔实验区的沉积物各种形态磷的分析结果来看，Fe-P 占绝对优势（图 3-22），Fe-P/Ca-P 比高达 17.7（Zhang et al. 2004）。

在 2001 年的围隔实验中，随着 pH 的升高，Ca²⁺ 浓度呈现显著下降的趋势（虽然相关系数较小）（图 3-23），表明上覆水中沉淀的钙随 pH 的上升而有增加的趋势。因此可以推测，随着 pH 的升高，一方面沉积物铁、铝磷的解析使溶解性磷增加，另一方面钙磷的沉淀可能又将一部分磷带回沉积物。

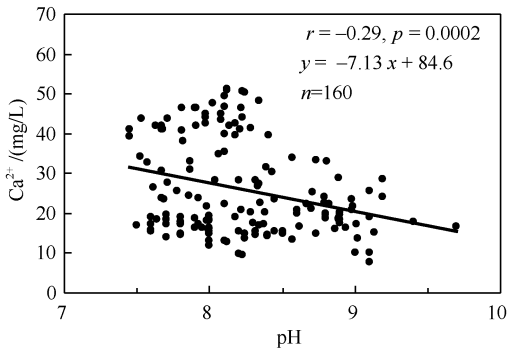


图 3-23 2001 年 7~9 月东湖围隔和湖水中 pH 和 Ca²⁺ 浓度之间的相关关系
(源自谢丽强博士未发表资料)

Fig. 3-23 Relationship between pH and Ca²⁺ concentration in the enclosures and the surrounding lake water of Lake Donghu during July-September of 2001
(from unpublished data of Dr. Liqiang Xie)

需要指出的是，在东湖的围隔实验（Xie et al. 2003a, b）中，没有测定氮反硝化（denitrification）量，但在浅水富营养型湖泊中，反硝化作用十分强烈，如通过 N、P 收支的计算，在丹麦的 6 个浅水湖泊中，反硝化量为 0~47 g N/(m² · a) [平均 26.5 g N/(m² · a)]，占 TN 负荷的 0~54%（平均 28.3%）（Andersen 1974）；在瑞士的 6 个湖泊中，反硝化量为 1~20 g N/(m² · a)，占 N 滞留量的 45%~81%（Vollenweider 1968）。

在关于蓝藻水华暴发的几种主要控制因子中，最流行但争议最大的可能是加拿大科学家 Smith（1983）在著名的学术刊物 *Science* 上提出的 N/P 比学说，即 N/P 比超过 29 将会减少藻类生物量中蓝藻的比例。三十年来，围绕这一学说的争议不断，有的支持（Takamura et al. 1992, Zohary et al. 1992, Aleya et al. 1994, Fujimoto et al. 1997），但有的反对，如有研究者已经意识到，即使观察到这种响应，也可能是由于磷含量上升的结果而不一定是由于 N/P 比的下降引起的（Trimbee and Prepas 1987, Sheffer et al. 1997）。Paerl 等（2001）认为，N/P 比理论不太适用于解释富营养水体中的蓝藻水华暴发机制，因为这样的水体氮、磷负荷很大，氮、磷的输入可能超过浮游植物的同化能力。但关于这一学说的正确与否一直缺乏令人信服的证据。Takamura 等（1992）报道，在日本的

霞浦湖的蓝藻水华暴发期间，湖水中的 TN/TP 比基本都小于 10，而蓝藻水华消失后却超过 20，他们认为这是由于氮的输入的变化所致。武汉东湖的长期生态学研究 (Xie and Xie 2002) 和实验湖沼学研究 (Xie et al. 2003a, b) 表明，在富营养湖泊中，蓝藻水华的暴发导致水体 pH 的上升，从而选择性地诱导沉积物中磷的大量释放，最终导致水体 N/P 比的显著降低，低 N/P 比不是蓝藻水华暴发的原因而是结果。

六、浅水湖泊营养水平对内源 P 负荷的波动影响

1. 丹麦浅水湖泊（温带）内源 P 负荷的波动机制

丹麦科学家 (Jeppesen et al. 1997, Sφndergaard et al. 1999, 2001) 研究了 265 个丹麦温带湖泊的湖水中总磷 (TP) 含量相对于冬季值的季节变化 (图 3-24)，他们分析的湖泊主要是富营养型 (一半湖泊的夏季平均 TP 含量为 0.15~0.58 mg P/L)、浅水型 (一半湖泊的平均水深为 1.2~3.2 m) 及相对较小型 (一半湖泊的面积为 17~137 hm²)；所研究的湖泊在过去的 10~15 年至少每年

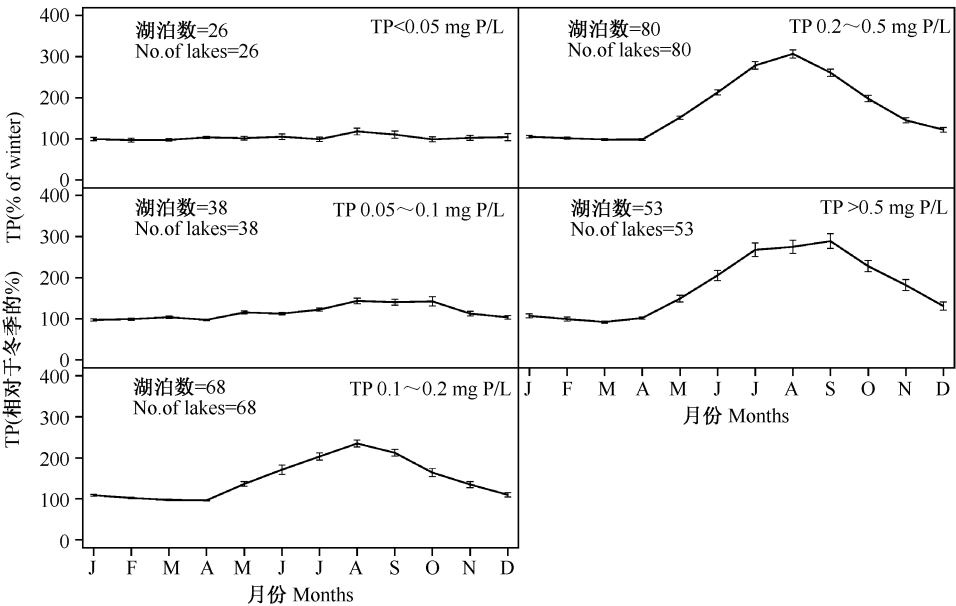


图 3-24 丹麦 265 个不同总磷水平湖泊中总磷浓度（相对于冬季 1~3 月值的百分数）的季节变化，根据夏季的平均总磷含量划分成若干种类型（引自 Sφndergaard et al. 2001）

Fig. 3-24 Seasonal variation in TP concentrations as percentage of winter values (1 Jan to 31 March) in 265 Danish lakes with different categories of mean summer TP (Cited from Sφndergaard et al. 2001)

采样 10 次，每个湖泊代表一个点，均为表层水样。他们发现磷含量的季节变化与湖泊的营养水平高度相关：当湖泊的总磷含量低于 0.05 mg/L 时，TP 的季节变动较低，夏季与冬季的差异不大，但是在较富营养的湖泊中（特别是当湖泊的总磷含量高于 0.1 mg/L 时），夏季的 TP 含量一般比冬季高出 2~3 倍。也就是说，在浅水的温带湖水中夏季总磷浓度升高的现象越是在富营养湖泊中越是明显，这虽然有时被归结为夏季来自污水的磷的输入的增加，但在大多数情况下则是沉积物内源负荷增加的结果（Søndergaard et al. 2001）。

Søndergaard 等（1999）对 16 个丹麦湖泊的沉积物中磷的滞留（P-retention）进行了为期 8 年的研究，将这些湖泊根据湖水中夏季的平均总磷浓度划分为三个类型。所研究的湖泊相对较小、浑浊、富营养化、水的滞留时间短。为了建立逐月的质量收支（monthly mass balance），对每个湖泊的主要入水口（main inlet）充分考虑污水排放的季节变化，每年采样 18~26 次，而对较次要的入水口，则根据它们对总负荷的相对贡献，采样次数要少一些。出水口（outlet）的样品夏季每月采集 2 次，冬季每月采集 1 次（因此每年 19 次）。所研究的湖泊营养盐负荷的历史各异，但大部分湖泊在近 10~15 年都进行了负荷的削减。他们的结果表明，沉积物中磷滞留的季节变化在不同营养水平湖泊中有很大差异：当湖水中的总磷含量 $< 0.1 \text{ mg P/L}$ 时，沉积物中磷的平均滞留率除 7~8 月外均为正值；当湖水中的总磷含量 $> 0.1 \text{ mg P/L}$ 时，磷的滞留率在 4~9 月均为负值，以 5 月和 7 月负值最大（高达外源负荷的 50%~65%），而在 6 月的负滞留率值一般较小（特别是在 $0.1 \sim 0.2 \text{ mg P/L}$ 的湖泊）（图 3-25）。他们认为，5 月份在大多数富营养湖泊中出现的很大的负滞留率值暗示着春天不断增加的生物活动的开始诱导着冬天滞留在沉积物中磷的释放。

Søndergaard 等（2001）综合各种文献列举了对沉积物滞留磷能力的季节变化及其与营养水平关系的几种可能解释，包括：①随着温度升高，有机物质的矿化与无机磷释放速率的增加；②富营养湖泊中光合作用导致 pH 升高增加铁磷的释放速率；③与浮游植物生产力的季节变化有关的有机质沉积速率的增加（这在较高温度条件下将降低表层沉积物对磷的滞留能力）；④夏季，随着有机质负荷的增加以及矿化过程的加强，氧和硝酸盐在沉积物中的渗透深度降低，在富含铁磷的湖泊中，温度的升高减少沉积物表层氧化层（oxidized surface layer）的厚度，从而可能会促进氧化还原敏感的（redox-sensitive）释放作用。

Søndergaard 等（2001）认为，如图 3-25 所示的初夏沉积物磷滞留能力的下降可能与春末高浮游动物生物量的出现以及其对浮游植物的牧食而带来的清水期（clearwater phase）有关。这可能包含有几种机制：有机质沉淀的下降减少了溶氧的消耗从而增加了氧化还原条件、光照条件的改善增加了底栖的初级生产力从而增加了磷的摄取和沉积物表面的氧化条件。他们认为，在生物操纵实验中经常观察到的食浮游生物鱼类的减少使叶绿素 a 减少及透明度增加从而导致湖水中磷

含量的下降的现象支持上述观点。但是这仍然无法满意地解释为何清水期过后的夏季沉积物磷释放大量增加以及为何夏季磷内源负荷与营养水平密切相关。

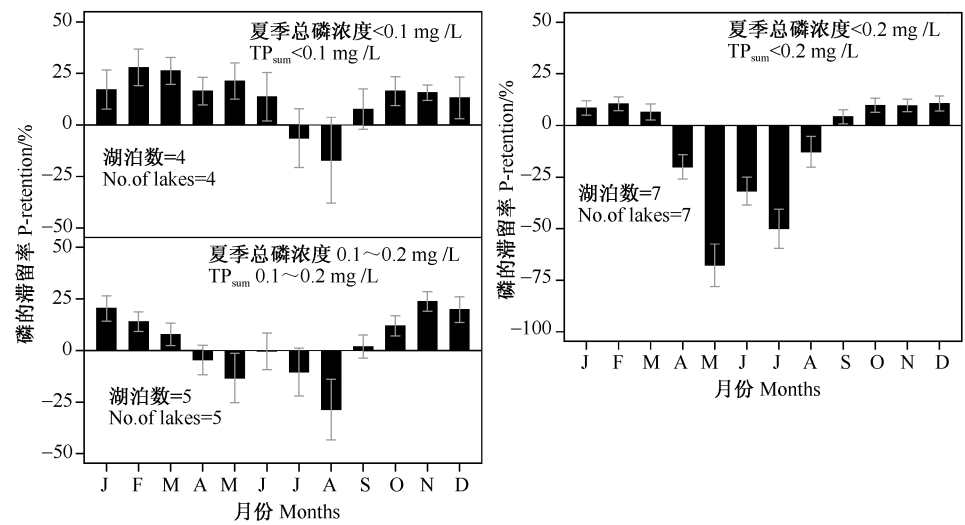


图 3-25 16 个丹麦湖泊（根据 8 年的夏季平均总磷含量划分成三种类型）的磷滞留的季节变化（引自 Sondergaard et al. 1999）

Fig. 3-25 Seasonal variation in P retention within three different categories of mean summer concentration of TP in 16 Danish lakes measured for 8 years (Cited from Sondergaard et al. 1999)

2. 长江中下游地区浅水湖泊（亚热带）内源 P 负荷的波动机制

吴世凯等（2005）对长江中下游地区 33 个浅水湖泊（图 3-26；1. 南洞庭湖，2. 西洞庭湖，3. 东洞庭湖，4. 洪湖，5. 老江河，6. 天鹅洲，7. 花马湖，8. 红星湖，9. 三里七湖，10. 桥墩湖，11. 保安湖，12. 七湖，13. 陶家大湖，14. 涨渡湖，15. 牛山湖，16. 青菱湖，17. 南湖，18. 后官湖，19. 龙阳湖，20. 墨水湖，21. 三角湖，22. 石臼湖，23. 武昌湖，24. 鄱阳湖，25. 太湖梅梁湾，26. 阳澄湖，27. 淀山湖，28. 溇湖，29. 龙感湖，30. 军山湖，31. 巢湖，32. 东湖，33. 倒水河）中的 TN/TP 比与 TP 的相关关系进行了研究，调查时间分为旺盛生长季节（7~9 月）和非旺盛生长季节（2~5 月），分别简称为“生长季节”和“非生长季节”。

结果表明，营养水平越高，N/P 比越低，而且与“非生长季节”相比，“生长季节”的 N/P 比下降更为显著（图 3-27）。从平均值来看，N/P 比的降低主要是 $NO_3^- - N$ 和 $NH_4^+ - N$ 的大幅下降所致，而 TP 的变化不大（表 3-4）。显然，在生长季节可能发生了强烈的反硝化作用（产生氧化亚氮和氮气）和氨化作用（产生氨气），从而大大降低了湖水中的 TN 浓度，因此也相应地降低了 TN/TP 比。

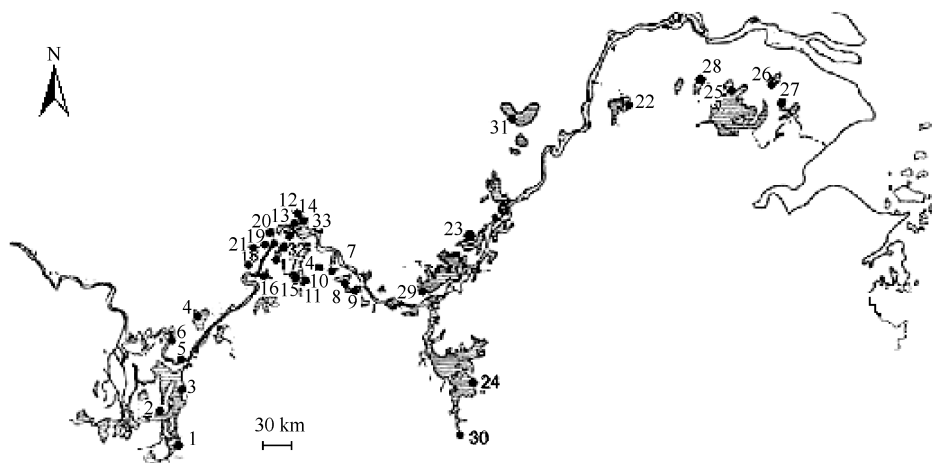


图 3-26 长江中下游 33 个湖泊分布示意图 (引自吴世凯等 2005)

Fig. 3-26 Map of the 33 lakes in the middle and lower reaches of the Yangtze River
(Cited from Wu et al. 2005)

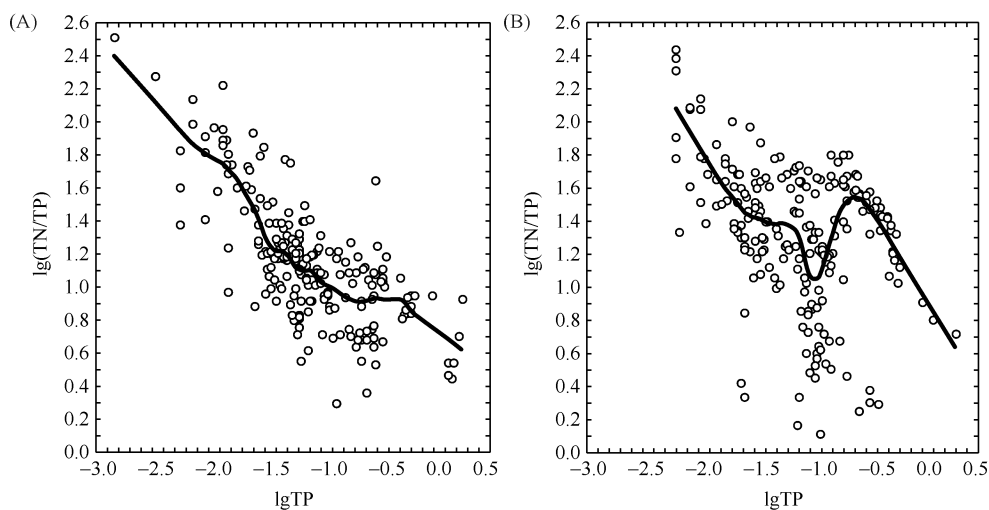


图 3-27 生长季节(A)和非生长季节(B)TN/TP 比与 TP 的相关关系(引自吴世凯等2005)

Fig. 3-27 Relationship between TN/TP and total phosphorus (TP) in growth season (A) and non-growth season (B) (Cited from Wu et al. 2005)

这与东湖进行的围隔实验的机制有所不同，后者主要由于沉积物磷的大量释放所致。需要指出的是，在 33 个湖泊的调查中，虽然生长季节的浮游植物的生物量（平均 2.24 mg/L）显著高于非生长季节（平均 1.68 mg/L），但是与东湖的围隔实验（最高达 245.5 mg/L）相比，要低很多，因此可能对 pH 的改变不大，以

致无法驱动沉积物中 P 的释放。

表 3-4 长江中下游 33 个湖泊中生长季节和非生长季节各营养盐浓度及浮游植物生物量的平均值和变动范围的比较 (mg/L)

	生长季节 Growth season	非生长季节 Non-growth season
$\text{NO}_3^- \text{-N}$	0.604 (0.046~2.063)	1.017 (0.132~3.337)
$\text{NH}_4^+ \text{-N}$	0.358 (0.004~6.541)	1.295 (0.004~12.202)
$\text{NO}_2^- \text{-N}$	0.052 (a~1.205)	0.067 (a~1.202)
TN	1.604 (0.130~14.88)	3.184 (0.055~13.69)
TP	0.16 (b~1.75)	0.15 (0.06~1.95)
TN/TP	20.47 (1.992~331.144)	31.381 (1.309~278.597)
浮游植物生物量 Phytoplankton biomass	2.236 (0.011~21.42)	1.678 (0.004~21.86)

a<0.003 mg/L; b<0.01 mg/L
(引自吴世凯等 2005) (Cited from Wu et al. 2005)

七、结 语

因为在藻类中只有蓝藻可以固定分子态氮，因此可以很自然地相信，在氮相对缺乏的情况下（藻类正常生长时体内的 N/P 比组成相对稳定，即所谓的 Red-field 比例），蓝藻具有竞争优势，这在营养水平相对较低、N 成为限制因子的湖泊的确观察到固氮蓝藻容易占优势的现象，这就导致了用于解释蓝藻占优势的 N/P 比学说的提出；但是在蓝藻水华大量暴发的富营养-超富营养水体，既不缺氮也不缺磷，氮磷并不是限制因子，在营养水平相对较低的条件下所得的 N/P 比理论不适合用来解释富营养-超富营养水体中的蓝藻水华的暴发机制。

武汉东湖的长期生态研究和实验湖沼研究表明，在富营养湖泊中，蓝藻水华的暴发导致水体 pH 的上升，从而选择性地诱导沉积物中磷（而不是氮）的大量释放，最终导致水体 N/P 比的显著降低，低 N/P 比不是蓝藻水华暴发的原因而是结果。可以推测，水体营养水平越高，夏季浮游植物初级生产越旺盛，pH 上升幅度越大，从沉积物中溶出的磷就越多，这就是为何我们能在丹麦的 265 个湖泊中见到湖水中 TP 含量越高 (>0.1 mg/L)，溶出的磷也越多（夏季的 TP 含量可比冬季的高出 2~3 倍）的现象。在长江中下游的 33 个湖泊中，与冬-春季相比，夏季 TN/TP 比也显著降低，但是 TP 变化不大，而 $\text{NO}_3^- \text{-N}$ 和 $\text{NH}_4^+ \text{-N}$ 显著下降，主要是由于强烈的反硝化作用（产生氧化亚氮和氮气）和氨化作用（产生氨气）所致。

第四章 浮游植物对无机碳的利用及对 pH 的影响

在第三章中我们看到，蓝藻水华的暴发导致水体 pH 的上升，这主要源于藻类光合作用对 CO₂ 的大量利用。碳是生物体内的大量元素，含量仅次于氧。据估计，在生物界和海洋中的含碳总量达 8×10^{16} kg，大气中的含碳量约为 6×10^{14} kg（许善锦 2002）。

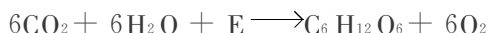
在水体中，无机碳（主要是溶解性 CO₂ 和碳酸氢根）是浮游植物光合作用和有机物合成的主要碳源。水中的无机碳种类和含量受一系列复杂的物理化学和生物学过程的影响。譬如，植物光合作用消耗 CO₂，许多生物呼吸作用产生 CO₂，来自水和大气中的 CO₂ 和 HCO₃⁻ 输入，难溶性盐类（如 CaCO₃）的形成，CO₂ 向大气的释放等。水系中无机碳的存在形式是碳的生物循环和非生物循环长期相互作用演变的结果。

一、碳 循 环

1. 碳的生物循环

(1) 光合作用

大气中的 CO₂ 进入陆生和水生生态系统（图 4-1），绿色植物和藻类通过光合色素（叶绿素）吸收光能（E）进行光化学反应使水活化，活化水放出氧的同时还原 CO₂ 成简单糖类，简单糖类再合成二糖和多糖。光合作用的总反应式如下：



(2) 呼吸作用

通过光合作用产生的一部分有机化合物在植物体内或通过牧食（grazing）和腐食（decomposer）食物链在动物体内被分解产生细胞能量、CO₂ 和水：



这是光合作用的逆反应。

2. 碳的非生物循环

由地球内热驱动的构造过程不断地将海洋中的沉积层冲入地幔中，其后又作为火成岩被火山过程流回。在这个过程中，CO₂ 被火山释放到大气中，再被风化作用所消耗（图 4-2）。

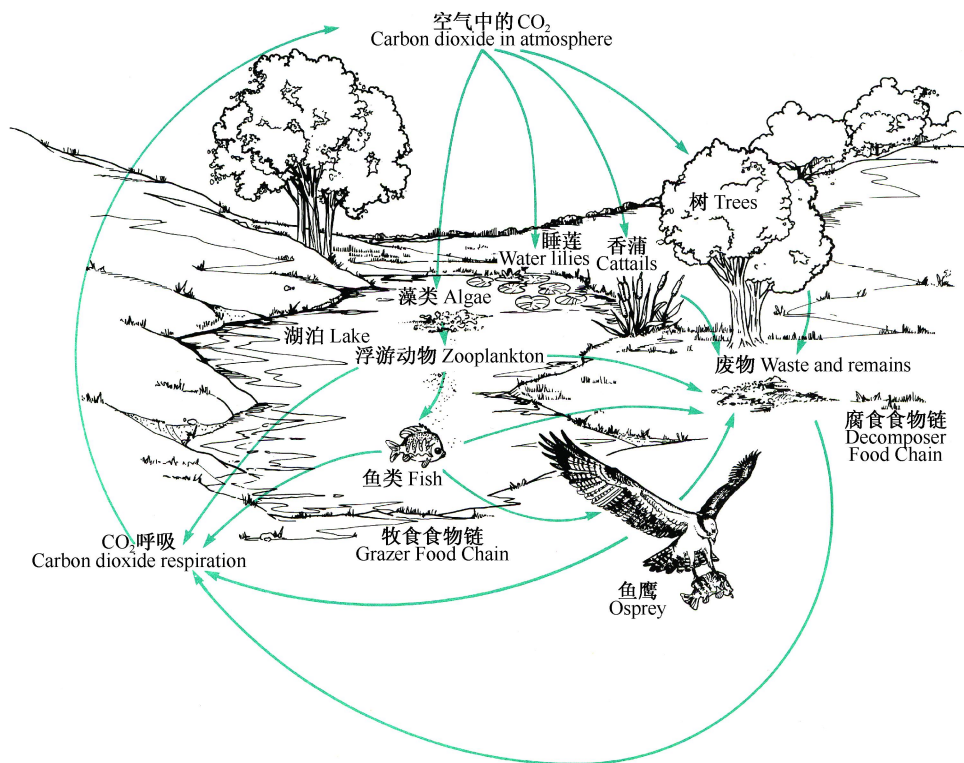


图 4-1 碳的生物化学循环示意图 (引自 Chiras 1991)

碳在环境 (空气和水) 与生物体之间循环往复。碳被植物和藻类捕获, 流向牧食者、肉食者和分解者。

在这些生物体内, 为获取能量有机物被分解并释放出 CO_2 , 使碳的循环得以持续

Fig. 4-1 Schematic of the biochemical carbon cycle (Cited from Chiras 1991)

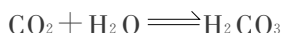
Carbon cycles back and forth between the environment (air and water) and organisms. It is trapped by plants and algae and passed to herbivores, carnivores, and decomposers. Carbon dioxide is released by the breakdown of organic materials for energy in these organisms, thus continuing the cycle

二、溶解性无机碳的形态

全球大气中 CO_2 的平均含量 (以体积来算) 大约为 0.0355%, 大气中的 CO_2 在水中的溶解度, 在 0°C 时约为 1.1 mg/L, 在 15°C 时约为 0.6 mg/L, 在 30°C 时约为 0.4 mg/L; 当 CO_2 溶解在水中时, 溶液中含有的未水合的 (un-hydrated) CO_2 浓度 (体积) 约与大气相似 (Wetzel 2001):



溶解性 CO_2 通过一个慢速反应 (半衰期约为 15 s) 水合:



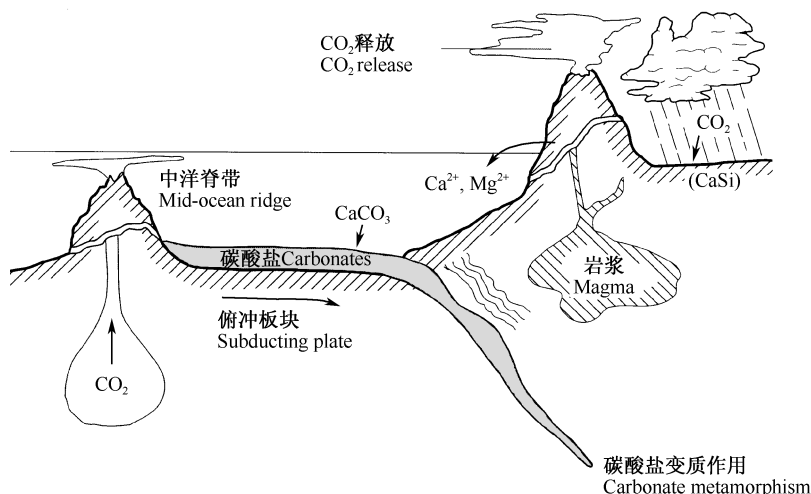


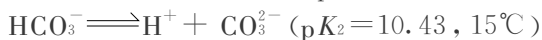
图 4-2 碳的地球化学循环示意图 (引自 Falkowaki 2002)

CO_2 从与中洋脊带的岩浆室相通的火山口中逃逸到海洋和大气中。 CO_2 与土壤和岩石中的硅酸盐进行交换，置换出 Mg^{2+} 和 Ca^{2+} ，而 Mg 和 Ca 则通过河流进入海洋。在海洋中， Mg 和 Ca 又以碳酸盐的形式沉淀，沉降到板块边界的上层地幔中。俯冲带的 CO_2 在高温高压的条件下被释放，聚集在与火山相通的岩浆室中

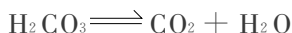
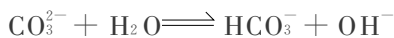
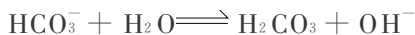
Fig. 4-2 Schematic of the geochemical carbon cycle (Cited from Falkowaki 2002)

CO_2 is outgassed to the ocean and atmosphere from magma chambers feeding volcanoes at mid-ocean ridges. The CO_2 exchanges with silicates in soils and rocks, and mobilizes Mg ion and Ca ion, that are carried to the oceans by rivers. In the oceans, the Mg and Ca precipitate as carbonates and are subducted into the upper mantle at plate boundaries. CO_2 is released from the subducting carbonates at high temperatures and pressures, and accumulates in magma chambers, where it feeds volcanoes

在 $\text{pH} < 8$ 时，这一反应占主导，达到平衡时 H_2CO_3 仅占未水合 CO_2 的 $1/400$ 。当 $\text{pH} > 10$ 时，主要反应为 $\text{CO}_2 + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{HCO}_3^-$ 。 H_2CO_3 为弱酸，相对于水合反应来说快速地解离为：



碳酸盐和重碳酸盐也进行如下解离：



如果水体含有高的碳酸盐含量的话，根据上述两个反应， OH^- 的释放将导致水体偏碱性。

根据上述解离关系，可以估算 CO_2 、 HCO_3^- 和 CO_3^{2-} 的相对比例，在 $\text{pH} 5$ 或以下时，水中游离 CO_2 占优势， $\text{pH} > 9.5$ 时， CO_3^{2-} 占优势，而当 $\text{pH} 7 \sim 9$ 时，

HCO₃⁻ 占优势（图 4-3）。

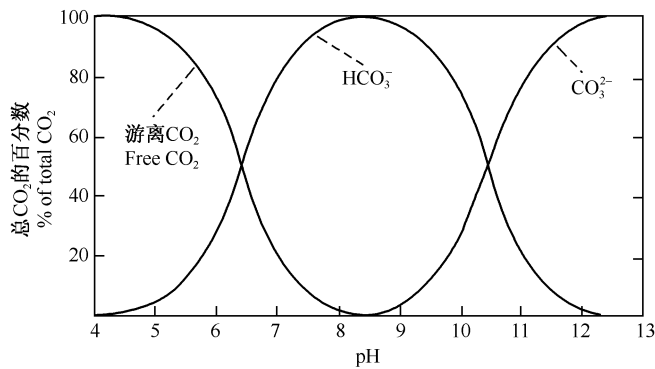


图 4-3 pH 与各种 DIC[CO₂(+H₂CO₃)、HCO₃⁻ 和 CO₃²⁻]相对比例的关系（修改自 Wetzel 2001）

Fig. 4-3 Relation between pH and the relative proportions of inorganic carbon species of CO₂(+H₂CO₃), HCO₃⁻, and CO₃²⁻ in solution (Modified from Wetzel 2001)

自然水体的 pH 在很大程度上受控于 H₂CO₃ 离解后产生的 H⁺ 和 HCO₃⁻ 水解产生的 OH⁻，自然水体的 pH 变动范围很大（2~12），但大多数开放式湖泊的 pH 为 6~9，而其中大多数湖泊是所谓“碳酸氢盐类型”（bicarbonate type），CO₂-HCO₃⁻-CO₃²⁻ 是其主要的缓冲体系，维持着系统 pH 的相对稳定（Wetzel 2001）。

三、长江流域水体中溶解性无机碳的优势形态

岩石是决定河流天然溶质的最基本的因素。所谓岩石是指地壳中由地质作用形成的固态物质，是矿物或岩屑的集合体。岩石按成因可分为岩浆岩或火成岩（igneous rock）、沉积岩（sedimentary rock）或水成岩和变质岩（metamorphic rock）三大类。岩浆岩是岩石的主体，占地壳岩石体积的 64.7%，是由岩浆冷凝而成。沉积岩是外力地质作用的结果，按沉积物来源分为外源沉积岩和内源沉积岩。外源沉积岩的物质主要来自沉积盆地之外，分为陆源碎屑外岩（包括砾岩、砂岩、粉砂岩和泥质岩）和火山碎屑岩。内源沉积岩的物质主要来自沉积盆地中的溶解物质通过化学或生物化学作用沉淀而来，按成分的不同分为碳酸盐岩、铝质岩、铁质岩、锰质岩、磷质岩、硅质岩、蒸发岩和可燃性有机岩。碳酸盐岩（碳酸盐矿物大于 50%）主要由方解石和白云石两种碳酸盐矿物组成，岩石的主要类型为石灰岩和白云岩；从现代碳酸盐沉积环境来看，碳酸盐岩的发育需要丰富的生物和浅水，大部分在 10~15 m 的海水中沉积而成。碳酸盐岩约占

沉积岩总量的 20%，在我国这一比例达 55%，特别在西南和中南地区分布广泛（王数和东野光亮 2004）。

天然河流主要溶质浓度存在显著的地理差异，在碳酸盐岩区的天然河流中的 Ca^{2+} 、 HCO_3^- 、总阳离子、电导和 pH 远高于其他普通岩石（花岗岩、片麻岩、火山岩、砂岩和页岩）地区（Chapman 1992）。就各类主要溶质源对全球河流溶质总量的贡献率而言， HCO_3^- 的 67.2% 来自大气，28.9% 来自碳酸盐岩石， Ca^{2+} 的 62.0% 来自碳酸盐岩石（表 4-1）。

表 4-1 各类主要溶质对全球河流溶质总量的贡献率（%）

Table 4-1 Contribution of the major sources of solutes to the total amount of solutes in rivers of the world（%）

河流溶质来源 Solute source	岩石面积 Area of rocks	Ca^{2+}	HCO_3^-
大气 CO_2 Atmospheric CO_2	—	—	67.2
深成岩、变质岩和火山岩 Plutonic rock, metamorphic rock and volcanic rock	33.5	6.3	0.0
砂岩和页岩 Sand rock and shale	48.9	21.9	2.4
碳酸盐岩 Carbonate rock	16.3	62.0	28.9
蒸发岩 Evaporite	1.3	9.4	1.5
海洋气溶胶 Marine aerosols	—	0.4	—

（引自陈静生 2006）（Cited from Chen 2006）

长江与北半球的主要河流相似，是一条典型的碳酸盐河流，而且是北半球大河中 HCO_3^- 相对比例最大的河流（图 4-4），因为碳酸盐岩石（石灰岩）广泛分布于长江中、上游广大地区，而长江中离子主要来源于岩石的风化作用（陈静生 2006）。长江中 Ca^{2+} 和 HCO_3^- 浓度的中值（191 个站点）为 34.1 mg/L 和 133.8 mg/L（Chen et al. 2002），而全球河流 Ca^{2+} 和 HCO_3^- 浓度中值分别为 8.0 mg/L 和 30.5 mg/L，流量加权平均值分别为 13.4 mg/L 和 51.8 mg/L（Meybeck and Helmer 1989）。长江中的 HCO_3^- 可占离子总量的 64%， Ca^{2+} 占离子总量的 16%（陈静生 2006）。

长江中下游地区的湖泊中， HCO_3^- 占优势，如通过对 30 多个湖泊的调查，洞庭-江汉湖群、太湖-三角洲湖群和鄱阳-华阳湖群的 HCO_3^- 浓度平均值分别为 106 mg/L、103 mg/L 和 82 mg/L，而 CO_3^{2-} 浓度平均值仅分别为 1.14 mg/L、2.51 mg/L 和 0.31 mg/L， Ca^{2+} 浓度分别为 36.9 mg/L、36.0 mg/L 和 25.4 mg/L（范成新等 2006）。而长江中下游地区湖泊表层（0~20 cm）沉积物间隙水中的 HCO_3^- 浓度一般不超过 40 mg/L，有些湖泊（如巢湖、东太湖、太湖水等）甚至不超过 5 mg/L（范成新等 2006）。由于 HCO_3^- 占优势，长江中下游地区的湖泊一般略偏碱性，如通过对 28 个湖泊的调查，pH 平均为 7.83（6.4~

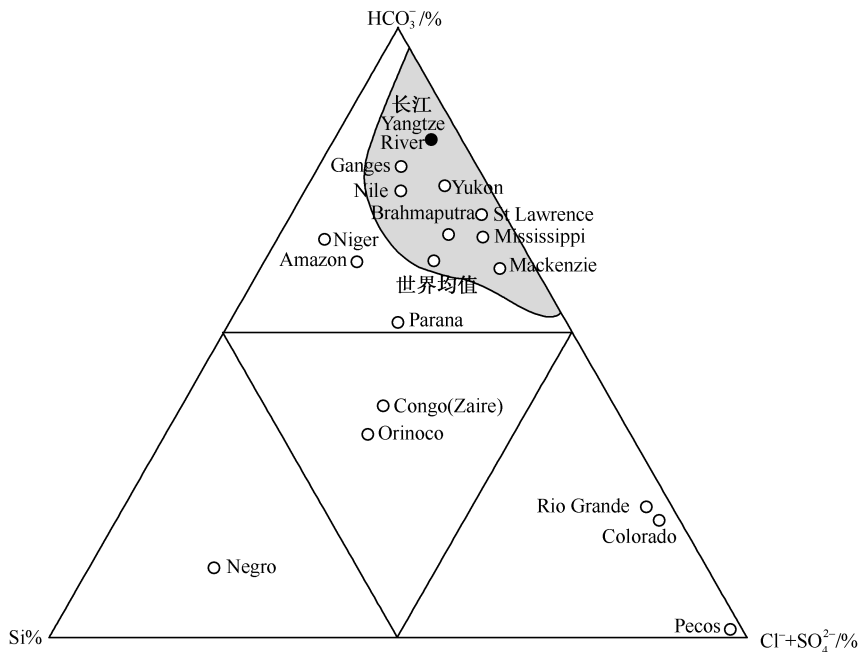


图 4-4 长江与世界大河离子组成的比较 (引自陈静生 2006)

阴影代表长江离子组成的范围值；● 代表长江离子的中位值；○代表世界其他大河

Fig. 4-4 A comparison of ion composition between Yangtze River and other large rivers of the world (Cited from Chen 2006)

The shade area indicates ranges of the ions , and ● denotes medium value of the Yangtze River , while ○ denotes values of the major rivers in the world

四、浮游植物对无机碳的利用及对 pH 的影响

在淡水系统中，碳以多种形态存在，但并不是所有形态都易被浮游植物所利用。某种形态的选择性摄取将导致化学平衡的移动，使不被利用的形态转变为藻类能摄取的形态。

在总 DIC 中，水合 CO_2 往往不足 1%，但由于 CO_2 的电中性 (electric neutrality) 特性，它是溶解性无机碳中唯一可以通过被动扩散穿过细胞膜的形式；但由于 $\text{HCO}_3^- \rightarrow \text{CO}_2$ 的转换缓慢，因此在碳酸根系统中，从丰富的无机碳库中得到能被浮游植物快速利用的 CO_2 的补充的反应十分缓慢 (Riebesell and Wolf-Gladrow 2002)。

植物根据光合作用中的碳同化特性分为 C_3 植物、 C_4 植物和 CAM 植物。 C_3 植物是指在光合作用的暗反应过程中，一个 CO_2 被一个五碳化合物 (1,5-二磷酸

核酮糖，简称 RuBP）固定后形成两个三碳化合物（3-碳酸甘油酸），即 CO_2 被固定后最先形成的化合物中含有三个碳原子，所以称为 C_3 植物。 C_4 植物是指在光合作用的暗反应过程中，一个 CO_2 被一个含有三个碳原子的化合物（磷酸烯醇式丙酮酸）固定后首先形成含四个碳原子的有机酸（草酰乙酸），所以称为 C_4 植物。CAM（景天酸）代谢普遍出现在极干燥环境中的植物，与 C_4 植物一样固定 CO_2 的酶也是 PEP 羧化酶，该酶对 CO_2 的亲和力大于 RuBP 羧化酶；CAM 植物在夜间开放气孔，吸收并固定 CO_2 形成苹果酸，昼间气孔关闭，利用夜间形成的苹果酸脱羧所释放的 CO_2 ，通过 C_3 途径形成糖。

C_3 固定途径（卡尔文循环）首先是在 20 世纪 50 年代被梅文·卡尔文（Melvin Calvin）等阐明的。虽然磷酸甘油酸是 CO_2 固定中第一步的产物，但它不是直接从 3 个 CO_2 生成的，而是 1 个 CO_2 分子与 1 个五碳糖——RuBP 分子反应生成的。五碳糖的羧化产生 C_6 中间物，又马上被分解成 2 个分子的 3-PGA（图 4-5）。催化这一反应的酶为二磷酸核酮糖羧化/加氧酶，也称为 Rubisco。

大量的生理学证据表明，游离 CO_2 是几乎所有藻类和较大型的水生植物最容易利用的碳源。许多藻类和水生植物属 C_3 代谢类型，因此所固定的 C 的至少 95% 需在羧化酶（carboxylase）位点以 CO_2 的形式供给（Raven 1984, 1995）；羧基歧化酶（carboxydismutase）参与羧基化反应，产生固碳的最初产物——3-磷酸甘油酸，利用游离的、未被水合的 CO_2 作为其直接的基质（Wetzel 2001）。

许多藻类和沉水植物仅能利用游离 CO_2 ，但是也有很多藻类和水生维管束植物在游离 CO_2 的供给非常少以及 HCO_3^- 丰富时能从 CO_3^{2-} 获得 CO_2 ；还有少数藻类需要 HCO_3^- ，当仅有游离 CO_2 时不能生长；但是关于藻类或较高等的植物能否直接同化 CO_3^{2-} 还没有明确的证据（Raven 1984, Lucas and Berry 1985, Wetzel 2001）。当藻类或沉水植物能利用 CO_3^{2-} 时，还需要额外的反应用于 HCO_3^- 同化（而这在 CO_2 同化时是不需要的）：很明显地需要在细胞质中进行活跃的 CO_3^{2-} 传输以及 HCO_3^- 脱水（dehydration），并伴随细胞同样活跃的按化学计量（stoichiometric）组成所需的 OH^- 的分泌，被吸收的 CO_3^{2-} 在碳酸酐酶（carbonic anhydrase）的作用下生成高内部 CO_2 库（Wetzel 2001）。

溶解在水中的大部分无机碳为 HCO_3^- 和 CO_3^{2-} 。对许多植物来说，这两种形式的碳不易被利用；而相对于空气中来说， CO_2 在水中沿浓度梯度的扩散很慢；强烈的光合作用可快速减少 CO_2 ，使解离平衡偏移，增加水体的 pH，即当 CO_2 减少时，将根据以下反应（A）和（B）实现 HCO_3^- 向 CO_2 的转化，其结果是导致 pH 的上升。在富含钙的水体中，光合作用可能导致 CaCO_3 的沉淀（图 4-6）。



在初级生产力高的富营养水体，pH 被浮游植物代谢快速改变而呈现明显的日变化（图 4-7），如 pH 在 24 h 内可以从 6 上升到 10 或以上（Wetzel 2001）。

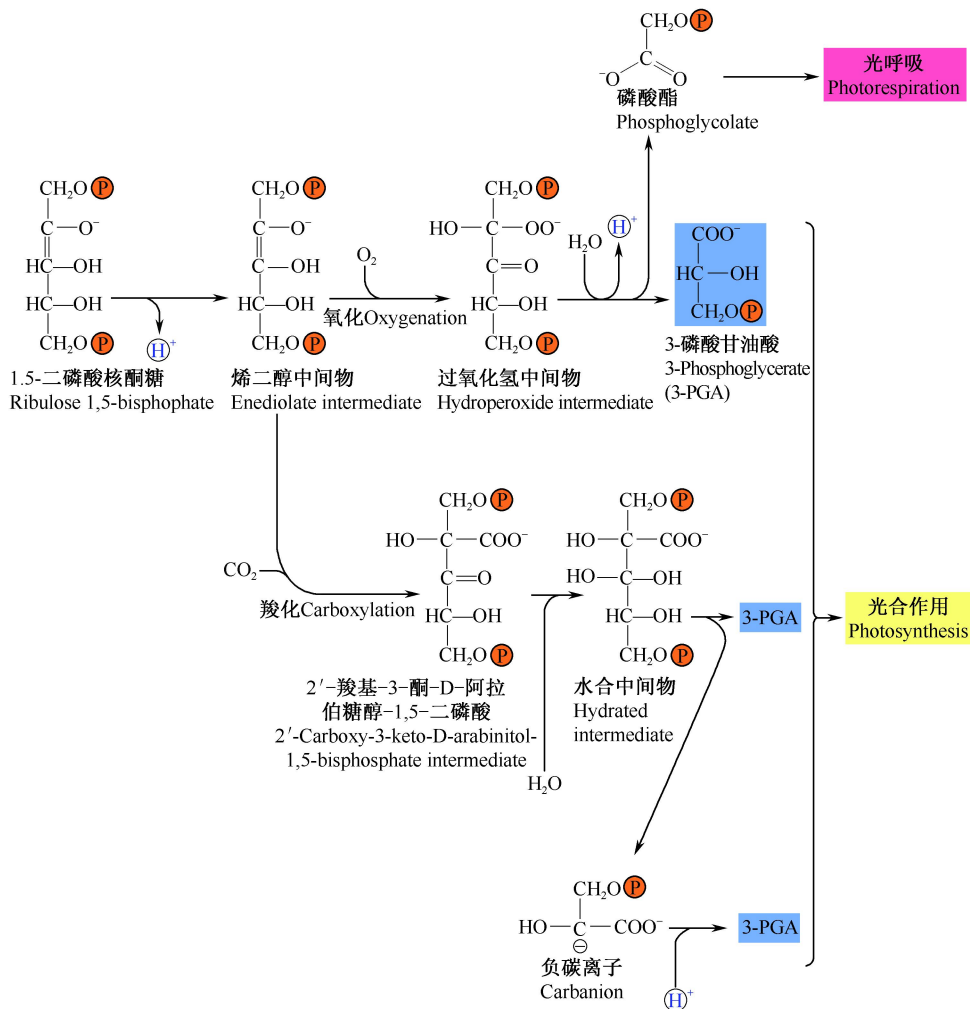


图 4-5 Rubisco 催化的两种反应：羧化反应和加氧反应（引自 Buchanan et al. 2000）

1 个 1,5-二磷酸核酮糖 (RuBP) 分子羧化后生成 2 个 3-磷酸甘油酸 (3-PGA) 分子。RuBP 的加氧反应生成 1 个 3-PGA 分子和 1 个磷酸乙醇酸，磷酸乙醇酸在光合呼吸中也转变成 1 个 3-PGA 分子

Fig. 4-5 Rubisco catalyzes two types of reactions, carboxylation and oxygenation (Cited from Buchanan et al. 2000)

Carboxylation of ribulose 1,5-bisphosphate (RuBP) yields two molecules of 3-phosphoglycerate (3-PGA), the first stable intermediate in C₃ photosynthesis. Oxygenation of RuBP yields one molecule of 3-PGA and one of 2-phosphoglycolate. This C₂ phospho-acid is converted to 3-PGA by the photorespiratory cycle

在 Octopus 温泉，通过对薄片状集胞藻垫垂直剖面的分析发现，放氧的光合作用发生在上面 1 mm 的绿垫层中，最大值出现在藻垫表面向下数百微米处，此

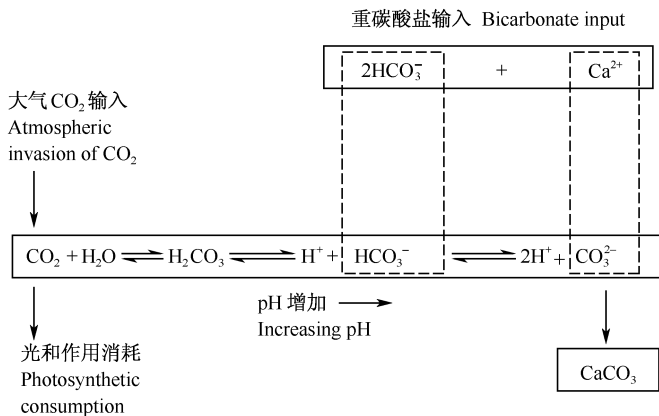


图 4-6 淡水系统中的 pH-二氧化碳-碳酸氢根系统 (引自 Reynolds 1984)

CO_2 、 HCO_3^- 和 CO_3^{2-} 的相对比例决定着水体的 pH，一个组分的浓度变化将使这一平衡发生移动。光合作用消耗 CO_2 将使 pH 上升直至碳酸根 (CO_3^{2-}) 沉淀为钙盐

Fig. 4-6 The pH-carbon dioxide-bicarbonate system in freshwaters (Cited from Reynolds 1984)

The relative quantities of the three components, CO_2 , HCO_3^- and CO_3^{2-} , determine the pH of the water. Changes in concentration of one component shifts the equilibrium. Photosynthetic withdrawal of CO_2 raises pH to the point where carbonate (CO_3^{2-}) is precipitated as the calcium salt

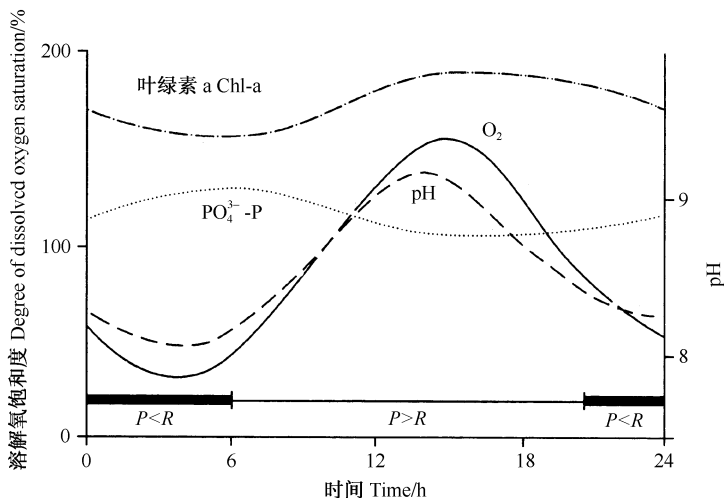


图 4-7 富营养水体溶解氧饱和度和 pH 随初级生产力日变化的理论模式 (引自 Chapman 1992)

P 为藻类初级生产力， R 为藻类的分解速率

Fig. 4-7 Model of diurnal cycles of the degree of dissolved oxygen saturation and pH with the changes of primary productivity in eutrophic waters (Cited from Chapman 1992)

P denotes rate of primary productivity of algae, and R denotes decomposition rate of algae

处出现 O₂ 的最高浓度，由于光合作用大量消耗了 CO₂，导致此处 pH 比流经藻垫的上覆水高出近 2 个单位（图 4-8）；而在夜间，pH 反而比流经藻垫的上覆水低近 2 个单位。

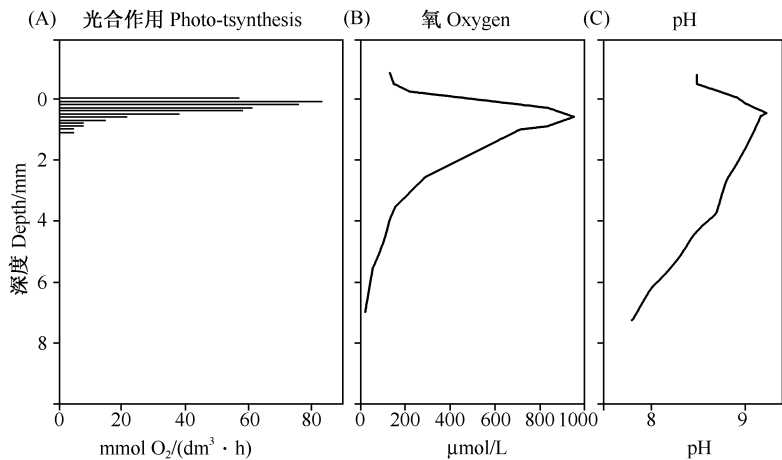


图 4-8 在 Octopus 温泉的薄片状集胞藻垫中，在阳光照射的正午，用微电极法测得的放氧光合作用 (A)、氧气 (B) 和 pH (C) 的垂直变化 (引自 Revsbech and Ward 1984)

Fig. 4-8 Microelectrode measurements illustrating vertical distribution of (A) oxygenic photosynthesis, (B) oxygen and (C) pH for laminated Octopus Spring *Synechococcus* mat in full mid-day sunlight (Cited from Revsbech and Ward 1984)

五、浮游植物生物量/生产量与水体 pH 的相关关系

在武汉东湖进行的围隔实验中，发现藻类生物量与水体 pH 之间呈显著的正相关（图 4-9 和图 4-10），且藻类生物量较高的 2000 年相关性更好；比较两年的直线回归结果，截距（8.12 vs 8.13）和斜率（0.01 vs 0.014）十分相近。依此推算，大约藻类生物量每上升 70 mg/L（平均营养盐浓度相对较低的 2001 年）或 100 mg/L（平均营养盐浓度相对较高的 2000 年），pH 升高约 1 个单位。

巢湖夏季有大量的蓝藻水华暴发，藻类生物量达到全年最大值，水体 pH 达到最大值（10.4），藻类生物量与 pH 之间存在显著的正相关性（图 4-11），浮游植物初级生产力与 pH 之间也存在显著的正相关性（图 4-12）。根据斜率推算，大约藻类生物量每上升 37 mg/L，pH 升高约 1 个单位。

需要指出的是，强烈的光合作用可减少水体中 CO₂ 的含量而增加 pH，而水柱和沉积物表面的呼吸作用产生的 CO₂ 又可降低 pH。另一方面，微生物甲烷发酵（microbial methane fermentation）、氨的硝化作用（nitrification of ammonia）、硫的氧化（sulfide oxidation）也能促进 CO₂ 的产生及降低 pH（Wetzel

2001)。此外，硝酸盐通过脱氮作用（denitrification of nitrate）变为分子氮、硫酸盐还原为硫，以及铁锰的还原都能导致 pH 和碱度的增加（Kling et al. 1991, Dillon et al. 1997）。

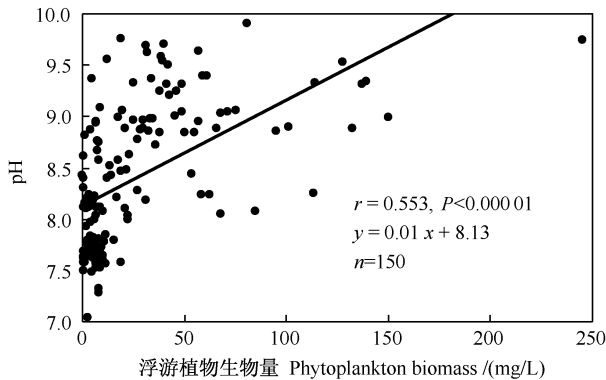


图 4-9 2000 年 7~9 月东湖围隔和湖水中藻类生物量和 pH 之间的相关关系（源自谢丽强和唐汇娟博士未发表资料）

Fig. 4-9 Relationship between algal biomass and pH in the enclosures and the surrounding lake water of Lake Donghu during July-September of 2000 (from unpublished data of Drs. Liqiang Xie and Huijuan Tang)

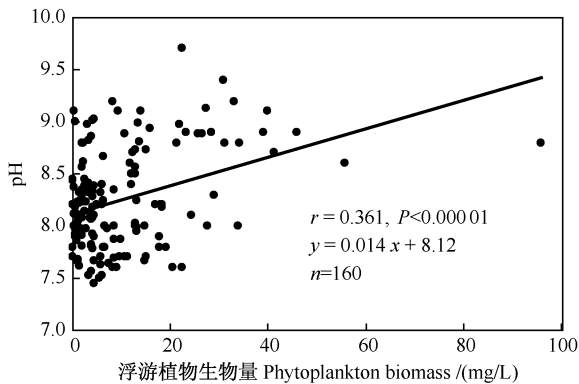


图 4-10 2001 年 7~9 月东湖围隔和湖水中藻类生物量和 pH 之间的相关关系（源自谢丽强和唐汇娟博士未发表资料）

Fig. 4-10 Relationship between algal biomass and pH in the enclosures and the surrounding lake water of Lake Donghu during July-September of 2001 (from unpublished data of Drs. Liqiang Xie and Huijuan Tang)

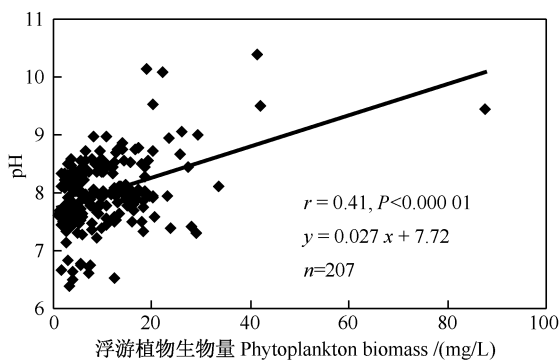


图 4-11 2002 年 9 月～2003 年 8 月巢湖湖水中浮游植物生物量和 pH 之间的相关关系
(修改自邓道贵 2004)

Fig. 4-11 Relationship between phytoplankton biomass and pH in the lake water of Lake Chaohu during September 2002 and August 2003 (Modified from Deng 2004)

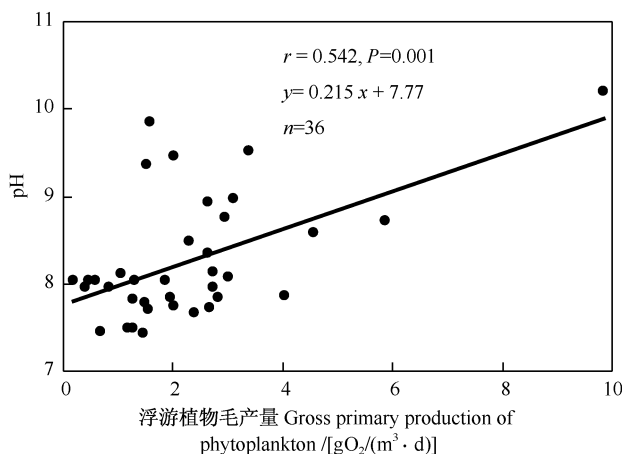


图 4-12 2002 年 8 月～2003 年 5 月巢湖湖水中浮游植物初级生产力和 pH 之间的相关关系。浮游植物初级生产力用黑白瓶法测定 (修改自过龙根 2005)

Fig. 4-12 Relationship between gross primary production of phytoplankton and pH in the lake water of Lake Chaohu during August 2002 and May 2003. Gross primary production of phytoplankton was measured by the Winkler method (Modified from Guo 2005)

六、结 语

无机碳 (主要是溶解性 CO_2 和碳酸氢根) 是浮游植物光合作用和有机物合成的主要碳源。水中的无机碳种类和含量受制于一系列复杂的物理化学和生物学过

程，水生态系统中无机碳的存在形式是碳的生物循环和非生物循环长期相互作用演变的结果。

虽然藻类光合作用与 pH 的关系很早就被认识到，但是迄今仍无法准确地描述两者之间的定量关系，可能由于水中 CO_2 的平衡机制十分复杂，受到大气-水界面、沉积物-水界面及外源输入等极为复杂的影响，这些过程还受到物理、化学和生物因素的交互作用。

长江及其中下游湖泊是典型的碳酸盐水系， HCO_3^- 可占离子总量的一半以上，水体的 pH 呈弱碱性（湖水平均 pH 7.83）。根据武汉东湖的围隔实验推算（依据直线回归方程式的斜率），藻类生物量每上升 70~100 mg/L，pH 升高约 1 个单位；而根据巢湖野外观察的资料，藻类生物量每上升 37 mg/L，pH 升高约 1 个单位，且 pH 与浮游植物初级生产率呈显著正相关性。

第五章 沉积物中的磷及其释放

在天然水体中，磷以多种多样的磷酸盐形式存在。从第三章和第四章中可知，藻类大量繁殖可以导致 pH 的显著升高，并可能诱导沉积物中磷的大量释放。那么，这种作用机制与沉积物中磷的存在形式有何关系？pH 以及其他的环境因素如何影响沉积物中磷的释放？

一、水系统中的含磷化合物

在水体中的磷化合物十分复杂，有各种各样的磷酸盐，既有天然的也有人工合成的，既有溶解性的也有形成固体的。譬如，磷酸与钙、铁、铝等形成各种难溶性金属矿物，固定在沉积物中，或被沉积物表面吸附。

1. 常见的含磷化合物

磷酸经强热时发生脱水作用，生成多聚磷酸（ n 个 H_3PO_4 分子脱去 $n-1$ 个 H_2O 分子）或偏磷酸（ n 个 H_3PO_4 分子脱去 n 个 H_2O 分子）。在正磷酸盐中，P 原子在中心与位于四面角上的氧原子键合，缩合磷酸盐——聚磷酸盐和偏磷酸盐是由 2 个或 2 个以上的正磷酸基团缩合而成，并具有 $\text{P}-\text{O}-\text{P}$ 特征键；聚磷酸盐分子呈线性，而偏磷酸盐为环状；多酸的酸性均比单酸（ H_3PO_4 ）强（陈学民 2002，许善锦 2002）。

表 5-1 列举了水系统中最常见的含磷化合物。这些含磷化合物的来源十分复杂。譬如，在新鲜的生活污水中，正磷酸盐、三聚磷酸盐、焦磷酸盐和有机磷酸盐（以磷计）浓度分别为 5 mg/L、3 mg/L、1 mg/L 和小于 1 mg/L（陈学民 2002）。在传统的洗衣粉中大多数以聚磷酸盐为洗涤助剂，因聚磷酸盐可软化水质，洗涤完毕，大量的含磷化合物随洗涤废水一起流入城市下水道，最终排入江、河、湖泊，成为生活废水中磷的主要来源。在工业上，常将聚磷酸盐（固态或液态）投放于生活饮用水中，使水流经管道或锅炉时起到保护作用，因聚磷酸盐具有可抑制 CaCO_3 晶体的形成，可与 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Fe^{2+} 等离子形成单环或双环螯合物而减消积垢、清洁管道等功能；此外，聚磷酸盐在食品工业中也被广泛使用，如品质改良剂、品种改良剂（程婉秋等 2005，高瑞昌等 2006）。譬如，在水产品加工中，三聚磷酸盐（STPP）是一种重要的保水剂和蛋白质稳定剂（Park et al. 1987，Thoarinsdottir et al. 2001）。以下仅考虑正磷酸盐类。

表 5-1 水系统中最常见的含磷化合物

Table 5-1 The most common phosphates in aquatic systems

基团 Groups	典型结构 Typical structure	主要种类 Main species	酸的解离常数 Dissociation constant of acid(25℃)
正磷酸盐 Orthophosphate		H_3PO_4 , H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} , PO_4^{3-} , HPO_4^{2-} 配合物	$\text{p}K_{\text{a},1}=2.1$ $\text{p}K_{\text{a},2}=7.2$ $\text{p}K_{\text{a},3}=12.3$
聚磷酸盐 Polyphosphate		$\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$, $\text{H}_3\text{P}_2\text{O}_7^-$, $\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7^{2-}$, $\text{HP}_2\text{O}_7^{3-}$, $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$, $\text{HP}_2\text{O}_7^{3-}$ 配合物	$\text{p}K_{\text{a},1}=15.2$ $\text{p}K_{\text{a},2}=2.4$ $\text{p}K_{\text{a},3}=6.6$ $\text{p}K_{\text{a},4}=9.3$
		$\text{H}_3\text{P}_3\text{O}_{10}^{2-}$, $\text{H}_2\text{P}_3\text{O}_{10}^{3-}$, $\text{HP}_3\text{O}_{10}^{4-}$, $\text{P}_3\text{O}_{10}^{5-}$, $\text{HP}_3\text{O}_{10}^{4-}$ 配合物	$\text{p}K_{\text{a},3}=2.3$ $\text{p}K_{\text{a},4}=6.5$ $\text{p}K_{\text{a},5}=9.2$
偏磷酸盐 Metaphosphate		$\text{HP}_3\text{O}_9^{2-}$, $\text{P}_3\text{O}_9^{3-}$	$\text{p}K_{\text{a},3}=2.1$
有机磷酸盐 Organic phosphate		有多种形式,包括磷脂、糖磷酸盐、核苷酸、磷酰胺等 There are various forms, including phosphatide, glucose phosphate, nucleotide and phosphamide	

(修改自陈学民 2002)(Modified from Chen 2002)

2. 磷酸的解离

磷酸 (H_3PO_4) 有 3 个羟基 ($-\text{OH}$), 它是一个三元酸, 有三种解离方式 ($\text{p}K_1 \leq \text{p}K_2 \leq \text{p}K_3$):





在不同的 pH 条件下，三种磷酸离子浓度的相对比例如图 5-1 所示。pH 在中性附近 ($\text{p}K_2=7.2$)，两种磷酸根离子浓度约各占 1/2， $\text{pH}<7.2$ 以 H_2PO_4^- 为主， $\text{pH}>7.2$ 以 HPO_4^{2-} 居多。

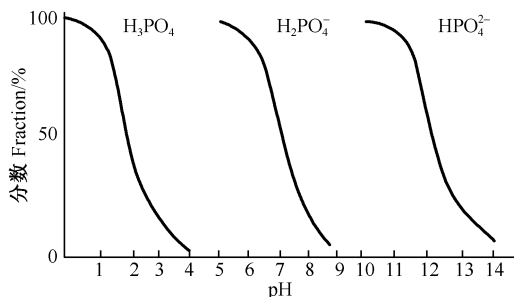


图 5-1 pH 与三种磷酸离子 (H_2PO_4^- 、 HPO_4^{2-} 、 PO_4^{3-}) 浓度相对比例的关系
(引自李志洪等 2005)

Fig. 5-1 Relation between pH and the relative proportions of H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} and PO_4^{3-} (Cited from Li et al. 2005)

磷酸分子中尽管 P 的氧化数为 +5 (最高)，但它和同族的 HNO_3 不同，无论在酸性或碱性条件下几乎不显氧化性。

3. 磷酸盐系统的复杂性

自然界中的磷酸盐系统是十分复杂的，如磷酸钙系统，有多种固体可以形成 (可能比表 5-2 列举的还要多得多)。以羟基磷灰石为例，在典型的天然水溶液浓度、pH 和温度条件下，羟基磷灰石是热力学稳定的固体：



即

$$[\text{Ca}^{2+}]^5 \times [\text{PO}_4^{3-}]^3 \times [\text{OH}^-] = 10^{-55.9}$$

在 $\text{pH}=8$ 和 $[\text{Ca}^{2+}] = 1.5 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ (150 mg/L, 以 CaCO_3 计) 的典型条件下，

$$(1.5 \times 10^{-3})^5 \times [\text{PO}_4^{3-}]^3 \times 10^{-6} = 10^{-55.9}$$

因此， $[\text{PO}_4^{3-}] = 1.2 \times 10^{-12} \text{ mol/L}$ 或 $3.7 \times 10^{-5} \mu\text{g/L}$ (以磷计)

于是可以推断，如果天然水体与羟基磷灰石相平衡，也就是说“如果天然水的正磷酸盐浓度受羟基磷灰石控制”的话，向废水中投加石灰等钙盐将能使磷酸盐有效地沉淀出来。然而，实际上经钙盐处理后的污水中的磷酸盐含量远远超过了理论计算所得的平衡值，因此，羟基磷灰石并不是控制水中正磷酸盐的主要因素 (陈学民 2002)。

表 5-2 代表性磷酸盐在 25℃时的溶度积常数

表 5-2 Solubility-product constants of typical phosphates at 25℃

种类 Species		pK_{sp}
磷酸氢钙 Dicalcium phosphate	$\text{CaHPO}_4(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + \text{HPO}_4^{2-}$	+ 6.66
磷酸二氢钙 Calcium dihydrogen phosphate	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + \text{H}_2\text{PO}_4^-$	+ 1.14
羟基磷灰石 Hydroxyapatite	$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}(\text{s}) \rightleftharpoons 5\text{Ca}^{2+} + 3\text{PO}_4^{3-} + \text{OH}^-$	+ 55.9
β -磷酸三钙 β -tricalcium phosphate	$\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2(\text{s}) \rightleftharpoons 3\text{Ca}^{2+} + 2\text{PO}_4^{3-}$	+ 24
磷酸铁 Ferric phosphate	$\text{FePO}_4(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + \text{PO}_4^{3-}$	+ 21.9
磷酸铝 Aluminium phosphate	$\text{AlPO}_4(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Al}^{3+} + \text{PO}_4^{3-}$	+ 21.0

(修改自陈学民 2002)(Modified from Chen 2002)

二、沉积物中磷的形态

磷常常通过无机结合 (inorganic binding) 与钙、铁、铝等形成金属矿物 [如磷灰石 $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$] 或吸附, 或者 (特别是) 与黏土矿物的金属氧化物或金属氢氧化物进行离子交换。

钙是一种碱土金属 (周期系第 IIA 族元素), 主要氧化态为 II, 在自然界中主要以矿石的形式存在; 碱土金属的氢氧化物在水中的溶解度小, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 是一种强碱; 碱土金属的碳酸盐、磷酸盐、草酸盐等均难溶于水, 但其磷酸盐、草酸盐均可溶解在稀盐酸或稀硝酸中。

铝在地壳中的含量仅次于氧和硅, 主要氧化态为 III, 在自然界中主要以稳定的铝矾土矿 ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) 的形式存在, $\text{Al}(\text{OH})_3$ 为两性物质。

铁是一种过渡金属元素, 常见氧化态为 III 和 II (最高氧化态为 VI), $\text{Fe}(\text{II})$ 在酸性介质中较稳定, 但在碱性介质中还原性强; Fe^{2+} 与 OH^- 、 CO_3^{2-} 及许多弱酸的酸根离子作用时, 均生成难溶性沉淀; $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 主要显碱性, 酸性很弱; 重要的 $\text{Fe}(\text{III})$ 化合物有 Fe_2O_3 , 在溶液中 Fe^{3+} 是中强的氧化剂 (许善锦 2002)。

P 与 $\text{Ca}(\text{II})$ 、 $\text{Al}(\text{III})$ 和 $\text{Fe}(\text{III})$ 的无机反应平衡的特点是依赖于 pH, 在某些情况下, 如与 Fe 结合时, 还依赖于氧化还原电位, 因为当氧化还原电位低于 100~200 mV 时, $\text{Fe}(\text{III})$ 被还原成 $\text{Fe}(\text{II})$, 而 $\text{Fe}(\text{II})$ 与磷的结合能力不如 $\text{Fe}(\text{III})$ 与磷的结合能力强 (Stumm and Morgan 1970, Andersen 1974)。

通常采用化学连续提取法（chemical sequential extraction）研究沉积物各种形态的磷（Sondergaard et al. 2001，朱广伟和秦伯强 2003）。通过这种方法测得的磷通常代表结合在各种有机和无机沉积化合物中的磷（表 5-3），无机磷通常结合在铁、铝、钙或黏土矿物上，而有机磷则一部分以不稳定的形式存在或者以难溶性形式永久埋葬在沉积物中（Sondergaard et al. 2001）。化学连续提取法又分为若干种不同的方法，如三步法（de Groot et al. 1990）、四步法（Hietjes and Lijklema 1980）、五步法（Olila and Reddy 1993，Jensen and Thamdrup 1993）和六步法（Ruttenberg 1992）等。

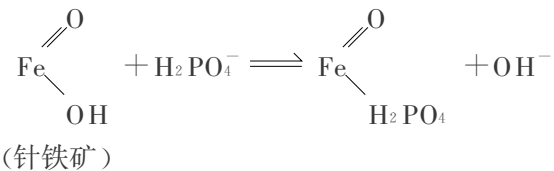
表 5-3 沉积物中磷的形态
Table 5-3 P-forms in the sediment

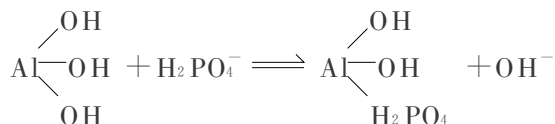
溶解性 Dissolved	PO ₄ ³⁻ ，有机磷 Organic P
颗粒态 Particulate	
铁 Iron	针铁矿 Fe(III) hydroxides，Fe(OOH)（吸附 Adsorption） 红磷铁矿 Strengite，FePO ₄ 蓝铁矿 Vivianite，Fe ₃ (PO ₄) ₂ ·8H ₂ O
铝 Aluminium	氢氧化铝 Al(OH) ₃ （吸附 Adsorption） 磷铝石 Variscite，AlPO ₄
钙 Calcium	羟基磷灰石 Hydroxyapatite，Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ OH ₂ 三斜磷钙石 Monetite，CaHPO ₄ 方解石 Calcite，CaCO ₃ （吸附 Adsorption）
黏土 Clay	吸附 Adsorption
有机态 Organic	“不稳定 Labile” “难溶性 Refractory”

（引自 Sondergaard et al. 2001）(Cited from Sondergaard et al. 2001)

1. 吸附态无机磷化合物

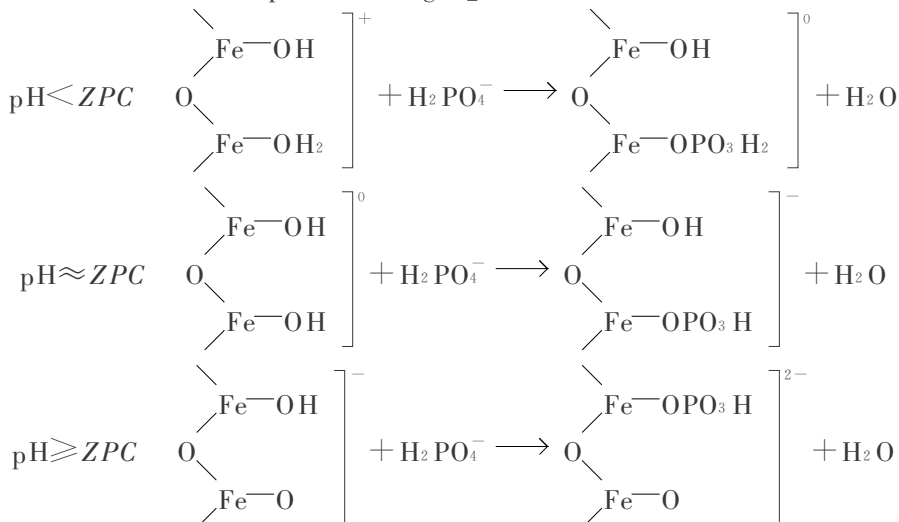
磷酸根或磷酸阴离子可通过各种作用力（静电吸引力、分子引力、化学键能等）被土壤/沉积物固相表面吸附（李志洪等 2005）。磷酸阴离子（主要是 H₂PO₄⁻ 和 HPO₄²⁻）可与黏土矿物上吸附的其他阴离子（如 OH⁻、SO₃⁻、F⁻ 等）进行交换吸附，如 Fe、Al 氧化物表面 OH⁻ 和磷酸阴离子交换：



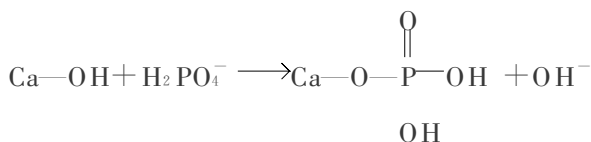


(氢氧化铝)

铁、铝氧化物的中心离子 Fe^{3+} 和 Al^{3+} 为电子接受体，配位体为羟基 ($-\text{OH}$) 或水合基 ($-\text{OH}_2$)，因配位体的活性较大，易被磷酸阴离子所取代 [ZPC 为电荷零点 (zero point of charge)]:



在酸性条件下，土壤/沉积物吸附磷最重要的黏土矿物为铁铝氧化物及其水氧化物。在碱性条件下，也常见方解石对磷酸阴离子的吸附，磷酸根先吸附在方解石表面，然后缓慢地转化为磷酸钙化合物（也可能先在溶液中形成磷酸钙化合物，然后沉积于方解石表面）:



吸附与解析处于动态平衡状态，吸附态磷向水中的释放过程与吸附饱和度、吸附类型、吸附位点及吸附结合能的大小有关。吸附饱和度越大或吸附结合能越低，磷的释放风险越大。

2. 矿物态无机磷化合物

石灰性土壤中主要是磷酸钙盐（磷灰石），酸性土壤中以磷酸铁和磷酸铝盐为主。磷灰石可写成 $\text{Ca}_5\text{X}(\text{PO}_4)_3$ ，其中 X 代表阴离子 F^- 、 Cl^- 或 OH^- ，有时还代表 CO_3^{2-} 和 O^{2-} 。土壤中的磷灰石主要有三种：氟磷灰石 $[\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}]$ 、

羟基磷灰石 $[Ca_5(PO_4)_3OH]$ 和碳酸磷灰石。除磷灰石外，土壤中的磷酸钙化合物还有很多种，如磷酸氢钙 $(CaHPO_4)$ 、磷酸三钙 $[Ca_3(PO_4)_2]$ 、磷酸八钙 $[Ca_8H_2(PO_4)_6]$ 及其系列水合物（李志洪等 2005）。

酸性土壤能形成数十种磷酸铁、铝矿，但主要有磷铝石 $[Al(OH)_2H_2PO_4]$ 和粉红磷铁矿 $[Fe(OH)_2H_2PO_4]$ 。其成分不太固定，其中 Al 和 Fe 可以互掺，Fe、Al 和 H_2PO_4 的比例随 pH 条件的改变而改变。分子式可以写成 $(Al,Fe)(H_2PO_4)_3(OH)_{3-n}$ （磷铝铁石）， n 随 pH 的改变而改变。在酸性土壤中存在被水化氧化铁所包裹的磷酸矿物，性质类似于绿磷铁矿 $[Fe_2(OH)_3PO_4]$ ，铁质化砖红壤中含量较丰富，又称闭蓄态磷。

三、土壤/沉积物中磷的固定

土壤/沉积物中磷的固定形式有化学固定、吸附固定和闭蓄态固定。

1. 化学固定

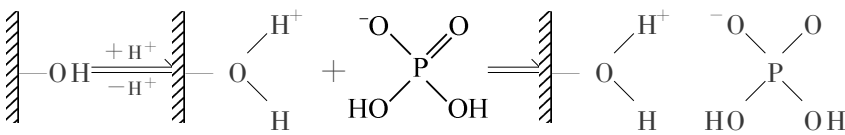
在中性、石灰性土壤中水溶性磷酸盐或弱酸溶性磷酸盐与土壤中水溶性钙镁盐、吸附性钙镁及碳酸钙镁作用发生化学固定：



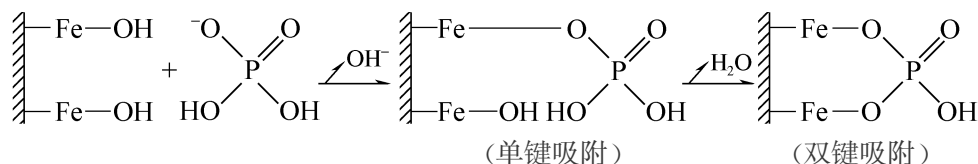
在酸性土壤中水溶性磷或弱酸溶性磷酸盐与土壤溶液中活性铁铝或代换性作用生成难溶性铁、铝沉淀，如磷酸铁铝 $(FePO_4 \cdot AlPO_4)$ 、磷铝石 $[Al(OH)_2 \cdot H_2PO_4]$ 、磷铁矿 $[Fe(OH)_2 \cdot H_2PO_4]$ 等。

2. 吸附固定

土壤/沉积物固相对溶液中磷酸根离子的吸附作用称为（离子）吸附固定。在土壤/沉积物中能以氧化物和水合氧化物形态存在的元素主要有铁、铝、锰、钛和硅等，因此表面带有羟基。水合氧化物表面的电荷是通过胶体表面羟基上 H^+ 的解离或羟基与溶液中 H^+ 的缔合而产生的。在低 pH 条件下，表面羟基吸附 1 个 H^+ 后，胶体表面带正电，经静电吸引力（一种物理作用力）的作用，与磷酸根离子形成非专性吸附（物理吸附）：



铁、铝多的土壤，磷酸根易与氢氧化铁（铝）、氧化铁（铝）的铁醇基 $(Fe-OH)$ 或铝醇基 $(Al-OH)$ 发生配位基交换，形成专性吸附（化学吸附），并向溶液中释放 OH^- ：



在化学吸附中，吸附物与固体表面间发生较强的相互作用，而物理吸附为弱吸附反应（李法虎 2006）。

3. 闭蓄态固定

在土壤学中，闭蓄态固定指磷酸盐溶液被溶度积很小的无定型铁、铝、钙等胶膜所包蔽的过程（或现象），在砖红壤、红壤、黄棕壤和水稻田中闭蓄态磷是无机磷的主要形式，占无机磷的 40% 以上（李志洪等 2005）。长江中下游湖泊沉积物中的闭蓄态磷含量很高，采自 25 个湖泊表层沉积物（5 cm）中的闭蓄态磷占总磷的 48%（朱广伟等 2005a）。

四、pH 对沉积物中磷释放影响的早期实验或野外研究

Macpherson 等（1958）用干燥的湖泊底泥在室温条件下研究了 pH 对沉积物磷释放的影响。从 8 个湖泊（分为 4 种类型，每种类型包括 2 个湖泊）采集表层沉积物（10 cm），在室温条件下将底泥风干、粉碎，然后测定磷在固相（沉积物）和水相（不同 pH 处理蒸馏水）中的分配。当 pH 从 6 增加至 8~9 时，沉积物中磷向水中的释放增加（图 5-2）。大致的趋势是：碱性条件下的释放强于酸性条件，底泥越肥沃，释放越强烈，贫瘠湖泊中的沉积物在酸性条件下几乎没有释放。该研究没有测定沉积物中不同形态的磷。

Kamp-Nielsen（1974）研究了 pH 对采自两个富营养湖泊（Furesø 湖和 Esrom 湖）的沉积物中磷的释放规律。两个湖泊的沉积物中富含 CaCO_3 ，含量分别为 50% 和 14%。用采自上述湖泊的未扰动柱状底泥（undisturbed sediment core）进行实验，将湖水用 GF/C 滤膜过滤去除藻类和碎屑后，再小心地注入沉积物柱中。实验于 7℃，分别在厌氧和耗氧两种条件下进行。在耗氧情况下，无 PO_4^{3-} 的释放发生；在厌氧状态下，铁和磷的释放在 pH 6.5~7.5 时达到最大值，当 pH 从 6.5 上升到 9.5 时，在厌氧条件下沉积物中的磷向上覆水中释放速率从约 $30 \text{ mg P}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ 下降到约 $10 \text{ mg P}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ （图 5-3 和图 5-4）。Esrom 湖与 Furesø 湖的结果相差 0.4 个 pH 单位，可能源自二者沉积物中 CaCO_3 含量的差异，即沉积物中 CaCO_3 含量越高，磷呈现最大释放速率处的 pH 越小。钙的释放在 pH 4.5~7 缓慢下降，pH 7~9 时相对稳定，而 pH > 9 以后钙大量沉淀，而氧化还原状态对钙的释放几乎没有影响（图 5-5）。沉积物和上覆水之间氮的交

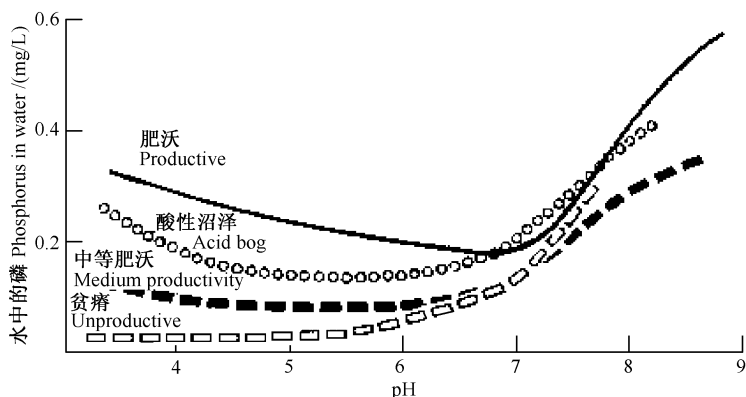


图 5-2 pH 与沉积物磷释放的关系，将 100 mg 粉碎的底泥放入盛有 50 ml 蒸馏水的器皿中，振荡 1 h。每个值为同一类型的两个湖泊的平均值。沉积物被分为四种类型：酸性沼泽、肥沃、中等肥沃（排水边缘耕地）和贫瘠（排水花岗岩-石英岩）（引自 Macpherson et al. 1958）

Fig. 5-2 Relation of pH to inorganic phosphorus which was found in solution after 50 ml of distilled water had been shaken up for one hour with 100 mg of powdered mud. The values for pairs of lakes of each type have been averaged. The sediments were divided into four types, namely acid bog, productive, medium productivity (draining marginal farm land), and unproductive (draining granite-quartzite) (Cited from Macpherson et al. 1958)

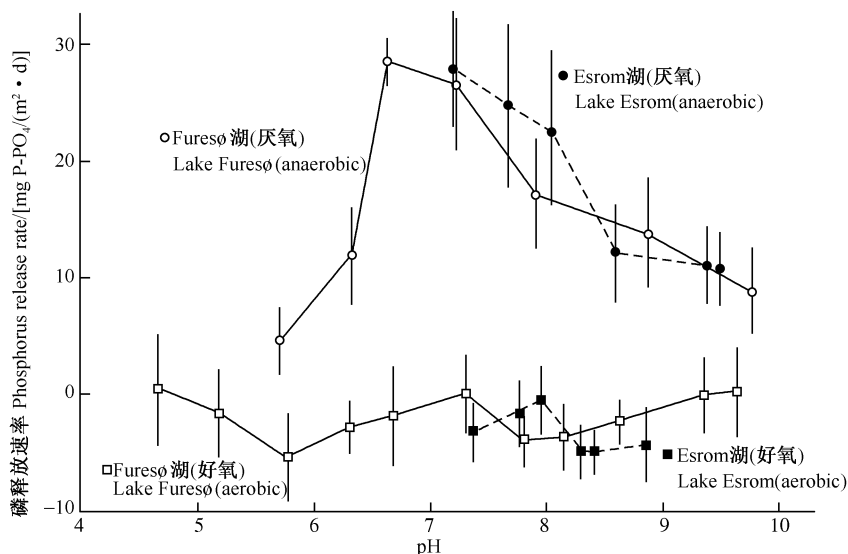


图 5-3 pH 和氧化状态对采自丹麦 Furesø 湖和 Esrom 湖的未扰动柱状底泥磷释放速率的影响（引自 Kamp-Nielsen 1974）

Fig. 5-3 Effects of pH and oxidation state on phosphorus release rate from undisturbed sediment cores from Lake Furesø and Lake Esrom (Cited from Kamp-Nielsen 1974)

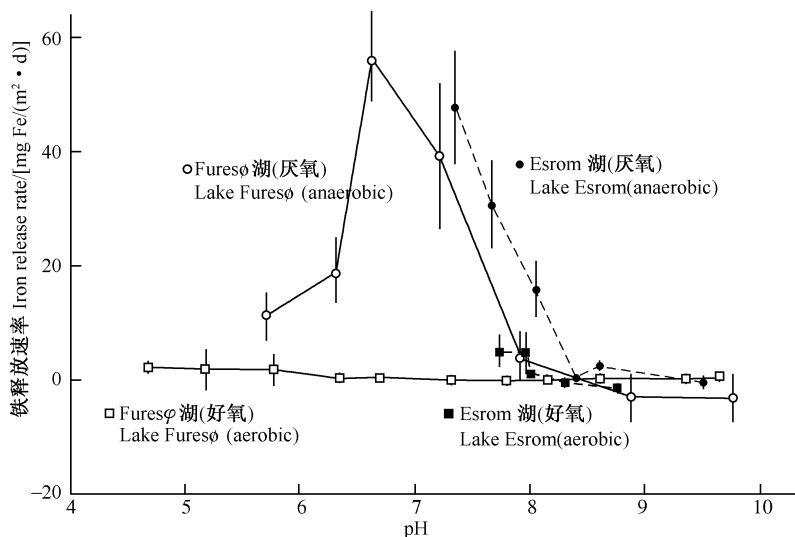


图 5-4 pH 和氧化状态对采自丹麦 Furesø 湖和 Esrom 湖的未扰动柱状底泥铁释放速率的影响 (引自 Kamp-Nielsen 1974)

Fig. 5-4 Effects of pH and oxidation state on iron release rate from undisturbed sediment cores from Lake Furesø and Lake Esrom (Cited from Kamp-Nielsen 1974)

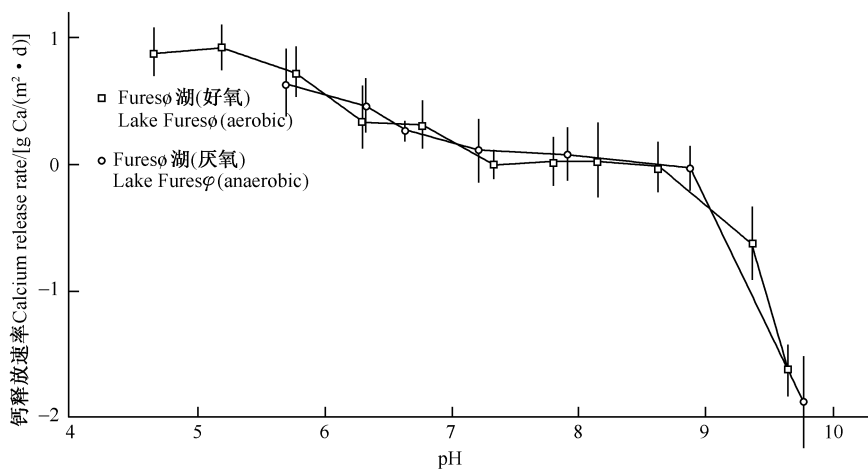


图 5-5 pH 和氧化状态对采自丹麦 Furesø 湖的未扰动柱状底泥钙释放速率的影响 (引自 Kamp-Nielsen 1974)

Fig. 5-5 Effects of pH and oxidation state on calcium release rate from undisturbed sediment cores from Lake Furesø (Cited from Kamp-Nielsen 1974)

换十分复杂。首先，氧化还原状态对氨的释放有显著影响，在厌氧状态下的释放远大于在耗氧状态的释放（图 5-6），但 pH 对氨释放的影响远不及对磷释放的影响；此外，实验过程中硝态氮大量消失，其中在 pH6.5~8 时厌氧状态下硝态氮的损失更为显著（图 5-7）。

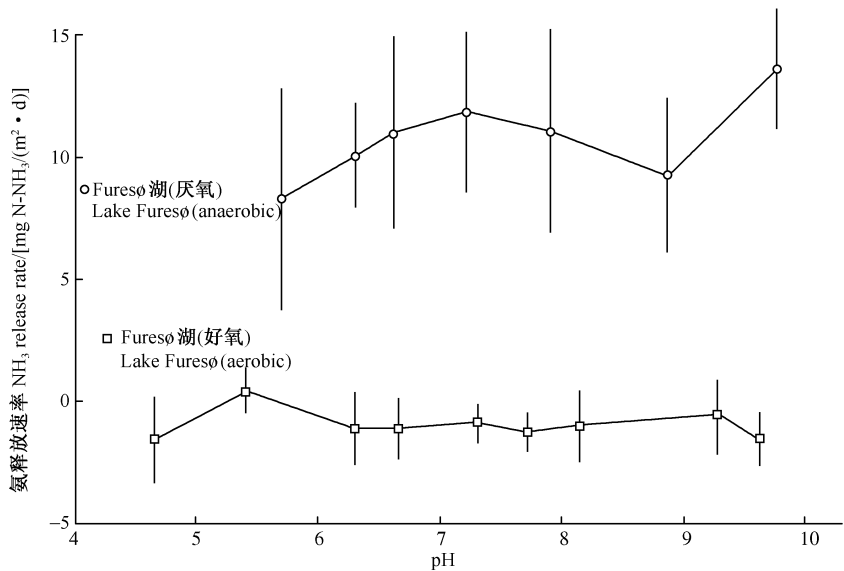


图 5-6 pH 和氧化状态对采自丹麦 Furesø 湖的未扰动柱状底泥氨释放速率的影响
(引自 Kamp-Nielsen 1974)

Fig. 5-6 Effects of pH and oxidation state on ammonia release rate from undisturbed sediment cores from Lake Furesø (Cited from Kamp-Nielsen 1974)

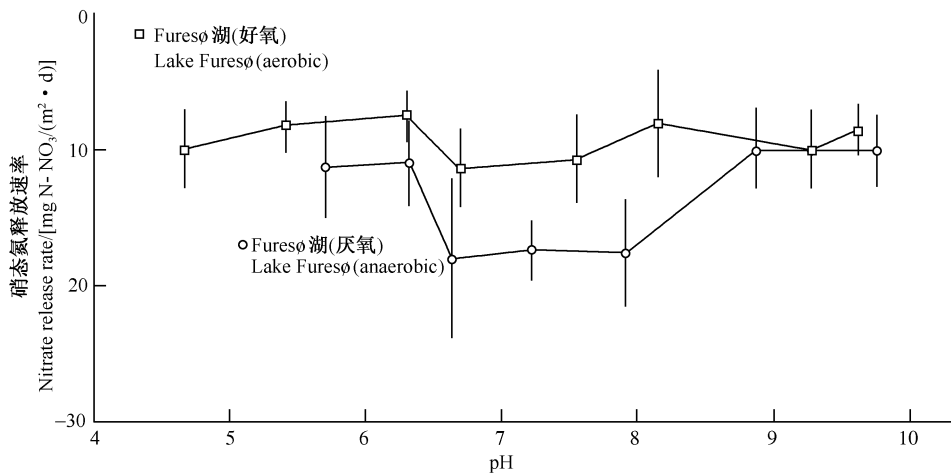


图 5-7 pH 和氧化状态对采自丹麦 Furesø 湖的未扰动柱状底泥硝态氮释放速率的影响
(引自 Kamp-Nielsen 1974)

Fig. 5-7 Effects of pH and oxidation state on nitrate release rate from undisturbed sediment cores from Lake Furesø (Cited from Kamp-Nielsen 1974)

Andersen (1975) 通过室内实验研究了 pH 对丹麦的 Kvindsø 湖沉积物磷释放的影响。用采自该湖的未扰动柱状底泥进行实验，实验温度为 20℃，上覆水保持好氧状态，每隔 4~5 d 用 GF/C 滤膜过滤过的湖水置换上覆水。磷的释放在 pH7.7~9.5 时随 pH 的增加有规律地增加，但是当 pH>9.5 时，释放变得不规则，并且下降 (图 5-8)。通过进一步的实验，发现当 Ca 的初始浓度为 40 mg/L 时，从上覆水中沉淀的钙在 $8 < \text{pH} < 11$ 的范围内随 pH 的增加而直线增加。再假定羟磷灰石 (hydroxyapatite) 的 $\text{P} : \text{Ca} = 0.465$ ，依此可以估算沉淀的磷，而净释放磷和沉淀磷的总和可称为粗释放量，这样粗释放速率与 pH 之间存在很好的相关关系 (图 5-9)。因此，该实验中沉积物磷在碱性条件下的净释放包括两个过程：① 磷从沉积物的解析 (dissolution)；② 通过羟磷灰石 $[\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2]$ 的沉淀将磷带回沉积物。

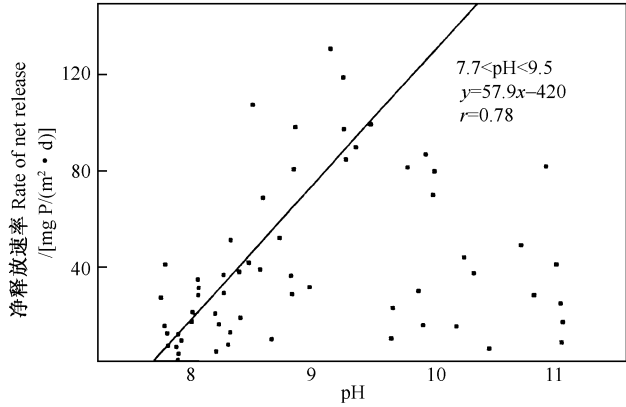


图 5-8 在 20℃条件下，采自丹麦 Kvindsø 湖的未扰动柱状底泥的磷净释放速率 (引自 Andersen 1975)

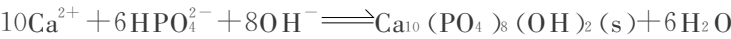
Fig. 5-8 Rate of net orthophosphate release from undisturbed Lake Kvindsø sediment at 20℃ (Cited from Andersen 1975)

Andersen(1975) 提出了 pH 增加导致吸附在黏土矿物上的磷解析的反应机制：

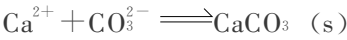
1) 从黏土矿物的解吸附 (Me 为金属元素如铁、铝等)：



2) 在 pH、P 和 Ca 的浓度足够高的情况下，形成羟磷灰石沉淀：



3) 在 pH 和 Ca 的浓度足够高但 P 浓度低的情况下，形成方解石 (calcite)：



4) 在高浓度 P 的条件下，方解石转变成羟磷灰石：



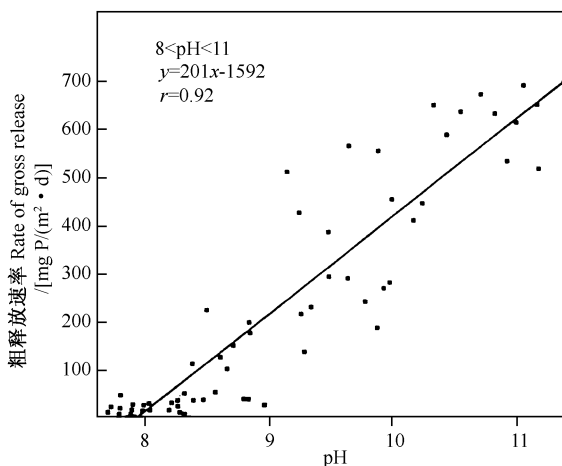


图 5-9 在 20°C 条件下, 采自丹麦 Kvindsø 湖的未扰动柱状底泥的磷粗释放速率 (引自 Andersen 1975)

Fig. 5-9 Rate of gross liberation of orthophosphate from undisturbed Lake Kvindsø sediment at 20°C (Cited from Andersen 1975)

这样, 在碱性水体中磷会在沉积物中形成更稳定的结合, 因为 pH 的增加可使被吸附的磷释放, 而磷结合成磷灰石后在 $\text{pH} > 7$ 的条件下实际上是不溶的 (Stumm and Morgan 1970, Kamp-Nielsen 1974, Serruya et al. 1974)。

Andersen (1974) 对丹麦 6 个浅水富营养湖泊进行了为期两年的研究, 湖泊的滞留时间为 11~130 d, 平均水深 1.2~5 m, 营养负荷为 $2.2 \sim 16.5 \text{ g P}/(\text{m}^2 \cdot \text{a})$ 和 $24 \sim 175 \text{ g N}/(\text{m}^2 \cdot \text{a})$; 通过营养盐的收支研究发现, 在一些湖泊中, 夏季沉积物中的正磷酸盐的释放 [达到 $1.2 \text{ g P}/(\text{m}^2 \cdot \text{月})$] 导致湖水中正磷酸盐浓度的显著增加 (从约 0.1 mg P/L 增加到 0.75 mg P/L), 认为有两种可能的机制导致沉积物中磷的释放: ①由于沉淀下来的浮游生物的分解导致了沉积物表面形成了一个厌氧层, 这样 Fe(III) 被还原成 Fe(II) , 与铁结合的磷解吸附而进入水相; ②夏季湖水中的高 pH (上升到约 10.5) 可使被吸附的磷解吸附或者 Al(OH)_3 解离为 Al(OH)_4^- , 并同时释放出结合到 Al(OH)_3 上的磷。他们认为, 无论是氧化还原电位下降还是 pH 上升对浅水湖泊的影响都是最大的, 因为光合作用对 pH 的改变因单位面积的水容积, 即缓冲能力的下降而上升, 此外, 在大多数浅水湖泊中浮游生物的沉淀可能因较短的水柱而在沉淀过程中只有较短的时间进行分解。他们还通过对所研究湖泊中磷释放最强烈的 Kvindsø 湖中的未扰动柱状底泥在好氧、 $\text{pH } 7.9 \sim 8.2$ 及不同温度 (4.7°C 、 8.5°C 、 14.3°C 和 18.9°C) 条件下的室内实验发现, 磷释放速率的变化不大 [$2.5 \sim 5 \text{ mg P}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$], 因此推测, 所研究湖泊中夏季磷释放与温度的增加关系不大。另一方面, 在室内实验中获得的磷释放速率远低于湖泊中的释放速率, 可能与浅水湖泊中风浪强烈地扰动表层沉积物有关。

五、pH 和氧化还原电位对沉积物的磷吸附与解析的影响

Zhou 等 (2005) 从太湖的 T1 和 T4 采样点采集表层 (0~5 cm) 沉积物, 研究了 pH 对沉积物的磷吸附的影响。T1 位于太湖的五里湖, 属超富营养型; T4 位于太湖湖心, 属中营养型。T1 点沉积物中的活性铁 Fe_{act} 、铝 Al_{act} 的含量 (分别为 30.28 mg/g DW 和 8.98 mg/g DW) 远高于 T4 中的 (分别为 5.50 mg/g DW 和 1.38 mg/g DW); Fe_{act}/Fe_{total} 、 Al_{act}/Al_{total} 在 T1 点 (分别为 0.785 和 0.233) 远高于 T4 点 (分别为 0.255 和 0.037)。沉积物先室温干燥、粉碎, 添加磷的初始浓度为 0.5 mg/L, 然后在恒温 (20℃) 条件下振荡 48 h。实验结果表明, 在 $pH_a < pH < pH_b$ 的范围内, 磷的吸附量维持在一个较高的水平, 且变化不大, 但在这一 pH 区域之外, 吸附量急剧下降, 且活性铁铝含量高的 T1 站下降明显 (图 5-10)。笔者认为, 当 $pH < pH_a$, 带正电荷的固相表面将会和溶液中的 H^+ 去竞争结合溶液中游离的反应性磷 (SRP), 但是由于此区间的 pH 很低, 溶液中的 H^+ 浓度很大, 所以 H^+ 将更有能力去与 SRP 结合, 导致此时磷吸附量大大减少; 另一方面, 当 $pH > pH_b$ 时, 溶液中的 OH^- 大幅增加, 与溶液中的 SRP 竞争沉积物表面的吸附位点, 导致该 pH 区域内磷吸附量的降低; 当 $pH_a < pH < pH_b$ 时, 带正电的沉积物表面有能力与此时浓度不太大的 H^+ 竞争捕获溶液中的 SRP, 且此时 OH^- 浓度也不太大, 所以 SRP 也足以与 OH^- 竞争吸附在沉积物表面上, 故在该 pH 区间内, 磷的吸附量会较大, 且能维持在一个较高的水平上。

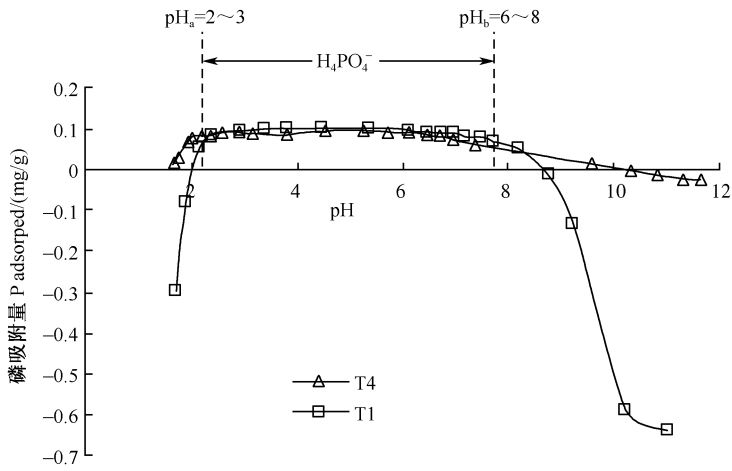


图 5-10 pH 对磷在太湖采样点 T1 和 T4 沉积物上吸附的影响 (引自 Zhou et al. 2005)

Fig. 5-10 Effects of pH on phosphorus adsorption on sediment from Stations T1 and T4 of Lake Taihu (Cited from Zhou et al. 2005)

氧化还原反应指化学反应中元素发生氧化数变化的反应。氧化还原电位 (oxidation-reduction potential, ORP) 用来表征氧化还原体系中氧化还原能力的大小。土壤/沉积物中主要的氧化还原体系包括氧体系、铁体系、锰体系、氮体系、硫体系及有机还原物质等。由于土壤/沉积物中的氧化还原反应大多数都有 H^+ 的参加, 因此 pH 影响氧化还原体系的 ORP 值 (李伏生 2006)。一般认为, 与铁氧化物结合的磷对 ORP 值的变化敏感, 如低 ORP 值可导致 $Fe(OOH)$ 中 $Fe(III)$ 的还原。在 Zhou 等 (2006) 的实验中, 不同沉积物的 ORP 值对 pH 变化的响应模式有所不同 (图 5-11), 当 $pH < pH_a$ 时, ORP 值最高, 但磷的吸附量不是最大而是急剧下降, 尽管高 ORP 值使沉积物颗粒表面对磷具有高亲和力, 但此时溶液中游离 H^+ 浓度很高, H^+ 仍然能够战胜固相表面“抢夺”溶液中的

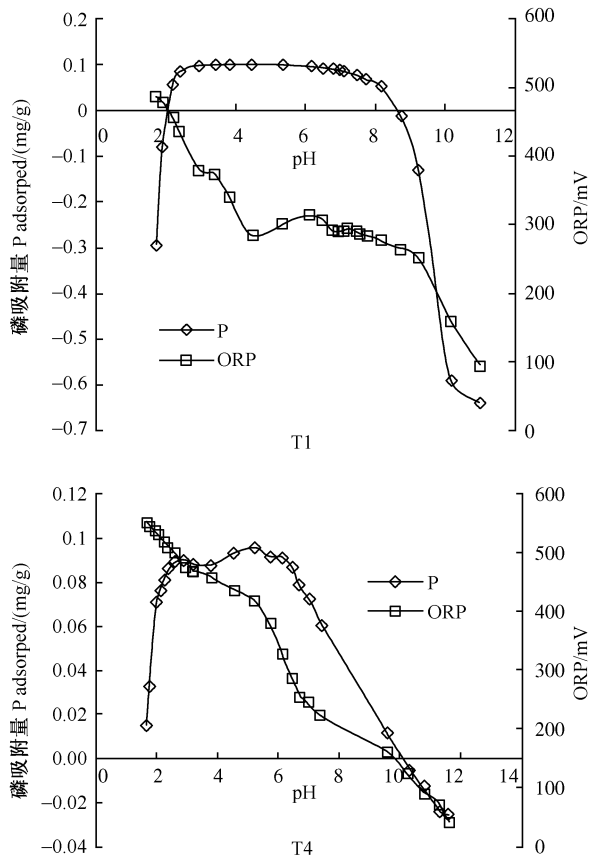


图 5-11 pH 和氧化还原电位 (ORP) 对磷在太湖采样点 T1 和 T4 沉积物上吸附的影响 (引自 Zhou et al. 2005)

Fig. 5-11 Effects of pH and oxidation-reduction potential (ORP) on phosphorus adsorption on sediment from Stations T1 and T4 of Lake Taihu (Cited from Zhou et al. 2005)

SRP。当 $pH_a < pH < pH_b$ 时，在活性铁含量较低的 T4 站，磷吸附量与 ORP 值具有一定的正相关关系，而在活性铁含量较高的 T1 站，磷吸附量受 ORP 值变化的影响反而很小，这多少有些难以解释。当 $pH > pH_b$ 时，磷的吸附量急剧下降，这一方面因为 $Fe(OOH)$ 中的 $Fe(III)$ 还原成 $Fe(II)$ ，另一方面因为不断增加的 OH^- 与磷竞争沉积物表面的吸附位点。

六、结 语

在土壤学中，关于土壤黏土矿物的物理化学结构、土壤胶体表面化学、离子吸附与交换过程及氧化还原反应等都有十分系统的研究，而关于湖泊沉积物的相关研究要少得多。由于构成地球表面土壤和水体沉积物的主体成分均来自水-岩化学反应生成的非水溶性次生矿物，两者之间应该有很多相似之处。

与碳酸类似，磷酸也是一种多元酸，在水中的存在形式极为复杂多样。而且磷常常与钙、铁、铝等形成金属矿物或吸附，或与黏土矿物的金属氧化物或金属氢氧化物进行离子交换，这些过程不仅与沉积物的结构密切相关，而且还受到一系列物理、化学（特别是 pH ）和生物因素的影响。因此，水-沉积物界面的磷的行为十分复杂。

第六章 Fe-P、Ca-P 和 Al-P 与沉积物中磷释放的关系

从第五章可知，磷常常与钙、铁、铝等金属离子或化合物结合，因此铁结合磷（Fe-P）、铝结合磷（Al-P）和钙结合磷（Ca-P）应该是沉积物磷存在的主要形式。不同形态磷的比例与沉积物磷释放的关系如何？影响沉积物中磷形态变化的因素是什么？

一、沉积物中磷释放速率与磷形态的关系

张路（2006）从长江中下游 14 个湖泊中采集未扰动柱状沉积物样品，进行了室内控温释放实验，测定 PO_4^{3-} 在 3 d 中的平均表观释放速率。发现磷释放速率与 Fe-P 呈显著正相关，与 Al-P、Ca-P 和 Org-P 相关不显著（图 6-1）。

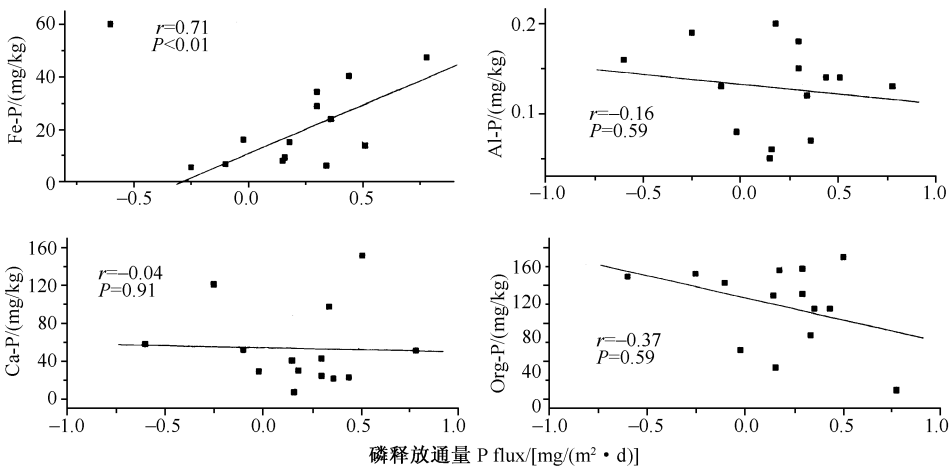


图 6-1 长江中下游 14 个湖泊中未扰动沉积物中 PO_4^{3-} 的释放速率与磷形态的关系
(修改自张路 2006)

Fig. 6-1 Correlation between PO_4^{3-} release rate of undisturbed sediment cores and P forms in sediments collected from 14 lakes in the middle and lower reaches of the Yangtze River (Modified from Zhang 2006)

二、沉积物中 Fe-P/Ca-P 比与磷释放的关系

Huang 等（2005a）从太湖、巢湖和龙感湖采集表层（0~5 cm）沉积物，冻干粉碎后，在好氧（Eh 200~680 mV）和恒温（20℃）条件下振荡 4 h，研究

了 pH、沉积物 Fe-P/Ca-P 比与磷释放三者之间的关系。他们发现，Fe-P/Ca-P<0.5 的沉积物在低 pH 时释放量最大，而 Fe-P/Ca-P>1 的沉积物在高 pH 时的释放量最大（图 6-2），并通过伽辽金插值法描述了三者之间的关系（图 6-3）。

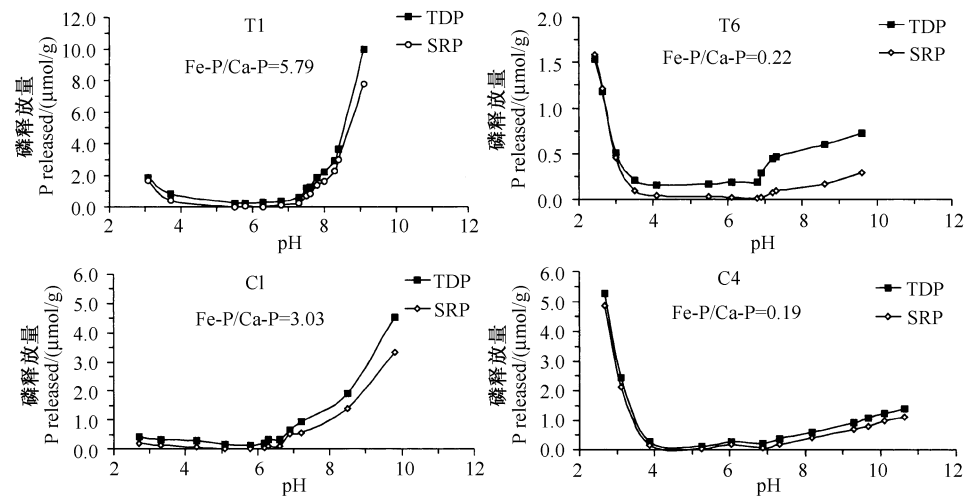


图 6-2 pH 对不同 Fe-P/Ca-P 比沉积物磷释放的影响（引自 Huang et al. 2005a）

采样点 T1 和 T6 位于太湖，C1 和 C4 位于巢湖

Fig. 6-2 Effects of pH on phosphorus release from lake sediments with different Fe-P/Ca-P ratios (Cited from Huang et al. 2005a)

The sampling sites T1 and T6 were located in Lake Taihu, and C1 and C4 in Lake Chaohu

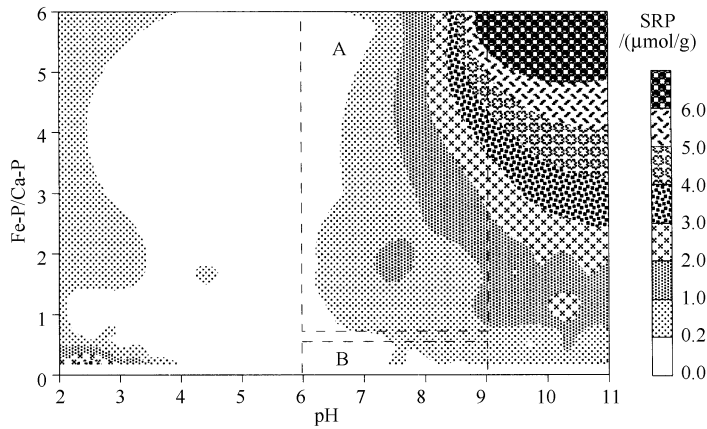


图 6-3 不同类型沉积物磷释放对 pH 和 Fe-P/Ca-P 比变化的响应（n=118）

（引自黄清辉等 2006）

Fig. 6-3 Release of soluble reactive phosphorus (SRP) from different types of sediments in response to the changes of both pH value and Fe-P/Ca-P ratio (n=118) (Cited from Huang et al. 2006)

尽管沉积物的 Fe-P/Ca-P 比差异很大，但是铁磷释放的百分数与溶液的 pH 有很好的相关性（图 6-4）；释放实验后在酸性条件下沉积物中残留的钙磷含量随溶液 pH 的增加而增加，即显示了较强的释放；而在碱性条件下残留的钙磷含量恒定，基本无钙磷的释放（黄清辉等 2006）。Huang 等（2005a）认为，Fe-P/Ca-P 比可以作为评价酸性或碱性条件下沉积物磷释放风险的简要指标。

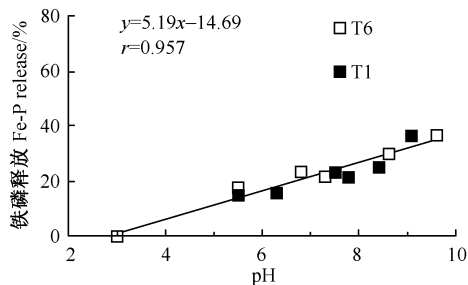


图 6-4 pH 对太湖两个具有显著 Fe-P/Ca-P 比差异的沉积物样点（T6 和 T1）中铁磷释放百分数的影响（引自黄清辉等 2006）

Fig. 6-4 Effects of pH on the percentage of Fe-P release in the sediment of two stations (T6 and T1) in Lake Taihu with significantly different ratio of Fe-P/Ca-P (Cited from Huang et al. 2006)

在强碱性条件下，沉积物磷的释放主要受到 PO_4^{3-} 和 OH^- 对沉积物中铁离子 Fe(III) 的配位竞争的控制：随着上覆水 pH 的升高， PO_4^{3-} 与铁化合物的结合位点减少（Andersen 1974，1975，Lijklema 1980），导致沉积物中 Fe/Al-P 含量和质量分数也随之降低，这种配位竞争机制可以解释为何在高 Fe-P/Ca-P 比沉积物中高 pH 促进磷的强烈释放（Huang et al. 2005a）；而在低 Fe-P/Ca-P 比沉积物中，高 pH 一方面增加 Fe/Al-P 的释放，另一方面促进 Ca-P 固体的形成而降低 PO_4^{3-} 的浓度，磷的净释放量大小取决于两者的相对强度。

三、影响沉积物中 Fe-P/Ca-P 比变化的因素

污水排放与水产养殖显著增加了沉积物的 Fe-P/Ca-P 比。黄清辉（2006）研究了采自太湖、巢湖和龙感湖等湖泊中的不同湖区沉积物中不同形态磷（铁/铝磷、钙磷、有机磷）的关系，发现靠近城市污水排放点（T1 和 C1）的沉积物中 Fe/Al-P 质量分数较高，而在靠近湖水出湖口附近的沉积物中 Ca-P 质量分数较高（图 6-5）；T6 和 C4 的沉积物中较高的 Ca-P 质量分数可能与其较高的砂组分比例有关。污水排放可能间接地促进了磷酸盐在铁/铝的氧化物/氢氧化物上的结合与吸附。

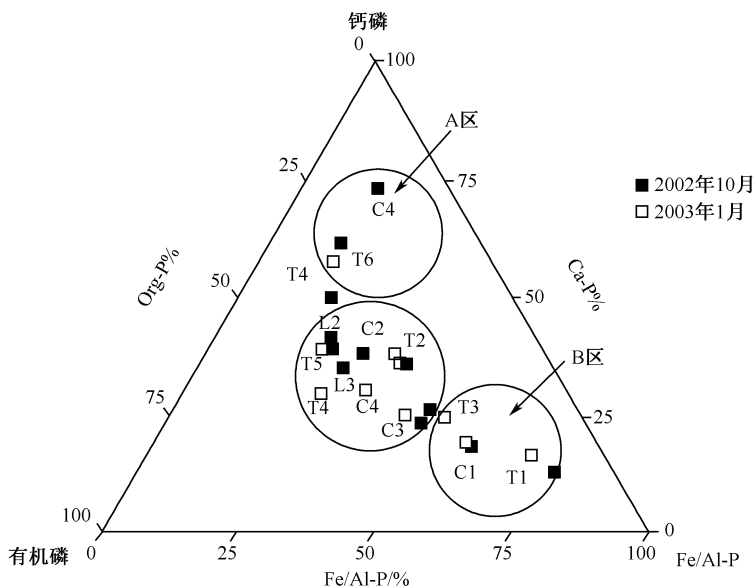


图 6-5 太湖 (T)、巢湖 (C) 和龙感湖 (L) 的沉积物中磷形态百分比分配三角图
(引自黄清辉 2006)

A 区：靠近湖水出湖区；B 区：城市污水入湖区

Fig. 6-5 Triangle graphics of the percentage distribution of P forms in the sediments of Lakes Taihu (T), Chaohu (C) and Longgan (L) (Cited from Huang 2006)

A: near the outlet of lake water; B: near the inlet of urban wastewater

在武汉东湖罗非鱼网箱养殖（投饵）区的沉积物中的 Fe-P/Ca-P 比 (19.5) 比邻近的非网箱养殖区沉积物中的 Fe-P/Ca-P 比 (17.7) 高 (Zhang et al. 2004)。

四、富营养化对巢湖沉积物中 Fe-P、Ca-P 和 Al-P 含量的影响

张敏等 (2005) 对巢湖 6 个采样点的沉积物的分析结果表明，TP 与 Al 和 Fe 的含量呈显著正相关，而与 Ca 的含量无显著相关性 (图 6-6)。类似地，TP 与 Al-P 和 Fe-P 的含量呈显著正相关，而与 Ca-P 的含量无显著相关性 (图 6-7)。显然，与 P 的结合率中 Al 最低，Ca 最高，Fe 居中。因此，在巢湖中，随着沉积物中 TP 含量的增加，Fe-P 和 Al-P 的含量均显著增加，但 Fe-P 的增加速率更快 (直线回归的斜率更大)。Sundareshwar 和 Morris (1999) 报道，潮间带沼泽沉积物中 TP 含量与 Al ($r^2 = 0.89$)、Fe ($r^2 = 0.77$) 的含量呈显著正相关，而与 Ca 无显著相关性。因此，随着沉积物中 TP 含量的上升，Al 和 Fe 的含量也显著增加。

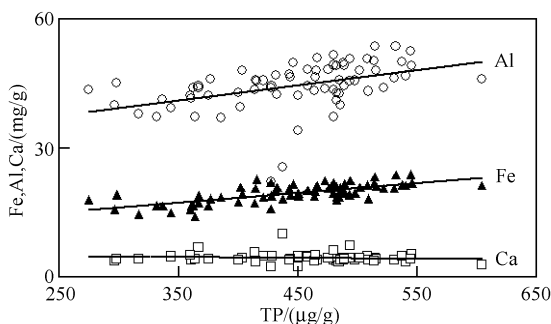


图 6-6 巢湖沉积物中 TP 与 Al、Fe、Ca 的相关性 (引自张敏 2005)

Fig. 6-6 Relation between TP and Al, Fe and Ca in the sediment of Lake Chaohu (Cited from Zhang et al. 2005)

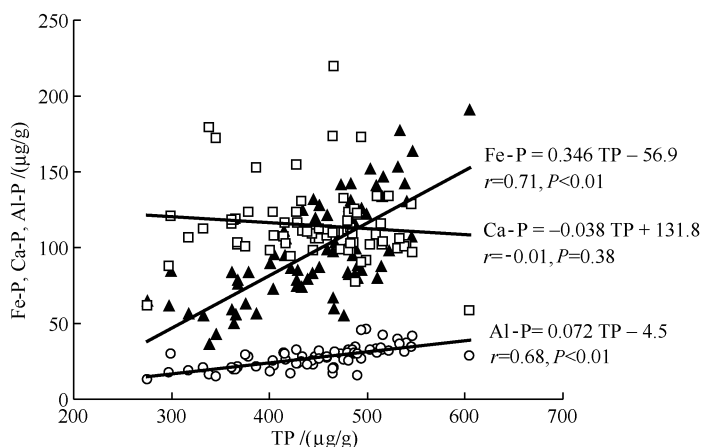


图 6-7 巢湖沉积物中 TP 与 Al、Fe、Ca 的相关性 (数据引自张敏 2005)

Fig. 6-7 Relation between TP and Al, Fe and Ca in the sediment of Lake Chaohu
(Date are cited from Zhang 2005)

五、富营养化对长江中下游湖泊沉积物中 Fe-P、Ca-P 和 Al-P 含量的影响

根据朱广伟等 (2005a) 2003 年 4 月的数据, 得到长江中下游 25 个湖泊表层 (0~5 cm) 沉积物中 TP 与 Fe-P 和 Ca-P 的回归关系, 如图 6-8 所示, TP 与 Fe-P 和 Ca-P 均有显著的正相关关系, 但是随着 TP 的上升, Fe-P 的增加速率远快于 Ca-P (直线回归的斜率相差近 11.8 倍)。根据张敏 (2005) 2002~2004 年的数据, 得到长江中下游 28 个湖泊表层 (0~10 cm) 沉积物中 TP 与 Fe-P、Ca-

P 和 Al-P 的回归关系，如图 6-9 所示，TP 与 Fe-P 和 Al-P 均有显著的正相关关系，而与 Ca-P 无相关性，但是随着 TP 的上升，Fe-P 的增加速率远快于 Al-P（直线回归的斜率相差近 13.6 倍）；TP 与 Fe 和 Al 也有显著的正相关关系（但斜率非常小），而与 Ca 无相关性（图 6-10）。在上述两个研究中，TP 与 Fe-P 的直线回归的斜率十分接近（0.435 vs 0.518）。

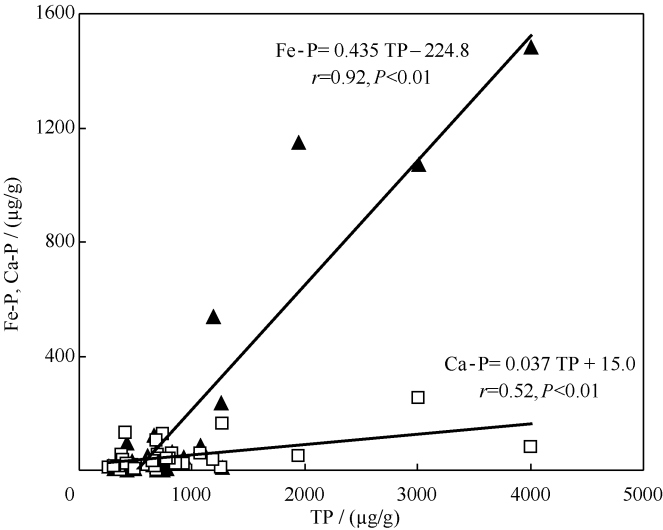


图 6-8 长江中下游 25 个湖泊表层（0~5 cm）沉积物中 TP 与 Fe-P 和 Ca-P 的回归关系
（数据引自朱广伟等 2005a，但东湖数据引自张敏 2005）

Fig. 6-8 Regressive relationships between TP and Fe-P, Ca-P in the surface sediments (0~5 cm) of 25 lakes in the middle and lower reaches of the Yangtze River (Data are cited from Zhu et al. 2005, while data of Lake Donghu are from Zhang 2005)

综上所述，在长江中下游湖泊的沉积物中，可与磷结合的主要金属元素的丰度为 Al>Ca>Fe，但是，三种金属元素与磷的结合能力却正好相反，即 Fe>Ca>Al，这种差异在 TP 含量越高的沉积物中越显著。因此，长江中下游湖泊富营养化的结果是导致沉积物中 Fe-P 的大幅上升，而 Al-P 仅有轻微上升，而 Ca-P 有时有轻微上升，有时变化不显著。Fe-P 含量的大幅上升并非由于 Fe 含量的上升所致（二者的斜率相差 65.6 倍）。

需要指出的是，铝是地壳中第 3 位丰富的元素，但是人们对其生物学功能知之甚少，一般认为生物系统并不特别需要铝来行使合适的功能，这可能与铝在环境中的低溶解度及在厌氧条件下被原始的生物利用排除了需铝的代谢途径的进化有关（Wood 1984，1985，Gensemer and Playle 1999）。通过分化产生的溶解性铝的数量仅占环境中总铝含量的很小一部分。铝在 pH6~8 时相对难溶，但在复杂的配合物存在及低温条件下，铝在更酸性或更碱性的条件下溶解度增加

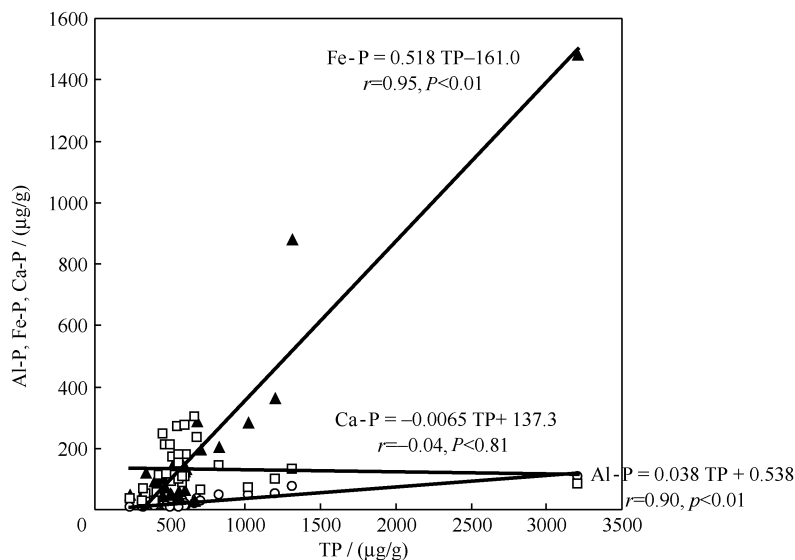


图 6-9 长江中下游 28 个湖泊表层 (0~10 cm) 沉积物中 TP 与 Fe-P、Ca-P 和 Al-P 的回归关系 (数据引自张敏 2005)

Fig. 6-9 Regressive relationships between TP and Fe-P, Ca-P and Al-P in the surface sediments (0~10 cm) of 28 lakes in the middle and lower reaches of the Yangtze River (Data are cited from Zhang 2005)

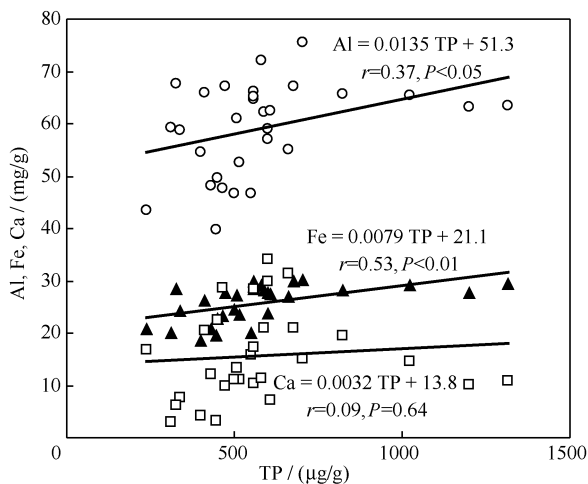


图 6-10 长江中下游 28 个湖泊表层 (0~10 cm) 沉积物中 TP 与 Fe、Ca 和 Al 的回归关系 (数据引自张敏 2005)

Fig. 6-10 Regressive relationships between TP and Fe, Ca and Al in the surface sediments (0~10 cm) of 28 lakes in the middle and lower reaches of the Yangtze River (Data are cited from Zhang 2005)

(Driscoll and Postek 1996), 水合铝由无机的铝氢氧化物组成 $[Al^{3+}$ 、 $AlOH^{2+}$ 、 $Al(OH)_2^+$ 、 $Al(OH)_3$ 和 $Al(OH)_4^-]$, 其比例随 pH 的变化而变化 (Gensemer and Playle 1999)。水合铝也与一些阴离子 (如 F^- 、 PO_4^{3-} 、 SO_4^{2-}) 形成无机复合物, 并随着 pH、无机配合物的浓度、离子强度和水温的变化而改变。在中性 pH 水体中, 一般活性铝 [水合铝离子 (aqueous ionic Al)] 的浓度小于 $10 \mu\text{g/L}$, 而在酸性 ($\text{pH} < 5$) 水体中, 活性铝的含量能达到 $200 \sim 500 \mu\text{g/L}$ 或更高 (Hongve 1993)。在长江流域, 沉积物中 Al 的平均含量达 $59(39.8 \sim 75.5) \text{ mg/g}$ (图 6-10)。

六、水中铁的形态及沉积物中铁与磷的结合比例

溶解性铁可以以亚铁 (Fe^{2+}) 或三价铁 (Fe^{3+}) 的形式存在, 亚铁比三价铁组分更易溶于水 (Millero and Aicher 1995, Stumm and Morgan 1995)。自然水体中铁的含量及在氧化状态下 Fe^{2+} 被氧化成 Fe^{3+} 的速率主要依赖于 pH、 E_h 和温度。

溶解性亚铁主要以水合 Fe^{2+} 和水合羟离子 (hydrated hydroxo ion) 的形式存在, 其溶解度主要取决于 Fe(OH)_2 、 FeCO_3 和 FeS 的溶解度。一方面在有氧的自然水体的正常 pH 范围内 Fe(OH)_2 的溶解度极低, 另一方面 FeS 的溶解度也极低 (以无定形的或稳定的晶体状态存在), 因此, 亚铁的溶解性主要受控于 FeCO_3 的溶解性。除非 pH 很高 (> 10), 如果水体被 CaCO_3 所饱和, 则 CaCO_3 的溶解度将是 FeCO_3 的 200 倍; 在碳酸氢根浓度很低的软水中或多或少含有相对较高的 Fe^{2+} (虽然大部分被氧化成 Fe^{3+})。譬如, 在 pH7 的条件下, 一个不含碳酸氢根的水体所含有的 Fe^{2+} 比一个碱度为 2 meq/L ($1 \text{ meq/L} = 0.5 \text{ mmol/L}$) (这也是许多水体的平均值) 的水体高 1000 多倍 (Wetzel 2001)。自然水体中三价铁最常见的种类为水合氢氧化铁 Fe(OH)_3 , 在平衡状态下, 当 pH 为 $5 \sim 8$ 时, Fe(OH)_3 主要以固体形式存在 [因其溶解度很低 (25°C 时的平衡常数约为 10^{-36})], 而其他不溶性三价铁盐不很重要。

在不存在有机质及仅基于以 pH 和 E_h 介导的溶解度标准的情况下, 自然水体中可存在多种形式的无机铁。氢离子和电子对水合铁 (aqueous iron) 平衡的影响如图 6-11 所示。

地表岩石的化学风化作用 (主要是在 H_2O 、 CO_2 、 O_2 及生物分泌的各种有机酸的作用下) 对天然水体中的离子组成和含量极为重要, 这种作用可归结为水解作用和氧化作用。地球表面在酸性物质参与下的水-岩化学反应将岩石一分为二: 反应生成的非水溶性产物为次生矿物, 构成地球表面土壤和水体沉积物的主体成分; 反应后的水溶性产物则进入天然水体, 成为天然水的主要溶质成分 (陈静生 2006)。譬如, 最普通的铁的水-岩化学反应如下 (Stumm and Morgan 1995):

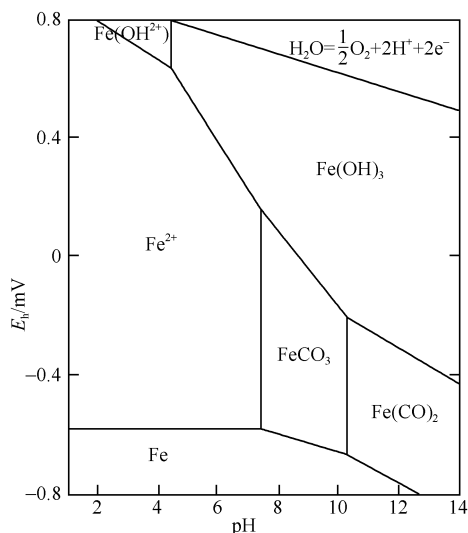
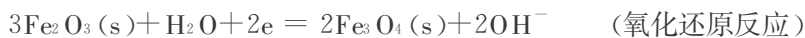


图 6-11 在不同 pH 和氧化还原电位 E_h 的条件下, 各种形态铁的近似分布。假定碱度为 2 meq/L, 线代表溶解性 Fe 活度为 10^{-5} mol/L 时的各点 (引自 Wetzel 2001)

Fig. 6-11 Approximate distribution of species of iron in relation to pH and redox potential E_h . Alkalinity is assumed to be equal to 2 meq/L. Lines denote points at which the activities of soluble Fe are 10^{-5} mol/L (Cited from Wetzel 2001)

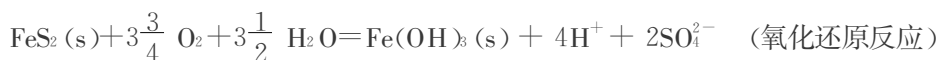


(铁橄榄石)



(赤铁矿)

(磁铁矿)



(黄铁矿)

水体中 Fe 的浓度存在很大的地域差异。譬如, 世界河水中 Fe (Fe_2O_3) 的平均含量 (mg/L) 为南美 (1.4) > 非洲 (1.3) > 欧洲 (0.8) > 澳洲 (0.3) > 北美 (0.16) > 亚洲 (0.01), 世界平均为 0.67 (Wetzel 2001)。对长江中下游 30 多个湖泊的调查表明, 湖水中的总 Fe 含量很低, 平均约为 0.01 mg/L (范围为 0.008~0.018 mg/L) (范成新等 2006)。

绝大部分铁固定在沉积物中。譬如, 在德国的 Schöhsee 湖, 铁在沉积物中达到 58 000 $\mu\text{g/g}$, 在浮游生物中为 950 $\mu\text{g/g}$, 而溶解在表水层中的铁的浓度仅为 15 $\mu\text{g/L}$ (Groth 1971)。

在沉积物中，与磷结合的铁仅占总铁含量的很小部分。张敏（2005）报道，巢湖 6 个采样点表层沉积物总铁和总磷的质量比为 42.3~46.4，比 Erie 湖的（54.0；Williams et al. 1976）和 Seine 湾的（54.0；Andrieux-Loyer and Aminot 2001）稍低，显著高于 Wadden 海的（21.6~27.0；Salmonos and Gerritse 1981）。一般来说，沉积物中大多数铁因与硅结合而不具反应活性，而不能与磷结合（Raiswell and Canfield 1998）。由于 2 个 $\text{Fe}(\text{OOH})$ 可吸附 1 个 PO_4^{3-} （Lijklema 1980，Golterman 1995），巢湖沉积物中铁结合态磷中的铁仅占到沉积物总铁含量的约 1.8%（张敏 2005）。

用 CDB 溶液提取的铁（称为 Fe_{CDB} ）主要为铁的氧化物和氢氧化物，可能含少量铁的硫化物和被黏土矿物颗粒所吸附的铁（Ruttenberg 1992）。五里湖表层 Fe_{CDB} 含量最高（图 6-12），这可能是因为表层 1~3 cm，向上扩散的 $\text{Fe}(\text{II})$ 可能被氧化为 $\text{Fe}(\text{III})$ 而固定下来，导致表层沉积物铁含量的升高所致（Davison 1993）。CDB 溶液的铁与磷的原子比较小（2.0~5.3），说明用 CDB 溶液提取的铁可能主要以无定形（而不是结晶）形态存在，因为无定形铁具有更大的表面积，所以对磷具有更大的吸附力，因而具有较小的铁磷原子比（Borggard 1983）。显然，较低的 $n(\text{Fe}_{\text{CDB}})/n(\text{P}_{\text{CDB}})$ 值表明，在五里湖的表层沉积物中，与磷结合的铁主要是铁的氧化物和氢氧化物。为何在表层 5 cm 的沉积物中， Fe-P 与 Fe_{CDB} 呈现出相反的趋势？这可能与表层沉积物中的磷通过孔隙水大量释放到上覆水中有关。

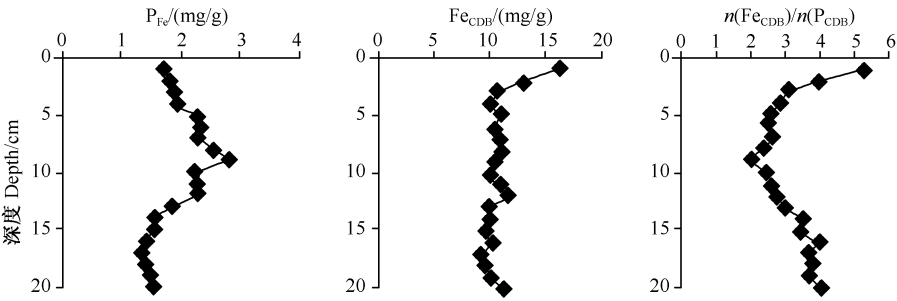


图 6-12 太湖五里湖沉积物中的 Fe_{CDB} 、 Fe-P 和 $n(\text{Fe}_{\text{CDB}})/n(\text{P}_{\text{CDB}})$ 的垂直变化
(引自范成新和王春霞 2006)

Fig. 6-12 The vertical profiles of Fe_{CDB} 、 Fe-P and $n(\text{Fe}_{\text{CDB}})/n(\text{P}_{\text{CDB}})$ in the sediment of Meiliang Bay, Lake Taihu (Cited from Fan and Wang 2006)

在长江中下游的富营养湖泊中，与湖水中的低 Fe 含量相比，沉积物孔隙水中 Fe 的含量要高得多。譬如，在太湖五里湖，上覆水中的氧化还原电位大大高于沉积物孔隙水中的， Fe^{2+} 在上覆水中的浓度极低，而在孔隙水中可达到接近 20 mg/L 的水平，孔隙水中的 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 的浓度也远远高于上覆水中的（图 6-13）。在太湖梅梁湾，沉积物孔隙水中氧化还原电位降低的同时，其 pH 比上覆水升高

约 1 个单位，达到 8.4~8.7（图 6-14）。这也达到具有较高 Fe-P/Ca-P 比的沉积物中磷大量释放的临界 pH。沉积物孔隙水中 Fe^{2+} 大幅升高的同时， Ca^{2+} 却逐渐下降，与 pH 正好形成相反的趋势。

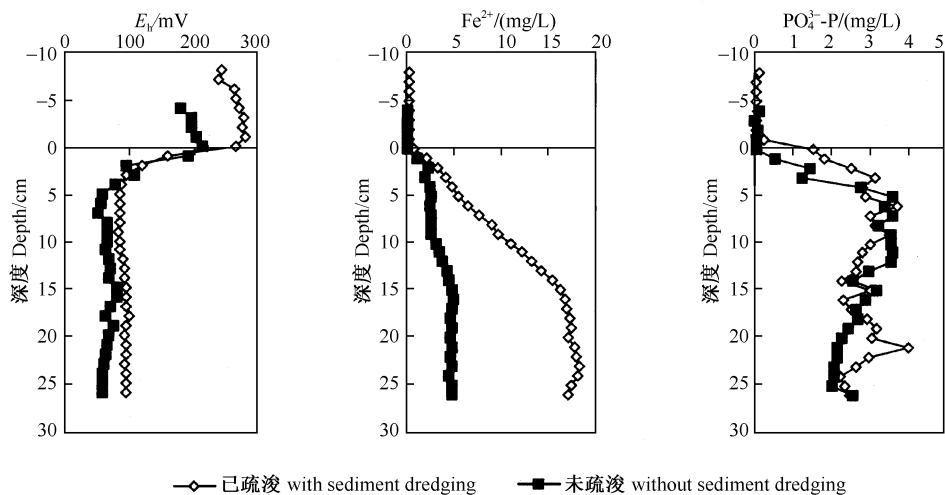


图 6-13 太湖五里湖疏浚区和未疏浚区沉积物孔隙水 E_h 、 Fe^{2+} 和 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 含量的垂直变化
(引自范成新和王春霞 2006)

Fig. 6-13 The vertical profiles of E_h , Fe^{2+} and $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ concentrations in the interstitial water of both dredged and undisturbed sediments in Wuli Lake, Lake Taihu (Cited from Fan and Wang 2006)

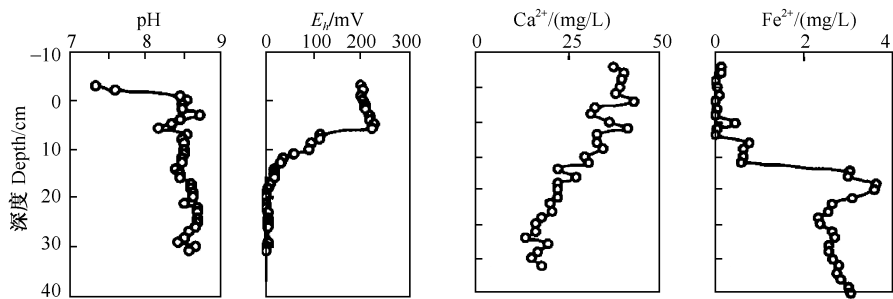


图 6-14 太湖梅梁湾沉积物孔隙水中 pH、 E_h 、 Ca^{2+} 和 Fe^{2+} 浓度的垂直变化（修改自
王建军等 2004）

Fig. 6-14 The vertical profiles of pH, E_h , and dissolved Ca^{2+} and Fe^{2+} concentrations in the interstitial water of the sediment in Meiliang Bay, Lake Taihu (Modified from Wang et al. 2004)

七、结 语

通过对长江流域湖泊沉积物的研究发现：①磷释放速率与 Fe-P 呈显著正相关，与 Al-P、Ca-P 和 Org-P 无显著相关性；② $\text{Fe-P}/\text{Ca-P} < 0.5$ 的沉积物在低 pH 时释放量最大，而 $\text{Fe-P}/\text{Ca-P} > 1$ 的沉积物在高 pH 时的释放量最大，因此， $\text{Fe-P}/\text{Ca-P}$ 比可以作为评价酸性或碱性条件下沉积物磷释放风险的简要指标；③污水排放与水产养殖显著增加沉积物的 $\text{Fe-P}/\text{Ca-P}$ 比；④在巢湖，沉积物 TP 与 Al-P 和 Fe-P 的含量呈显著正相关，而与 Ca-P 的含量无显著相关性，但 Fe-P 比 Al-P 的增加速率更快；⑤在长江中下游湖泊的沉积物中，可与磷结合的主要金属元素的丰度为 $\text{Al} > \text{Ca} > \text{Fe}$ ，但与磷的结合能力却是 $\text{Fe} > \text{Ca} > \text{Al}$ ，富营养化的结果是导致沉积物中 Fe-P 的大幅上升，而 Al-P 仅有轻微上升，而 Ca-P 有时有轻微上升，有时变化不显著，而 Fe-P 含量的大幅上升并非由于 Fe 含量的上升所致（二者的斜率相差 65.6 倍）；⑥在沉积物中，与磷结合的铁仅占总铁含量的很少一部分，主要是铁的氧化物和氢氧化物（主要以无定形形态存在），相对于沉积物表面的上覆水来说，沉积物孔隙水中的 pH 和 Fe^{2+} 要高得多，而氧化还原电位则显著降低。

第七章 蓝藻与水生高等植物

浮游植物（包括蓝藻）和大型水生植物是水体的主要初级生产者，它们竞争各种生存资源（光照、营养、空间等），并存在通过化感（allelopathic）物质的相生相克作用。在深水湖泊，由于光照的限制，大型水生植物仅限于沿岸带分布，对整个湖泊初级生产量的贡献有限。而在浅水湖泊，水生高等植物的分布范围要大得多，对整个湖泊初级生产量的贡献不容忽视。在浅水湖泊中，研究水生植物与藻类（特别是蓝藻）之间的关系对了解蓝藻水华的形成机制及生物控藻技术均具有重要意义。

人们较早就认识到水生植物对藻类生长的抑制作用，后来人们意识到藻类（特别是蓝藻）也可抑制水生植物的生长，即水生植物与蓝藻之间存在相互克生的现象，至少存在如下可能的机制：①对营养物质（N、P 等）的竞争；②遮光作用；③释放化感物质。

一、蓝藻对水生高等植物的化感抑制作用

在蓝藻释放的对水生植物具有抑制作用的化感物质中，蓝藻的次生代谢产物——微囊藻毒素（MC）的作用日益受到关注。关于 MC 对植物影响的研究，既有针对陆生植物的，也有针对水生植物的。MC 可以抑制陆生植物体内的蛋白质磷酸酶活性、改变单链 DNA 酶活性和花色苷含量、引起氧化胁迫、使细胞核固缩和线粒体异常，以及抑制植物幼苗的生长和叶片的光合作用（Abei et al. 1996, Kurki-Helasma and Meriluoto 1998, MacElhiney et al. 2001, Gehringer et al. 2003, Márta et al. 2003, Yin et al. 2005a, 2006）。

与 MC 对水生动物影响的研究相比（谢平 2006），MC 在水生植物体内的累积及毒理学效应方面的研究要少得多。有研究显示，MC 也能被多种水生高等植物吸收并对植物的解毒酶 GST 产生影响（Pflugmacher et al. 1998, 1999, 2001）。MC 对水生高等植物具有相生相克的作用（Weiß et al. 2000, Pietsch et al. 2001, Romanowska-Duda and Tarczyńska 2002, Pflugmacher 2002, Yin et al. 2005b）。

1. 水生植物对 MC 的吸收及毒性效应

Wiegand 和 Pflugmacher（2001）用放射性同位素标记的¹⁴C-MC-LR 研究了三种水生植物——两种维管束植物（金鱼藻 *Ceratophyllum demersum*、伊乐藻 *Elodea canadensis*）和一种苔藓（爪哇莫丝 *Vesicularia dubyana*）对 MC-LR 的

吸收 (图 7-1)。将三种植物浸泡在¹⁴C-MC-LR (0.25 mg/L) 溶液中, 经过 7 d, 检测到植物体内吸收的¹⁴C-MC-LR 含量为 1.0~3.6 μg/g FW, 以分枝最多 (因此表面积/体积比最大) 的苔藓类爪哇莫丝体内的含量最高。相对于浸泡液中的 MC 浓度, 爪哇莫丝对 MC-LR 的富集率达 144%, 金鱼藻和伊乐藻分别为 79.2% 和 40%。

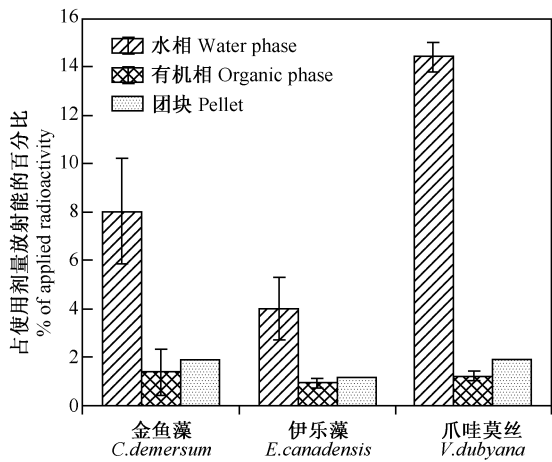


图 7-1 不同水生植物在¹⁴C-MC-LR (2.5 mg/L) 溶液中浸泡 7 d 后对毒素的吸收 (引自 Wiegand and Pflugmacher 2001)

Fig. 7-1 Uptake of ¹⁴C-MC-LR by different aquatic plants after 7-days exposure to 2.5 mg/L (Cited from Wiegand and Pflugmacher 2001)

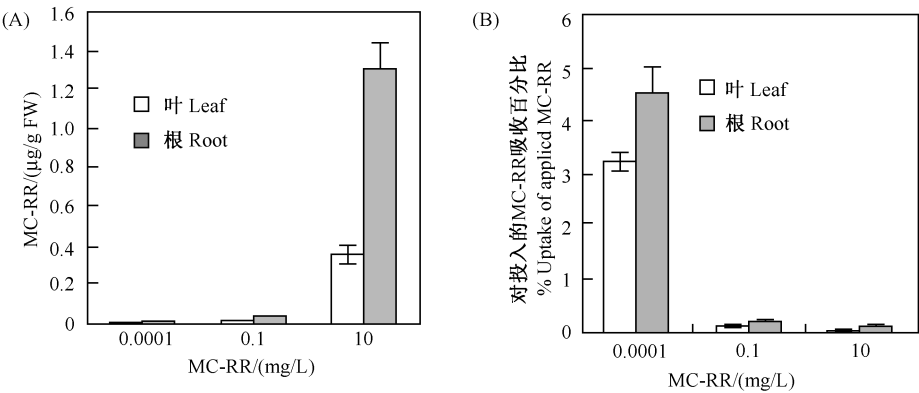


图 7-2 经过 7 d 的浸泡, 苦草对 MC-RR 的摄取 (引自 Yin et al. 2005b)

(A) 植物体内 MC-RR 的含量; (B) 植物摄取占投入 MC-RR 的百分比。垂线代表标准差

Fig. 7-2 Uptake of MC-RR in *V. natans* plant after a 7-days exposure (Cited from Yin et al. 2005b)

(A) MC-RR content of the plant; (B) Percentage of uptake of applied MC-RR. Vertical bars show the standard deviation

Yin 等 (2005b) 研究了沉水植物——苦草幼苗 (*Vallisneria natans* seedling) 对 MC-RR 的吸收, 发现 MC-RR 主要累积在根部 (图 7-2)。苦草幼苗对 0.0001~0.01 mg MC-RR/L 的浸泡浓度不敏感, 而当浸泡浓度大于 0.01 mg MC-RR/L 时, 经过 30 d 的处理, 幼苗的鲜重和最大叶长显著降低 [图 7-3 (A)], 而浓度为 10 mg MC-RR/L 时, 根和叶的数目也显著下降, 不定根的长度也显著下降 [图 7-3(B)]。

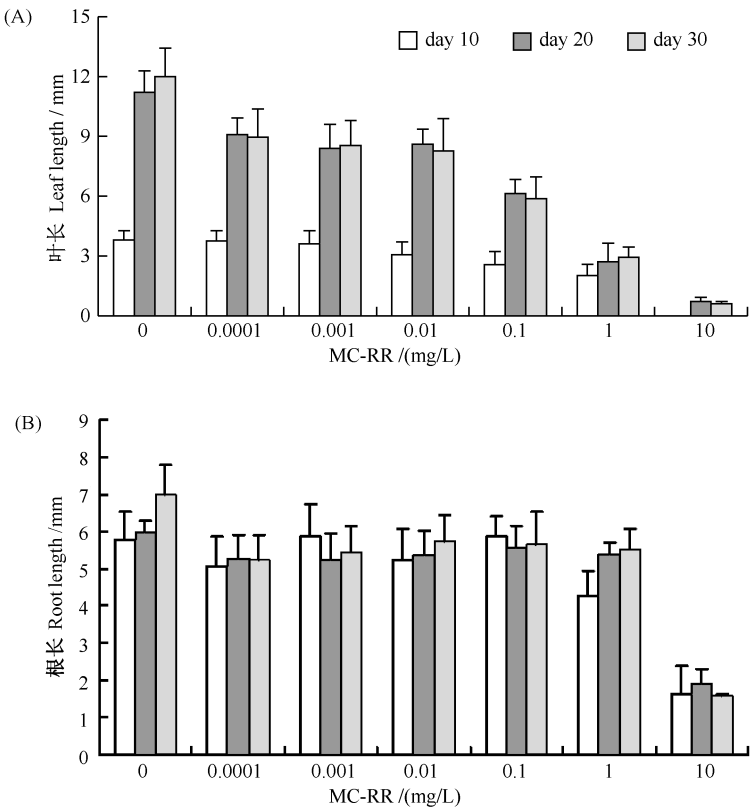


图 7-3 MC-RR 对苦草叶片长度 (A) 和不定根长度 (B) 的影响 (引自尹黎燕等 2004)

Fig. 7-3 Effects of MC-RR on the lengths of the leaves (A) and adventitious roots (B) of *V. natans* (Cited from Yin et al. 2004)

2. MC 对水生植物体内谷胱甘肽-S-转移酶 (GST) 的影响

Pflugmacher 等 (1998b) 在离体实验中发现, MC-LR 可强烈抑制金鱼藻、大型溇和斑马鱼体内的解毒酶——谷胱甘肽-S-转移酶 (GST) 的活性 (图 7-4; CDNB 为 1-氯-2, 4-二硝基苯, 是用于测定 GST 活性的底物), 并发现这三种生物的酶提取物中, 存在 MC-LR 与 GSH 的结合产物 MC-LR-GSH。

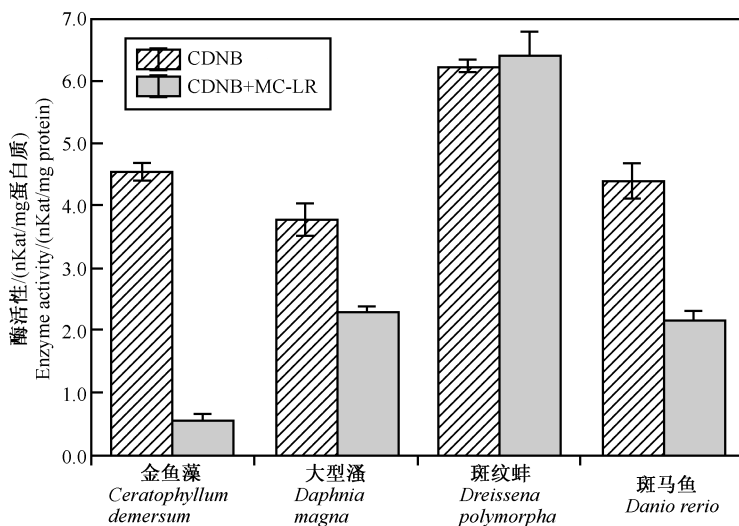


图 7-4 体外试验中，MC-LR 对 CDNB 与各种生物体内的可溶性谷胱甘肽-S 转移酶结合的抑制 (1 Kat=6×10⁷ I. U.) (引自 Pflugmacher et al. 1998b)

Fig. 7-4 *In vitro* inhibition of the conjugation of CDNB by the soluble glutathione-*S*-transferase from various organisms by MC-LR (1 Kat=6×10⁷ I. U.) (Cited from Pflugmacher et al. 1998b)

3. 自然水体中的 MC 能否达到致毒剂量？

Casanova (1999) 认为，一般出现的溶解性 MC 浓度并不能影响水生高等植物的萌发 (germination)。据 Jones 和 Orr (1994) 报道，在澳大利亚的 Centenary 湖，用杀藻剂 (algicide) 处理堆积在下风岸边 (leeward shore) 的蓝藻水华后，分解溶出的 MC 在 9 d 中维持在 1.3~1.8 mg/L 的高水平；据 Yin 等 (2005b) 推测，在云南滇池的局部区域，在夏季的某一时段，MC-RR 的浓度可能会超过 0.1 mg/L，但这样高的溶解性 MC 浓度是罕见的。

在从德国 100 多个湖泊采集的 270 个水样中，细胞内总 MC 浓度小于 10 μg/L 的占 79%，平均浓度为 2.3 μg/L，最大为 500 μg/L。在 289 个样品中有 183 个检测到溶解性 MC (或称胞外 MC)，其中有 75% 的浓度低于 0.5 μg/L，有 10% 样品胞外 MC 浓度为 1~16 μg/L，有 5 个样品浓度超过 16 μg/L (Chorus 2001)。

包括太湖和巢湖在内的长江中下游湖泊中的胞内 MC 含量一般都在 10 μg/L 以内，溶解性 MC 更低。2002 年 8 月~2003 年 7 月对巢湖 7 个采样点 MC 月变化的研究表明，胞内 MC 含量在 0~4.6 μg/L 变动，溶解态 MC 均低于 0.05 μg/L (大多数样品未检出) (Yang et al. 2006)。但 2001 年 5~10 月，太湖梅梁湾 3 个采样点胞外 MC 浓度却高达 (10.4±1.8) μg/L (Shen et al.

2003)。2005 年 5~10 月，对太湖梅梁湾 13 个采样点 MC 月变化的研究结果表明，胞内 MC 含量在 $1.18\sim9.28\text{ }\mu\text{g/L}$ 变动（杨华 2006）。2003~2004 年 7~9 月期间，在对长江中下游 30 个湖泊的研究表明，97% 的样点检测出 MC，其中以淀山湖的胞外 MC 含量最高（ $8.57\text{ }\mu\text{g/L}$ ）（Wu et al. 2007）。

4. 野外的极端现象

当蓝藻水华大量堆积在植物表面的时候，可导致植物的死亡。譬如，在太湖梅梁湾，风力作用可使蓝藻大量聚集到岸边，并大量堆积在漂浮植物的叶片表面上，导致叶片腐烂、植株死亡（图 7-5），但是不知是蓝藻毒素大量释放引起的，还是由于蓝藻覆盖在叶片上阻止了植物的光合作用所致，也许是两种机制共同作用的结果。在蓝藻水华大量堆积的水体，水生植物的生存显得异常艰难（图 7-6）。

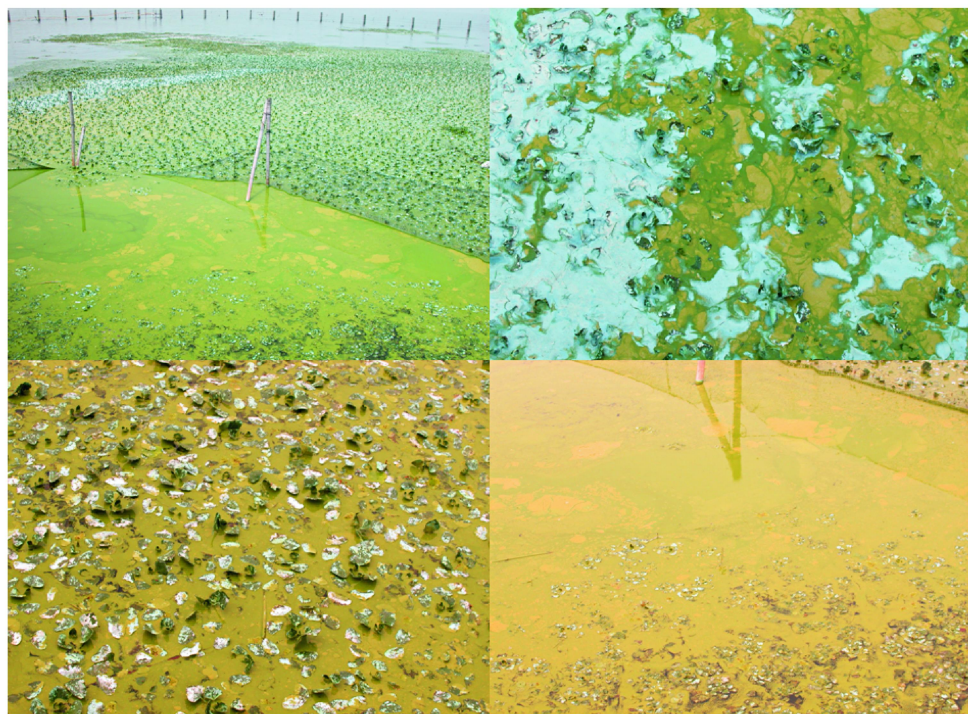


图 7-5 在中国科学院太湖梅梁湾太湖生态站旁，飘浮植物菱上堆积的蓝藻水华，植物叶片腐烂，植株大量死亡

Fig. 7-5 Dense accumulation of cyanobacterial blooms on the floating-leaved plant, water chestnut, with decay of the leaves and death of the plants near the Taihu Station, the Chinese Academy of Sciences in the Meiliang Bay of Lake Taihu



图 7-6 在微囊藻水华中挣扎的水生植物（该图片摄自中国科学院南京地理与湖泊研究所李文朝博士在云南滇池进行的水生植物恢复围隔实验）

Fig. 7-6 Struggling macrophytes in the *Microcystis* blooms in the enclosure experiment (Photo from an experiment for macrophyte restoration conducted by Dr. Wenchao Li of the Nanjing Institute of Geography & Limnology, CAS, in Lake Dianchi, Yunan)

二、水生高等植物对蓝藻的化感抑制作用

早在 20 世纪 40 年代，Hasler 和 Jones (1949) 就报道了水生植物对浮游植物的克生作用，此后，Hogetsu 等 (1960) 提出了水生植物通过释放化感物质抑制藻类的机制。Planas 等 (1981) 在穗花狐尾藻 (*Myriophyllum spicatum*) 的萃取物中发现 12 种酚 (phenol) 和多酚 (polyphenol) [如没食子酸 (gallic acid, GA)、鞣花酸 (ellagic acid, EA)] 能抑制藻类生长。

Saito 等 (1989) 从布拉狐尾藻 (*Myriophyllum brasiliense*) 中萃取的可水解的单宁酸——没食子单宁 (eugenin)、1-desgalloyl eugenin, 以及 GA 和 EA 对水华鱼腥藻 (*Anabaena flosaquae*) 有抑制作用。GA 和 EA 对铜绿微囊藻的 EC_{50} 值 (抑制铜绿微囊藻正常生长 50% 的浓度) 分别为 1.0 mg/L 和 5.1 mg/L。

Aliotta 等 (1992) 从轮叶狐尾藻 (*Myriophyllum verticillatum*) 的萃取物

中分离出三种多酚，并确认了它们对一种蓝藻——聚球藻（*Synechococcus leopoliensis*）的抑制作用。

Gross 等（1996）从穗花狐尾藻的枝条（shoot）中萃取出的没食子酸、鞣花酸，以及其他 5~7 种未被确认的多酚对藻类抑制作用较弱，而一种可水解的多酚——特里马素 II（tellimagrandin II）（图 7-7）对一些丝状蓝藻（*Anabaena*、*Synechocystis*、*Trichormus*）有强烈的抑制作用（是 GA 和 EA 的 10 倍），这种抑制作用可能部分因为特里马素 II 可抑制藻类的胞外酶（algal extracellular enzyme）[如碱性磷酸酶（alkaline phosphatase）]。在穗花狐尾藻的萃取物中，特里马素 II 的含量约为 1.5%，酚类总含量约为 10%。

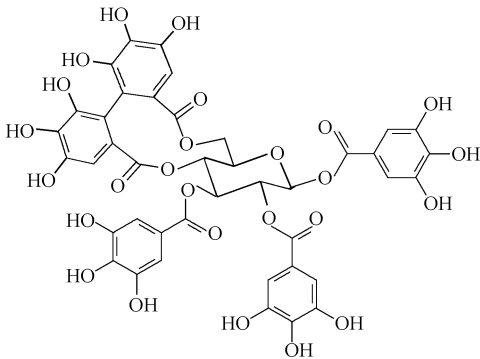


图 7-7 穗花狐尾藻体内的特里马素 II 的结构（引自 Gross et al. 1996）
Fig. 7-7 Structure of tellimagrandin II from *Myriophyllum spicatum*
(Cited from Gross et al. 1996)

Nakai 等（2000）在穗花狐尾藻（*Myriophyllum spicatum*）的培养液中确认有下列 4 种多酚化合物的存在（图 7-8）。将穗花狐尾藻（100 g ww/L）培养 3 d 后，在培养液中检测到 GA、EA、焦性没食子酸（PA）和儿茶素（CATECH）的浓度分别为 62.8 $\mu\text{g/L}$ 、76.6 $\mu\text{g/L}$ 、5.2 $\mu\text{g/L}$ 和 16.6 $\mu\text{g/L}$ 。然后再用 GA、EA、PA 和 CATECH 的相应的商用化合物（commercially obtained allelochemical）对铜绿微囊藻生长进行抑制试验 [图 7-9(A)]，获得的 EC_{50} 值分别为 1.0 mg/L、5.1 mg/L、0.65 mg/L 和 5.5 mg/L [图 7-9(B)]。此外，还用多酚混合物（PA-297、GA-596、CATECH-44 和 EA-570）对铜绿微囊藻进行了生长抑制试验。根据计算所得的设定浓度对铜绿微囊藻的 PIE 值 [预期抑制效果（predicted inhibitory effect）] 为 61%~96%，而实际的试验结果表明，在此 PIE 浓度下，4 种多酚混合物完全抑制了铜绿微囊藻的生长，表明 4 种多酚混合物间存在增效作用（synergistic action）（图 7-10）。

需要指出的是，在 Nakai 等（2000）的实验中，将穗花狐尾藻（100 g ww/L）培养 3 d 后，才获得了 5.2~76.6 $\mu\text{g/L}$ 的多酚。该实验中，穗花狐尾藻的生物

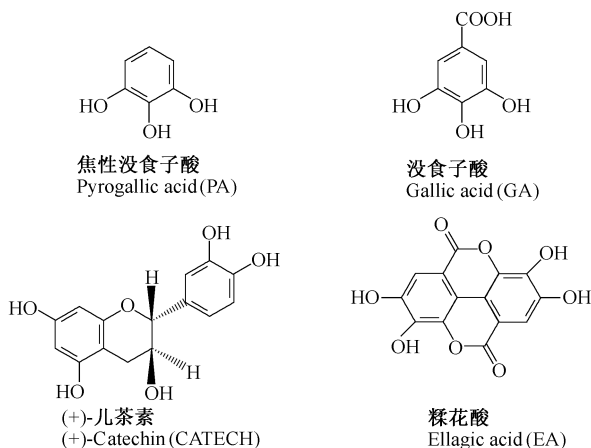


图 7-8 穗花狐尾藻释放的化感多酚——焦性没食子酸 (PA)、没食子酸 (GA)、儿茶素 (CATECH) 和鞣花酸 (EA) (引自 Nakai et al. 2000)

Fig. 7-8 Structures of the *Myriophyllum spicatum*-released allelopathic polyphenols pyrogalllic acid (PA), gallic acid (GA), catechin (CATECH) and ellagic acid (EA) (Cited from Nakai et al. 2000)

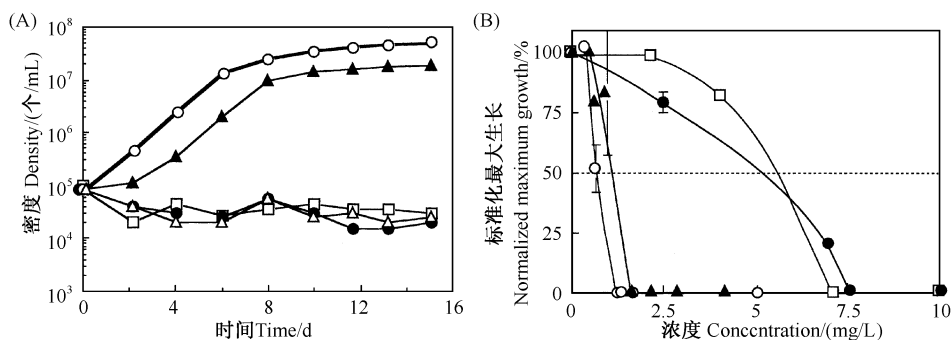


图 7-9 (A) 不同浓度 PA 对铜绿微囊藻生长曲线的影响。(○) 对照, (▲) 0.3 mg/L, (□) 1.26 mg/L, (●) 2.52 mg/L, (△) 5.04 mg/L。(B) 多酚 PA、GA、CATECH 和 EA 混合物对铜绿微囊藻最大生长的抑制效应。(○) PA, (▲) GA, (□) CATECH, (●) EA, 竖线表示标准差 ($n=3$) (引自 Nakai et al. 2000)

Fig. 7-9 (A) Growth curve of *Microcystis aeruginosa* as affected by indicated concentrations of PA, symbols correspond to (○) control, (▲) 0.3 mg/L, (□) 1.26 mg/L, (●) 2.52 mg/L, (△) 5.04 mg/L. (B) Respective inhibitory effects of the polyphenols PA, GA, CATECH and EA on the maximum growth of *M. aeruginosa*. Symbols correspond to (○) PA, (▲) GA, (□) CATECH, (●) EA. Bars indicate standard deviation ($n=3$) (Cited from Nakai et al. 2000)

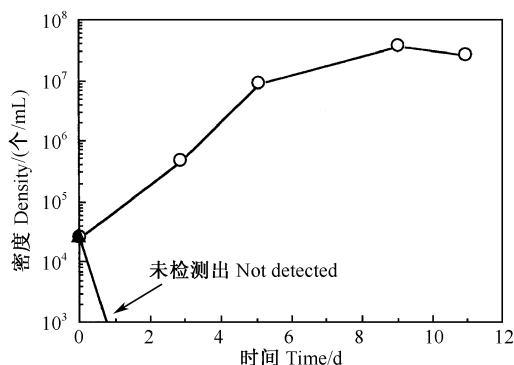


图 7-10 多酚 PA、GA、CATECH 和 EA 对铜绿微囊藻生长的抑制。

(○) 对照, (▲) 多酚混合物 (引自 Nakai et al. 2000)

Fig. 7-10 Growth inhibition of *M. aeruginosa* by a mixture of PA, GA, CATECH and EA. Symbols correspond to (○) control, (▲) polyphenol mixture (Cited from Nakai et al. 2000)

量达到 100 kg/m^3 , 如果假定自然水体的平均水深为 2 m, 则相当于生物量为 200 kg/m^2 。这个生物量是自然水体沉水植物所能达到现存量的数十倍。譬如, 在武汉东湖, 历史上沉水植物生物量的最大值出现在 1963 年, 平均 1.78 kg/m^2 (陈洪达 1990), 还不到 Nakai 等的实验中穗花狐尾藻生物量的 1/100。而且, 在 Nakai 等的实验中, 能对铜绿微囊藻产生显著抑制作用的多酚浓度也比穗花狐尾藻分泌到培养液中的量高出数倍至数十倍, 如穗花狐尾藻中 PA 的浓度为 $5.2 \mu\text{g/L}$, 而 PA 能对铜绿微囊藻产生显著抑制作用的浓度高达 1.26 mg/L [图 7-9(A)], 两者相差 240 余倍。

鲜啟鸣等 (2006) 比较了两种常见的沉水植物——金鱼藻 (*Ceratophyllum demersum*) 和苦草中的挥发性物质对铜绿微囊藻的化感抑制作用。挥发油的主要成分为脂肪类化合物、邻苯二甲酸酯和萜类化合物, 且在新鲜植物和干粉中存在一定差异 (表 7-1)。金鱼藻和苦草中的挥发油含量 (按重量计) 在新鲜植物中分别为 0.013% 和 0.011%, 而在干粉中分别为 0.15% 和 0.1%。

当溶液中挥发油含量为 100 mg/L 时, 对铜绿微囊藻有显著的抑制作用, 新鲜的植物挥发油经过 3 d 可将微囊藻细胞全部杀死, 而干粉植物挥发油的抑藻效果在两个种类间存在显著差异, 金鱼藻约为苦草的 2 倍 (图 7-11)。按下式计算的抑藻效果随金鱼藻干粉挥发油浓度的增大而增强 (图 7-12)。

$$\text{百分生长抑制速率} = 100 \times (\mu_c - \mu_t) / \mu_c$$

$$\mu = (\ln N_n - \ln N_0) / (t_n - t_0)$$

式中, μ_c 表示对照组平均生长速率; μ_t 表示处理组在某一浓度下的平均生长速率; N_0 表示试验开始时 (t_0) 的藻细胞浓度 (个/mL); N_n 表示实验结束 (t_n)

时的藻细胞浓度 (个/mL)。

表 7-1 金鱼藻和苦草组织中各种挥发油成分的百分含量(括号中的数值表示化合物的种类数)
Table 7-1 Percentage composition of various volatile compounds in plant tissues of *Ceratophyllum demersum* and *Vallisneria spiralis* on *Microcystis aeruginosa*(figures in the bracket indicate number of the compounds)

成分 Components	金鱼藻 <i>C. demersum</i>		苦草 <i>V. spiralis</i>	
	新鲜 Fresh	干粉 Dry	新鲜 Fresh	干粉 Dry
脂肪类化合物 Fatty compounds	25.3(22)	50.9(31)	33.4(26)	47(21)
烃/醇 Alkanes/alcohols	12.1(11)	7.7(9)	11.6(12)	2.1(9)
醛/酮 Aldehydes/ketones	10.0(4)	20.4(20)	13.7(10)	13.5(8)
脂肪酸和脂 Fatty acids and esters	22.8(7)	3.2(2)	8.1(4)	31.4(4)
萜类 Terpenoids	5.9(4)	15.8(14)	0.8(3)	19(11)
酚类 Phenolic compounds	3.1(2)	3.4(1)	1.6(2)	— ^a
邻苯二甲酸酯 Phthalates	44.1(4)	16.4(2)	16.6(4)	19.6(4)
未知物 Unknown compounds	16.4(1)	2.4(1)	22.5(2)	1.1(0)
合计 Total	94.8(33)	88.9(49)	77.9(37)	86.7(36)

^a 表示百分含量<0.1% ^aIndicates a content of less than 0.1 %
(引自鲜啟鸣等 2006)(Cited from Xian et al. 2006)

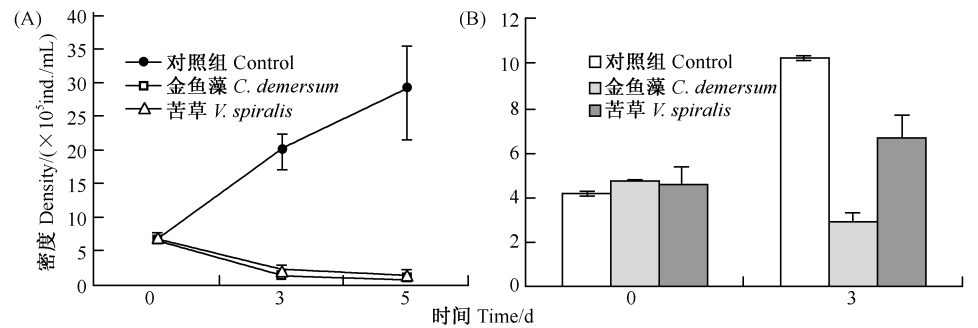


图 7-11 金鱼藻和苦草挥发油对铜绿微囊藻的抑制作用 (引自鲜啟鸣等 2006)
(A) 新鲜植物；(B) 植物干粉

Fig. 7-11 Inhibitory effects of the essential oils of *Ceratophyllum demersum* and *Vallisneria spiralis* on *Microcystis aeruginosa* (Cited from Xian et al. 2006)
(A) Fresh plant；(B) Dry plant

让我们以本试验最低浓度 (10 mg/L) 为例来考虑需要多少水生植物来抑藻。按新鲜植物中挥发油含量为 0.013% 计，若在平均水深为 1 m 的自然水体中获得 10 mg/L 的挥发油，则需要 76.9 kg/m² 的水生植物，而且这些植物体内的挥发油还必须全部释放到水中。显然，如此高的挥发油浓度在自然水体中是几乎不可能出现的。因此，还必须确认水生植物释放的化感物质在自然水体中的浓度，才能合理评估其对藻类的影响。此外，在本研究中，到底是哪类化合物起到关键的抑藻作用还需要进一步的研究。

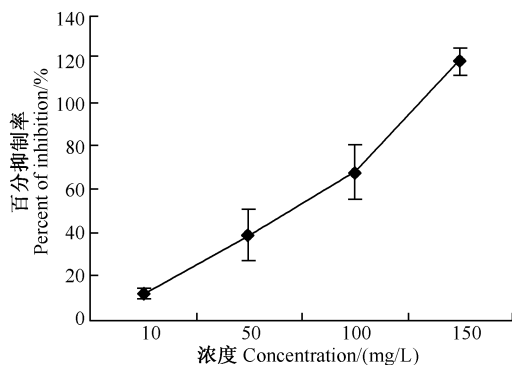


图 7-12 不同浓度金鱼藻干粉挥发油的抑藻活性 (引自鲜啟鸣等 2006)

Fig. 7-12 Antialgal activity of essential oil from dry *Ceratophyllum demersum*
(Cited from Xian et al. 2006)

综上所述,在水生植物的化感物质中,酚类化合物或多酚受到最广泛的关注。在化学上,羟基直接和苯的 sp^2 杂化碳原子相连的分子称为酚。天然的酚类化合物结构从简单到复杂,种类极为繁多,约有 8000 多种。绝大多数酚类化合物都为水溶性化合物,当然也有一些酚类化合物呈亲脂性。几乎所有酚类化合物都有一个特性,即突出的抗菌活性。因酚类容易被氧化,所以具有抗氧化活性。前面提到的没食子酸、焦性没食子酸和鞣花酸属于酚酸类 (phenolic acid) 化合物,而儿茶素属于微量类黄酮类 (minor flavonoids)。植物体内的酚类化合物有多种多样的功能,最典型的是具有抗菌、杀虫活性,此外,植物叶片及其他组织中的大多数酚类化合物经常味道不佳,有利于避免被草食动物牧食。而萜类化合物是最大类的天然产物,至今已从植物中分离到超过 2 万多种,许多萜类化合物也具有抗菌和杀虫作用 (唐传核 2005)。

三、水生植物对蓝藻的其他生态学影响

蓝藻可对水生植物造成影响,水生植物也可直接或间接影响蓝藻。首先,水生植物的衰退会使固定在其体内的 N、P 大量地释放到水中,加快 N、P 的周转。其次,水生植物的衰退将会显著地增加沉积物的再悬浮。譬如,在美国伊利诺伊州的 Chautauqua 湖,无水生植物时,由于风浪卷起未受保护的底泥,使浊度显著升高;而在有水生植物的季节,由于底泥被植被覆盖,风速几乎对浊度没有影响 (图 7-13)。此外,风速对大型浅水湖泊中的固体悬浮物的影响比小型深水湖泊要强烈得多 (图 7-14)。

而关于沉积物再悬浮后,是否可增加水柱中溶解性 N 和 P 还有争议。譬如,太湖为一个大型浅水湖泊,梅梁湾为太湖富营养化最为严重的区域,那里没有沉

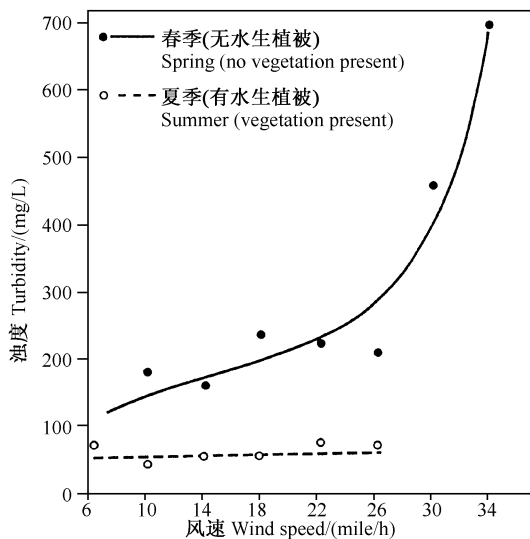


图 7-13 在美国伊利诺伊州的 Chautauqua 湖，春季无水生植物和夏季有水生植物存在的情况下，不同风速时的浊度变化 (1 mile=1.069 34 km)(修改自 Jackson and Starret 1959)

Fig. 7-13 Turbidities of Lake Chautauqua, Illinois, USA, occurring at various wind velocities in the spring when no vegetation is present and in the summer when vegetation has developed (1 mile=1.069 34 km) (Modified from Jackson and Starret 1959)

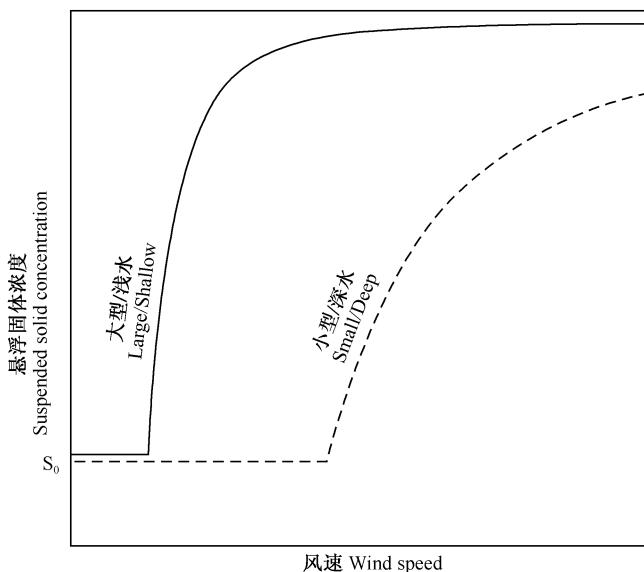


图 7-14 浅水湖泊与深水湖泊中颗粒悬浮物 (SS) 随风速增加而增加的示意图 (引自 Scheffer 1998)

Fig. 7-14 Predicted increase in concentrations of suspended solids (SS) with wind velocity for a large shallow versus a smaller or deeper hypothetical lake (Cited from Scheffer 1998)

水植物的分布；秦伯强等（2005）于2003年5月，在太湖梅梁湾南部岸边，分别对强风（6日）和弱风（10日）情况下水柱中不同深度的颗粒悬浮物（SS）、总磷（TP）、总溶解磷（TDP）、总氮（TN）、总溶解氮（TDP）浓度和烧失量（LOI）的变化进行了比较，发现强风导致SS、TP、TN和LOI成倍上升，而TDP和TDN没有显著变化，尽管沉积物中的TDN比上覆水中的要高近10倍，TDP要高7~8倍（图7-15）。为何TDP没有明显上升？可能当沉积物悬浮的同时，不仅营养盐随沉积物悬浮而释放，而且沉积物中铁、锰等元素也悬浮并氧化而吸附营养盐，在动力扰动消失后，可能又将这些营养盐带回沉积物中。TDN为何没有明显上升可能有不同的机制。但是水槽试验却得出不尽一致的结果：在动力扰动起始的3~4 h内，不仅是上覆水中的TN和TP浓度显著增加，而且TDN、TDP、氨和正磷酸盐浓度均显著升高，增幅可达20%~30%（朱广伟等 2005b）。

因此，与小型深水湖泊相比，大型浅水湖泊中水生植被的衰退对浊度的影响更为显著。由于蓝藻水华发展与遮光之间存在一种正反馈关系（Scheffer et al.

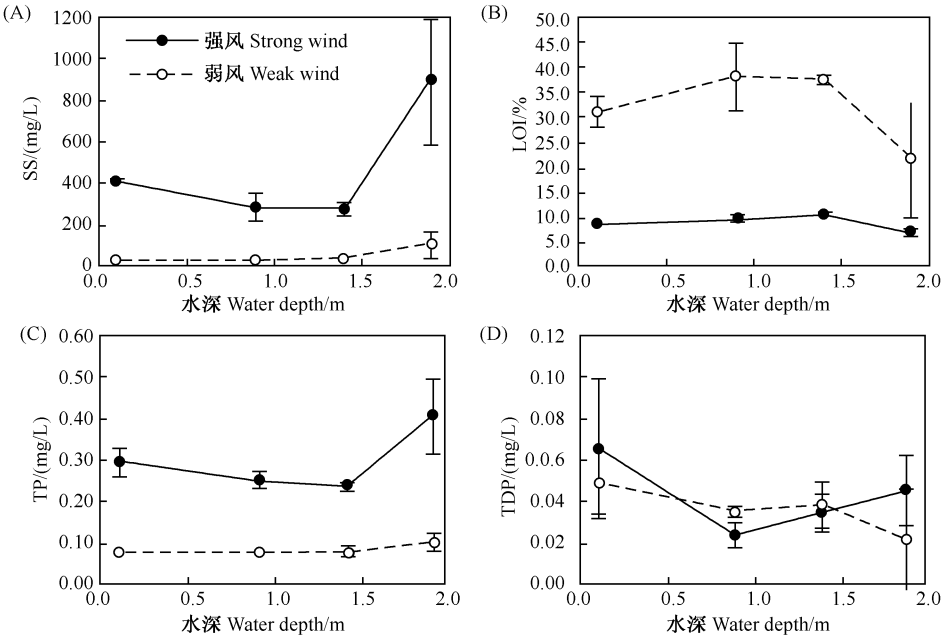


图 7-15 在太湖梅梁湾岸边的一个采样点，不同风力条件下（强风表示超过 8 m/s 的风速，弱风表示小于 8 m/s 的风速）颗粒悬浮物（SS）、总磷（TP）和总溶解磷（TDP）浓度和烧失量（LOI）的变化（引自秦伯强等 2005）

Fig. 7-15 Changes in concentrations of suspended solids (SS), total phosphorus (TP) and TDP, and loss on ignition (LOI) with different wind forces (strong wind denotes a wind speed greater than 8 m/s, while weak wind denote a wind speed smaller than 8 m/s) at a near shore sampling station in Meiliang Bay of Lake Taihu (Cited from Qin et al. 2005)

1997), 因此, 从光能利用的角度来看, 浅水湖泊中水生植被的衰退可能有利于蓝藻水华的发生, 但沉积物再悬浮对营养盐循环的影响还需进一步的研究。但是, 可以肯定的是, 水生植被的衰退将加快沉积物-上覆水之间的物质交换。此外, 水生植被的衰退可使固定在植物体内的 N、P 大量释放, 这也有利于蓝藻水华的发展。

四、浅水湖泊中浊水和清水稳态之间的转换

Scheffer (2001) 将浊度、营养水平、沉水植被和浮游植物联系起来, 提出了浅水湖泊在清水和浊水 (图 7-16) 两种稳态之间转换的概念模式。三个基本

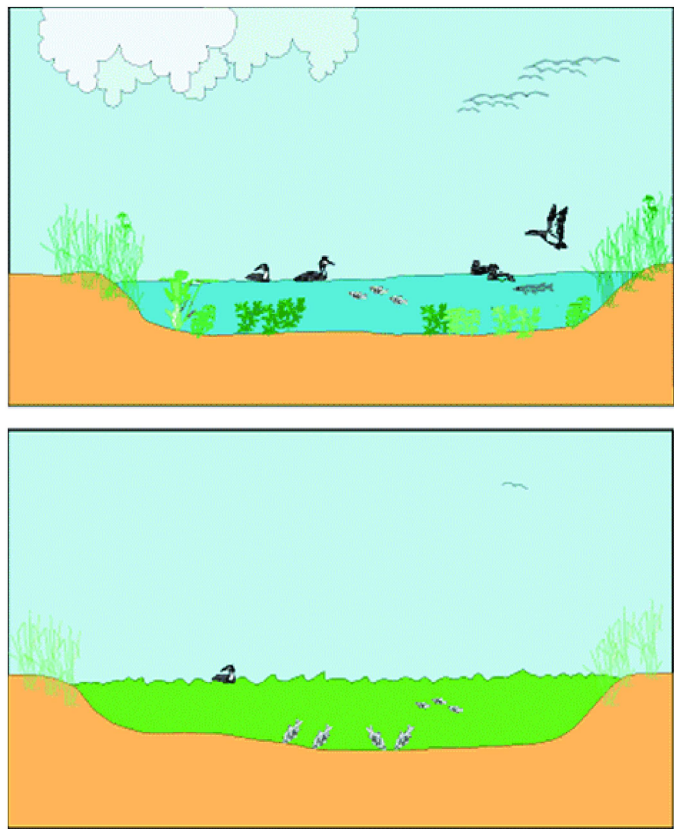


图 7-16 一个水生高等植物占优势的清水状态 (上图) 和一个因沉水植物大量衰退、鱼类和风浪搅拌底泥、浮游植物占优势的浊水状态 (下图) 的浅水湖泊示意图 (引自 Scheffer 2001)

Fig. 7-16 Schematic representation of a shallow lake in a vegetation-dominated clear state (upper panel) and in a turbid phytoplankton-dominated state (lower panel) in which submerged vegetation is largely absent and fish and waves stir up the sediment (Cited from Scheffer 2001)

假设如下：

- 1) 浊度随营养水平的增加而增加；
- 2) 水生植被降低浊度；
- 3) 当浊度超过一个临界水平后，水生植被消失。

根据前两个假设，浊度对应营养盐的变化呈现两个不同的函数关系：一个是水生植物占优势的情形，另一个是没有水生植物的情形。超过一个临界浊度后，水生植物将消失，在此条件下的函数关系如上面的平衡线所示，而在这一浊度以下时，对应于下面的平衡曲线。在一个中间的营养盐范围时，两种状态都存在，一个为有水生植物的状态，另一个为没有水生植物的更混浊的状态。在更低营养状态时，只有水生植物占优势的平衡状态存在，而在最高的营养水平时，只有无植被的平衡状态存在（图 7-17）。当需要通过削减营养盐来恢复清水状态时，平衡状态将面临再次改变，即使营养盐达到以前呈现清水状态的水平，系统对营养盐削减的响应也可能是微小的，只有营养盐剧烈地下降到足以打破浊水状态时，系统才可能向清水状态转变（图 7-18）。

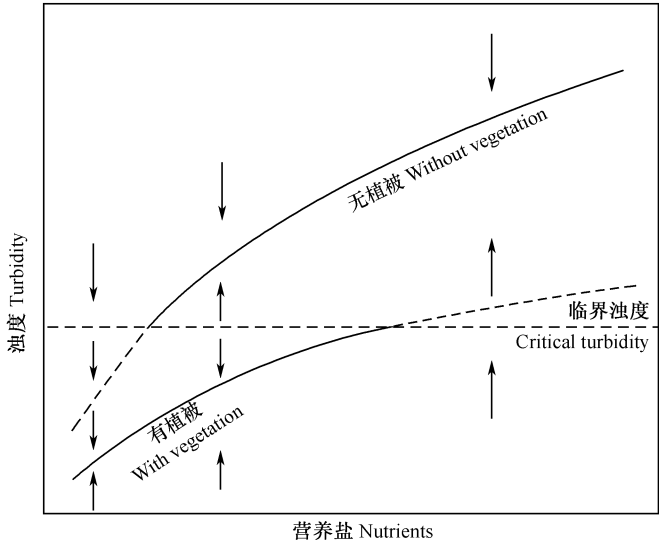


图 7-17 当浊度超过一个临界值后，沉水植被的消失导致系统向浊水平衡态的转变。箭头表示当系统不在两个稳定状态中的任一时刻的变化方向
(引自 Scheffer 2001)

Fig. 7-17 Alternative equilibrium turbidities caused by disappearance of submerged vegetation when a critical turbidity is exceeded. The arrows indicate the direction of change when the system is not in one of the two alternative stable states (Cited from Scheffer 2001)

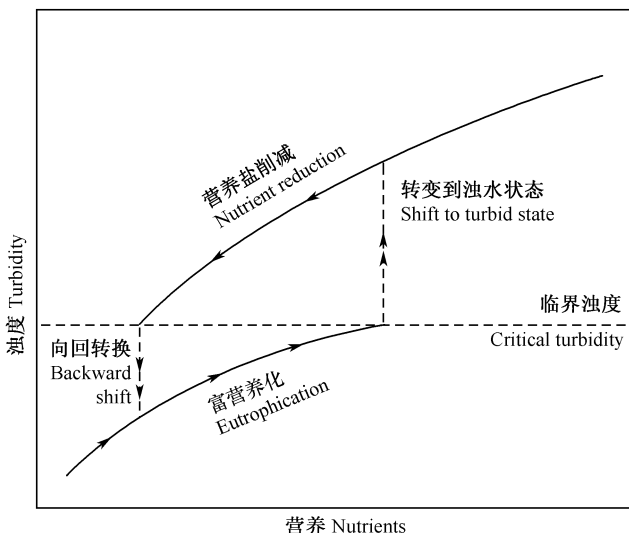


图 7-18 作为两个稳定状态之间选择的结果，湖泊对营养负荷的响应出现滞后现象（引自 Scheffer 2001）

一旦湖泊转换到浊水状态，营养盐的削减将导致湖泊沿上一个平衡线进行相对缓和的浊度下降，直到营养盐低至可以进行返回切换的水平

Fig. 7-18 As a consequence of the alternative stable states the lake shows hysteresis in response to changes in nutrients loading (Cited from Scheffer 2001)
Once the lake has shifted to the turbid state, a reduction of nutrients leads to a relatively moderate decrease in turbidity along the upper branch of the equilibrium graph until nutrient levels have dropped enough to go through a back switch

因此，浅水湖泊可以呈现出两种截然不同的状态：一种是有丰富水生植物的非常清澈的状态；另一种是含高浓度浮游植物及悬浮颗粒物的非常混浊的状态。在浊水状态，沉水植物因水下低的光照而无法生长，未被覆盖的沉积物频繁地被波浪和鱼类扰动而再次悬浮，使透明度变得更低；此外，由于沉水植物还是浮游动物的避敌场所，因此失去沉水植物使浮游动物遭受更大的捕食压力，降低浮游动物控制藻类水华的能力（Scheffer 2001）。

Scheffer（2001）提出了浅水湖泊在清水-浊水两种稳态之间转换的概念模型，但还需要在此基础上建立能够预测的定量模型。当然，在 Scheffer 的概念模型中，并未直接关注蓝藻-水生植物的相互关系。

事实上，富营养化导致沉水植物的衰退绝非只有光照这一因素那么简单。影响沉水植物的因素既有非生物的也有生物的。非生物因素主要影响沉水植物的营养生理及产生毒害作用，其结果主要是导致生长和繁殖的下降甚至死亡；生物因素包括竞争和牧食（当然还包括相生相克），其结果主要是导致生物量的过度减少，最后在生物和非生物因子的共同作用下，导致植被的衰退甚至消失（图7-19）。

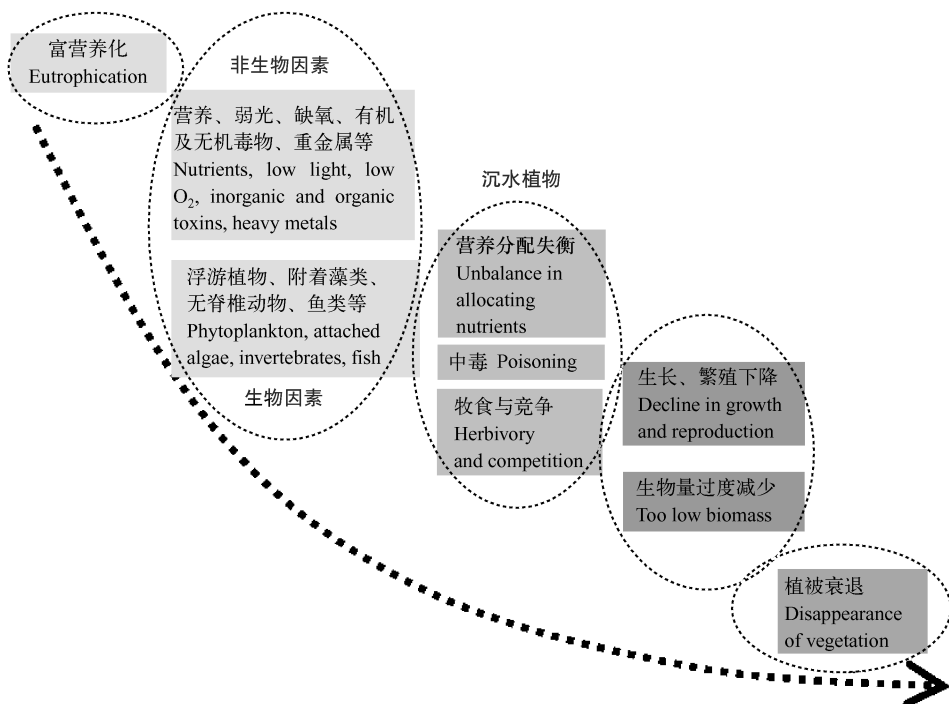


图 7-19 在生物和非生物因素的胁迫下，浅水湖泊中水生植物衰退示意图（据曹特和倪乐
意博士的资料制成）

Fig. 7-19 Schematic representation of the decline of macrophytes under biotic and abiotic stresses in a shallow lake (Based on information by Drs. Cao and Ni)

五、结 语

浅水湖泊中的蓝藻水华-水生植物的相互关系问题近年得到关注。蓝藻和水生植物都可产生化感物质抑制对方。藻类学家认为蓝藻产生的微囊藻毒素可威胁水生植物的生存，而植物化学家认为，植物体内的化感物质可有效抑制蓝藻的发展，但是到底谁克制谁，迄今为止，人们还无法知道在何时、何种条件下哪一方克制另一方更胜一筹。

关于化感物质的许多研究结论显然是在自然界几乎不可能出现的浓度下获得的，显然还无法回答上述问题。因此，需设计在自然界可能的浓度范围内的更长期一些的暴露试验，才能获得令人信服的结果。

其实，除化感物质外，水生植物还可通过其他方式（如通过影响营养盐循环和光照条件）来影响蓝藻。首先，水生植被的衰退可使固定在植物体内的 N、P 大量释放，这也有利于蓝藻水华的发展。此外，与小型深水湖泊相比，大型浅水

湖泊中水生植被的衰退更显著地增加浊度，由于蓝藻水华发展与遮光之间存在一种正反馈关系，因此，从光能利用的角度来看，植被的衰退可能有利于蓝藻水华的发生；虽然有关沉积物再悬浮对营养盐循环的影响尚存争议，但植被的衰退将加快沉积物-上覆水之间的物质交换。

Scheffer 将浊度、营养水平、沉水植被和浮游植物联系起来，提出了浅水湖泊在清水和浊水两种稳态之间转换的概念模式。浅水湖泊可以出现两种截然不同的状态：一种是有丰富水生植物的非常清澈的状态，另一种是含高浓度浮游植物及悬浮颗粒物的非常混浊的状态。在浊水状态，沉水植物因水下低的光照而无法生长，未被覆盖的沉积物频繁地被波浪和鱼类扰动而再次悬浮，使透明度变得更低；此外，由于沉水植物还是浮游动物的避敌场所，所以失去沉水植物使浮游动物遭受更大的捕食压力，降低浮游动物控制藻类水华的能力。但还需要在此基础上建立能够预测的定量模型。

总之，在浅水湖泊中，两个主要的初级生产者——沉水植物和蓝藻之间的较量及其结果深刻地影响着人类对水质的管理和利用，其间的复杂关系还有待于进一步的研究。

第八章 鱼类与蓝藻水华

鱼类处在水生态系统食物链的顶端，又是人类的重要食物，并且被大量养殖，因此，鱼类与蓝藻水华的关系自然会受到重点关注。在出现蓝藻水华的水体中，鱼类直接或间接地与水华蓝藻发生联系。譬如，一些鱼类可直接摄食蓝藻，而另一些鱼类可能摄食以水华蓝藻为食的浮游动物等。由于许多形成水华的蓝藻能产生微囊藻毒素（MC），而 MC 可在鱼体各种器官中积累并产生毒性作用，因此，蓝藻水华对鱼类的影响也是近年研究的热点。此外，由于鱼类对 MC 的抗性存在差异，因此，寻找一些可直接摄食蓝藻、对 MC 抗性强的鱼类作为有毒蓝藻水华的生物控制手段也备受关注。

一、蓝藻水华对自然水体中鱼类的影响

有毒蓝藻水华暴发时出现鱼类死亡的事件时有发生。据 Rodger 等（1994）报道，在苏格兰的 Loch Leven，当水华鱼腥藻（*Anabaena flos-aquae*）水华暴发时，约有 1000 条棕鲈（*Salmo trutta*）死亡。腹腔注射发现 *A. flos-aquae* 水华对小白鼠具有很高的肝毒性，因此，导致鱼类死亡的原因很可能是微囊藻毒素的暴露所引起的肝毒性所致；这种肝毒性可能首先源于毒素的直接摄取或吸收，其次在鳃出现损伤后，导致上皮通透性（epithelial permeability）增加而使毒素在鱼组织中积累。但是，类似于这种鱼类死亡的事件大部分被归结为在夜间水华藻类的呼吸或水华死亡分解大量耗氧导致的缺氧（hypoxic）条件所致，而在 Loch Leven，当 *A. flos-aquae* 水华死亡分解出现垂死的（moribund）棕鲈时，溶解氧水平约为正常水平的 90%。

据 English 等（1993）报道，在美国卡罗莱纳州南部的平原地区，1990～1991 年间，养殖池塘中斑点叉尾鲷（*Ictalurus punctatus*）的死亡率高达 50%～90%，被认为是有毒水华束丝藻（*Aphanizomenon flos-aquae*）所致。

据 Zimba 等（2001）报道，在美国的斑点叉尾鲷养殖池塘中，经常出现鱼类死亡事件。1999 年 11 月，在阿肯色州 3 个池塘中约有 10 万多条鱼在 2 周内死亡，池塘中铜绿微囊藻（*Microcystis aeruginosa*）的数量占 90% 以上，水中 MC 含量达 57～78 $\mu\text{g/L}$ ，斑点叉尾鲷肝脏中的 MC 含量为 123～250 $\mu\text{g/g}$ 。将致鱼类死亡的池水浓缩 10 倍，然后向室内饲养的鱼苗（体重约 20 g）体内注射 0.5 mL 后，48 h 内鱼苗死亡，且细菌性病原菌检测呈阴性，因此认为铜绿微囊藻水华导致了养殖池塘中斑点叉尾鲷的大量死亡。

微囊藻毒素对鱼类的影响可能因种而异，也可能与其自然栖息地的环境有关系。譬如，一些贫营养环境中的土居鱼类 [如鲑鱼 (salmonids)] 对 MC 高度敏感，而一些富营养环境中栖息的鱼类，因历史上可能更多地接触 MC，而对 MC 有较好的抗性。

据 Carbis 等 (1997) 报道，在澳大利亚的 Mokoan 湖，发生有肉眼可见的铜绿微囊藻水华，1~4 月份铜绿微囊藻水华的 MC-LR 含量为 2.2~4.0 mg/g DW。在 2~4 月间从该湖采集的 66% 的鲤鱼肝脏出现广泛的肝细胞萎缩 (hepatocyte atrophy)，37% 的鲤鱼鳃也出现病理变化，与同时期从另一个未发生蓝藻水华的 Wellinto 湖中采集的鲤鱼相比，Mokoan 湖鲤鱼血清中的谷草转氨酶 (aspartate aminotransferase) 和胆红素 (bilirubin) 浓度较高，这表明 Mokoan 湖中一些鲤鱼的肝细胞功能受损，但是在 Mokoan 湖生活的鲤鱼看起来是健康的，并没有死亡报道。分布于我国东部平原的滤食性鱼类——鲢、鳙对微囊藻毒素有很强的抗性，能以有毒微囊藻为食，并能快速生长，被认为可用来有效地控制蓝藻水华 (Xie and Liu 2001)。

二、蓝藻水华的控制措施

在富营养湖泊中通常用来抑制蓝藻水华的措施包括：①化学杀藻剂，特别是硫酸铜；②减少和调节营养盐的输入 (如 N/P 比)；③通过机械混合或通气破坏垂直分层；④增加湖水的流量来减少滞留时间；⑤生物控制 (Paerl et al. 2001)。

由于杀藻剂可能对其他非作用生物种类具有毒害，所以第一种方法在较大的生态系统或在一些作为钓鱼、饮用及动物和人类使用的水体中使用是不现实的。对饮用水源地中的有毒蓝藻，杀藻剂的使用可导致蓝藻毒素大量溶出，污染水源，危及人类健康。譬如，20 世纪 80 年代初，在澳大利亚新南威尔士的 Malpas 水库，使用硫酸铜杀灭大范围有毒微囊藻水华后，饮用 Malpas 水库水的人群血液中的 γ -谷胺酰胺转移酶活性显著升高，表明存在相当的肝损伤 (Falconer et al. 1983)。

第二种方法使用得最普遍，该方法本身在湖泊管理中具有的历史最长。然而它耗资巨大，在某些情况下，营养盐输入是非点源的，很难用有效的方式来取得成功。在一些内源负荷很高的浅水湖泊用减少外源负荷的方式来控制营养盐往往长时间不能取得明显效果。而且，从第三章至第六章可知，低的 N/P 比往往是蓝藻水华的结果而不是原因。

第三种方式可用于小型的浅水 (小于 5 m) 湖泊生态系统中。如果有足量的水 (如上游水库) 可用于冲流，第四种方法也许是可行的。

第五种生物控制方式虽仍处于实验阶段，但可以有效用于许多湖泊。这种方

法通过改变生物群落的结构，增加对蓝藻的牧食压力。经典的生物操纵方法是通过增加湖泊中食鱼性鱼类来减少食浮游动物鱼类，这使得大型浮游动物如 *Daphnia* 的丰度得以增加，进而用它们的牧食压力来减少浮游植物。关于经典生物操纵方法的一般应用有着许多争论。在蓝藻与牧食者的相互关系中，鱼类（特别是以浮游生物为食的滤食性鱼类）特别受到关注，因为这种关系的利用，可成为用生态学方法控制蓝藻水华的一种重要手段（称为非经典生物操纵）。在食浮游生物的鱼类中，我国的鲢、鳙最受关注（谢平 2003）。

三、鲢和鳙的自然分布与摄食特性

鲢和鳙（图 8-1）主要分布于我国东部地区：鲢——北至中俄交界的黑龙江，南分布至中越交界的红河，其间分布于乌苏里江、松花江、辽河、海河、黄河、长江、钱塘江、珠江、海南岛南渡江等流域；鳙——北仅分布到海河平原，南至珠江平原，其间分布于黄河、长江、钱塘江等平原（李思忠和方芳 1990）。显然，鲢的分布范围最广，跨越热带（红河）和北温带（黑龙江）。

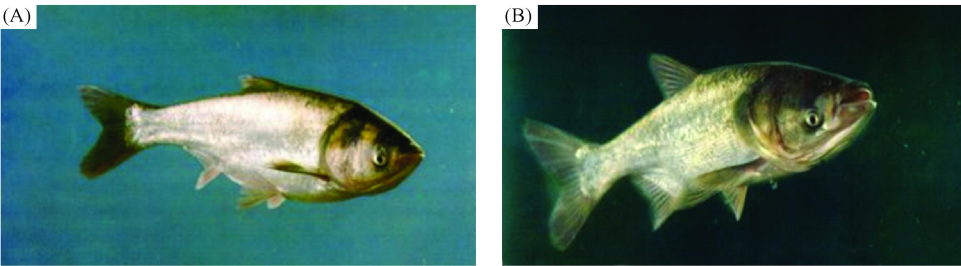


图 8-1 鲢 (A) 和鳙 (B) (引自中国科学院水生生物研究所和上海自然博物馆 1982)
Fig. 8-1 Silver carp (A) and bighead carp (B) (Cited from Institute of Hydrobiology, CAS and Natural Museum of Shanghai 1982)

鲢、鳙的滤食器官由鳃耙、鳃耙网、腭皱和鳃耙管等构成（刘焕亮等 1992，1993），它们以浮游植物、浮游动物及碎屑等微型食物为食，食物规格主要取决于鳃耙间距和侧突间距（图 8-2）。由于鳙的鳃耙间距比鲢的大，因此，滤食的食物规格比鲢的大。相对于枝角类的滤食器官来说，鲢、鳙有较大的鳃孔，可有效地摄取形成水华的群体蓝藻，但一般不能有效降低 $10\sim 20\ \mu\text{m}$ 以下的小型浮游植物（图 8-3）。肠含物的研究表明，鲢、鳙能滤食小到 $10\ \mu\text{m}$ 至数个毫米的浮游植物（或群体）（Xie 1999，2001，Cremer and Smitherman 1980）。

在太湖梅梁湾进行的围栏实验中，浮游植物在鲢的肠含物中的平均贡献（以生物量计）高达 68.5%（范围为 26.4%~91.6%），而鳙的食物中浮游动物的比例更大一些，平均 64.7%（范围为 15.4%~98.4%），而在蓝藻水华大量发生的

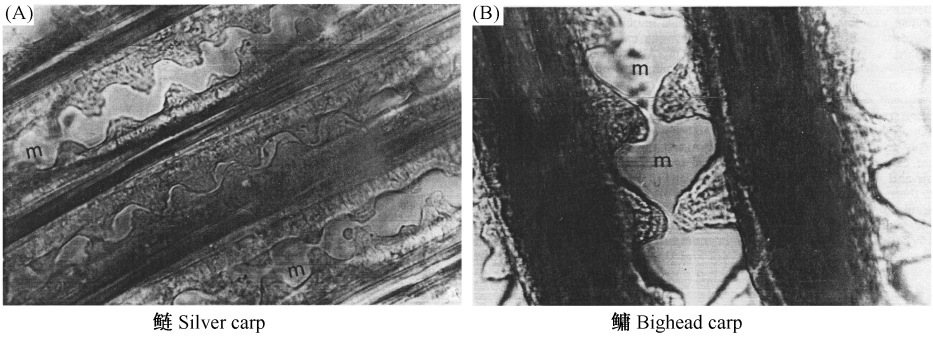


图 8-2 鲢、鳙鳃耙的部分示意图。m—鳃耙孔 (过滤网眼) (引自 Spataru et al. 1983)
Fig. 8-2 Portions of the gill rakers of silver carp and bighead carp. m, inter-gill rakers space (filtering meshes) (Cited from Spataru et al. 1983)

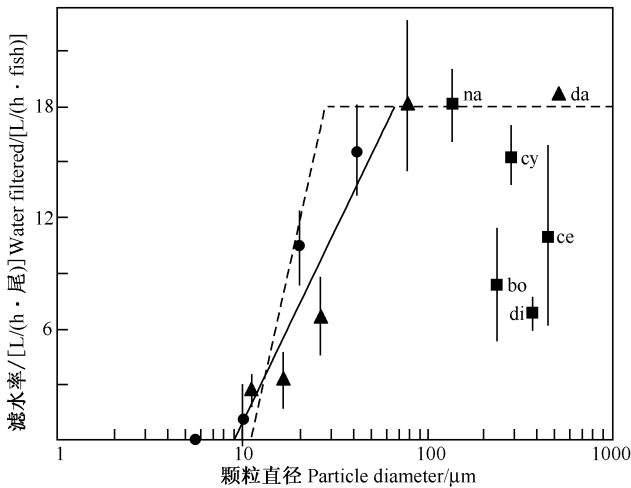


图 8-3 鲢的食物清除率 (引自 Smith 1989)
每个点是每种颗粒类型的平均值和标准误: ▲—试验 A (酵母和花粉); ●—试验 B (微小珠子); ■—试验 C 的浮游动物。da—溞; ce—网纹溞; di—镖水蚤; cy—剑水蚤; na—无节幼体; bo—象鼻溞

Fig. 8-3 Clearance rates of silver carp (Cited from Smith 1989)
Points are means $\pm$ S. E. for each particle type: ▲, trial A (yeast and pollen); ●, trial B (micronic beads); ■, zooplankton from trial C. da, *Daphnia*; ce, *Cerodaphnia*; di, *Diaptomus*; cy, *Cyclops*; na, nauplii; bo, *Bosmina*

7~8月, 鲢、鳙的肠含物中均以浮游植物占绝对优势——鲢达 89%, 鳙达 85% (图 8-4)。值得注意的是, 鲢肠含物的浮游植物中, 蓝藻的平均比例为 43%, 而鳙肠含物的浮游植物中, 蓝藻的平均比例为 65% (图 8-5), 这可能是由于鳙的鳃耙较稀, 因而更多地滤食了形成群体的微囊藻。

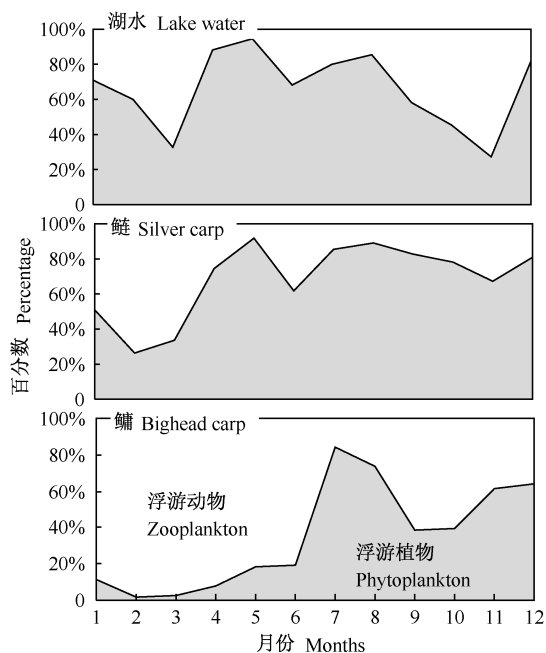


图 8-4 2005 年在太湖梅梁湾湖水和围栏中放养的鲢、鳙肠含物中的浮游植物和浮游动物生物量的百分比的变化 (引自 Ke et al. 2007)

Fig. 8-4 Seasonal variation in percentage of phytoplankton and zooplankton bio-mass in the lake water and gut contents of silver and bighead carps stocked in fish pens in Meiliang Bay of Lake Taihu in 2005 (Cited from Ke et al. 2007)

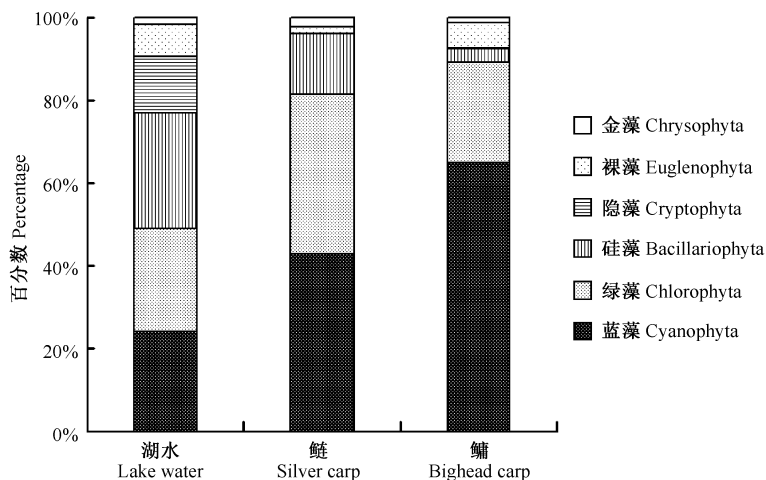


图 8-5 2005 年太湖梅梁湾湖水和围栏中放养的鲢、鳙肠含物中各种浮游植物的平均组成 (引自 Ke et al. 2007)

Fig. 8-5 Mean composition of various phytoplankton groups in the lake water and gut contents of silver and bighead carps stocked in fish pens in Meiliang Bay of Lake Taihu in 2005 (Cited from Ke et al. 2007)

根据 Ivlev 选择性指数 $E=(R_i-P_i)/(R_i+P_i)$ (R_i 表示在肠中占的平均比率； P_i 表示在湖水中占的平均比率)，鲢比鳙选择更多的浮游植物，鳙比鲢选择更多的浮游动物。鲢对浮游植物和对浮游动物的选择性指数的平均值比较接近，而鳙对浮游动物的选择性指数远高于对浮游植物的（图 8-6）。而且鳙所摄取的浮游植物，更偏向于大型浮游植物，如微囊藻。

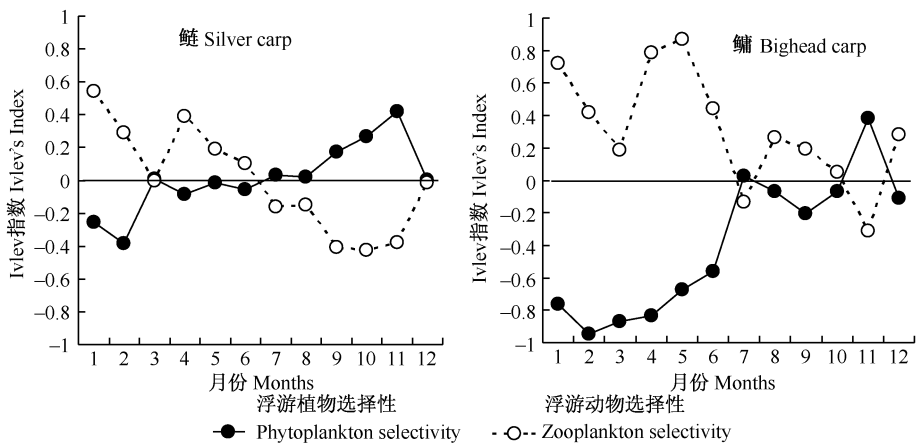


图 8-6 2005 年在太湖梅梁湾围栏中饲养的鲢、鳙对食物选择性的季节变化
(引自 Ke et al. 2007)

Fig. 8-6 Seasonal changes in food selectivity of silver carp and bighead carp stocked in fish pen in Meiliang Bay of Lake Taihu in 2005 (Cited from Ke et al. 2007)

四、在太湖梅梁湾进行的利用鲢、鳙控制蓝藻水华的实验研究

2004 年 4 月至 2005 年 3 月，在太湖梅梁湾进行了利用鲢鳙控制微囊藻水华的大型围栏（面积 1.088 km²）实验。研究结果表明，鲢、鳙对有毒微囊藻有很强的抗性，能大量摄食有毒微囊藻，虽然体内积累了一定的毒素，但仍能快速生长。

1. 太湖梅梁湾的蓝藻水华

太湖梅梁湾是一超富营养型水体，每年夏季都有严重的微囊藻水华发生（秦伯强等 2004）。研究期间浮游植物种类主要以绿藻、蓝藻、硅藻，以及裸藻等为优势种，其中蓝藻所占的比例最高，年平均生物量占总生物量的 58.2%。浮游植物优势种在鱼种投放前的 3 月是隐藻（*Cryptomonas*）；4 月优势种变为隐藻和丝藻（*Ulothrix*）；5~6 月丝藻为单一优势种；7~8 月微囊藻水华大量暴发，并形成厚厚的表面水华（图 8-7），铜绿微囊藻（*Microcystis aeruginosa*）成为单一优势种；9~10 月微囊藻和直链藻（*Melosira*）为优势种，11 月至次年 3 月水中

浮游植物种类少，生物量较低 ($<5 \text{ mg/L}$)。水柱中的微囊藻细胞内毒素含量最高达 $15.58 \text{ } \mu\text{g/L}$ (7 月) (图 8-8)。



图 8-7 太湖梅梁湾中控制微囊藻水华的大型围栏实验

(A) 厚厚的微囊藻水华；(B) 渔民在拉网；(C) 放养时的鲢、鳙鱼苗；(D) 一年后收获时的鳙鱼

Fig. 8-7 The large net cage experiment for the biological control of *Microcystis* blooms in Meiliang Bay , Lake Taihu

(A) dense surface *Microcystis* blooms ; (B) fishermen drawing net ; (C) fingerlings of silver and bighead carps at stocking ; (D) a bighead carp at harvesting after a growth of one year

2. 鲢、鳙对微囊藻的摄食和生长

鲢、鳙摄食了大量的有毒的微囊藻细胞。譬如，在研究期间，对鲢前肠肠含物的显微镜检中，发现微囊藻生物量占浮游植物总生物量的 25.8% (范围为 $0.02\% \sim 84.4\%$)，8 月份微囊藻所占比例最高；而且前肠肠含物的 MC 浓度与肠含物中微囊藻生物量占总浮游植物生物量的比例有显著的正相关关系 ($r=0.897$ ， $P<0.01$) (Chen et al. 2006)。

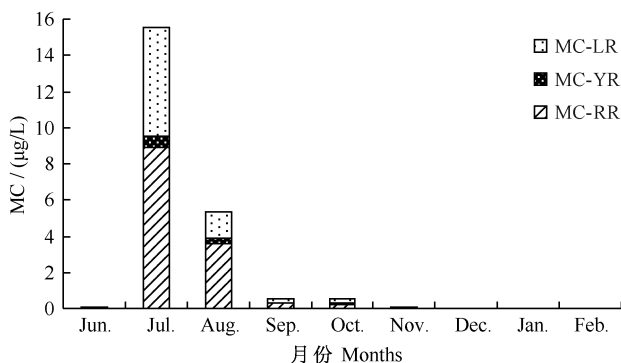


图 8-8 2004 年在放养鲢、鳙的大型围栏中，水柱中细胞内 MC-LR、MC-YR 和 MC-RR 浓度（通过 ESI-LC/MS²测定）的季节变化。每个值为两个采样站的平均值（引自 Chen et al. 2006）

Fig. 8-8 Seasonal changes of intracellular MC-LR, MC-YR and MC-RR concentrations (detected by ESI LC/MS²) in 2004 in the water column of the large net cage where silver carp were stocked. Each value was the mean of two sampling sites (Cited from Chen et al. 2006)

虽然 MC 在鲢、鳙各种器官中都有一定的累积，而鲢、鳙的生长不但未受到影响，反而呈现出惊人的生长速率：经过 1 年的生长（2004 年 4 月至 2005 年 3 月），鲢的平均体重从 141 g 增加到 1759 g（增加了 12.5 倍）（图 8-9）；鳙的平均体重从 264 g 增加到 2811 g（增加了 10.6 倍）（图 8-10）。

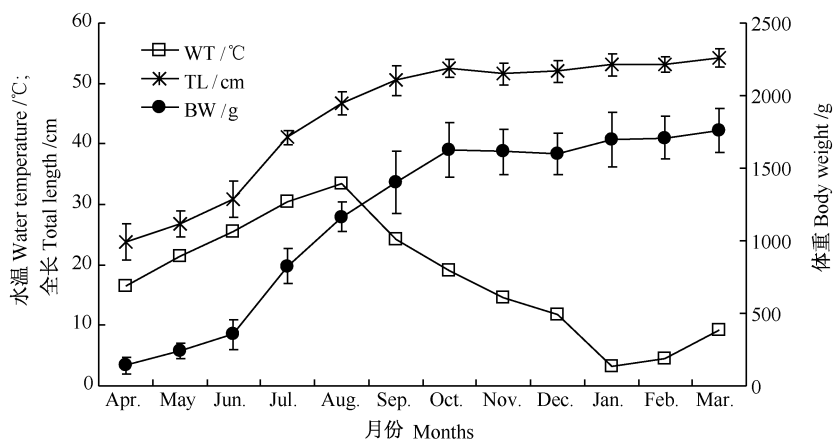


图 8-9 2004 年 4 月至 2005 年 3 月期间，在太湖梅梁湾的大型围栏中，水温（WT）、鲢的全长（TL）和体重（BW）的季节变化（引自 Chen et al. 2006）

Fig. 8-9 Seasonal changes of water temperature (WT), and total length (TL) and body weight (BW) of silver carp in a large net cage in the Meiliang Bay of Lake Taihu during April 2004~March 2005 (Cited from Chen et al. 2006)

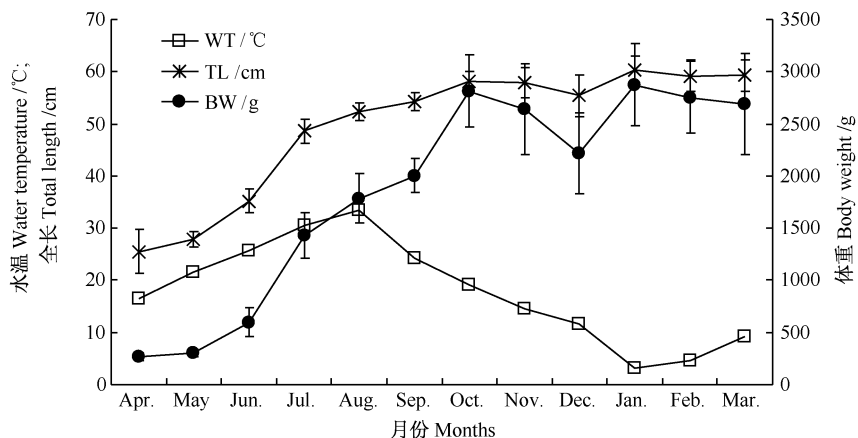


图 8-10 2004 年 4 月至 2005 年 3 月期间，在太湖梅梁湾的大型围栏中，水温（WT）、
 鳙的全长（TL）和体重（BW）的季节变化（引自 Chen et al. 2006）

Fig. 8-10 Seasonal changes of water temperature (WT), and total length (TL) and body weight (BW) of bighead carp in a large net cage in the Meiliang Bay of Lake Taihu during April 2004~March 2005 (Cited from Chen et al. 2006)

3. 微囊藻毒素在鲢和鳙组织中的分布

现场取鱼的各组织样（图 8-11），用生理盐水洗净，冷冻干燥，萃取和净化后，分别用 HPLC 和 LC/MS 进行毒素含量分析。鲢肠含物（包括肠壁）中的 MC 含量最高达 $97.48 \mu\text{g/g DW}$ ，在肝脏、肾脏和血液中的最高含量分别达



图 8-11 现场取鳙鱼血样

Fig. 8-11 *In situ* sampling blood of bighead carp

6.84 $\mu\text{g/g DW}$ 、4.88 $\mu\text{g/g DW}$ 和 1.54 $\mu\text{g/g DW}$ (图 8-12)。如果计算 MC 的负荷,肠道最高 (90.04%),肌肉 (5.24%)、肝脏 (0.87%) 和肾脏 (0.35%) 次之,其他器官合起来不足 0.51%;如果去除肠含物,肌肉、肝脏和肾脏中的比例分别为 75.22%、12.50% 和 4.97% (Chen et al. 2006)。

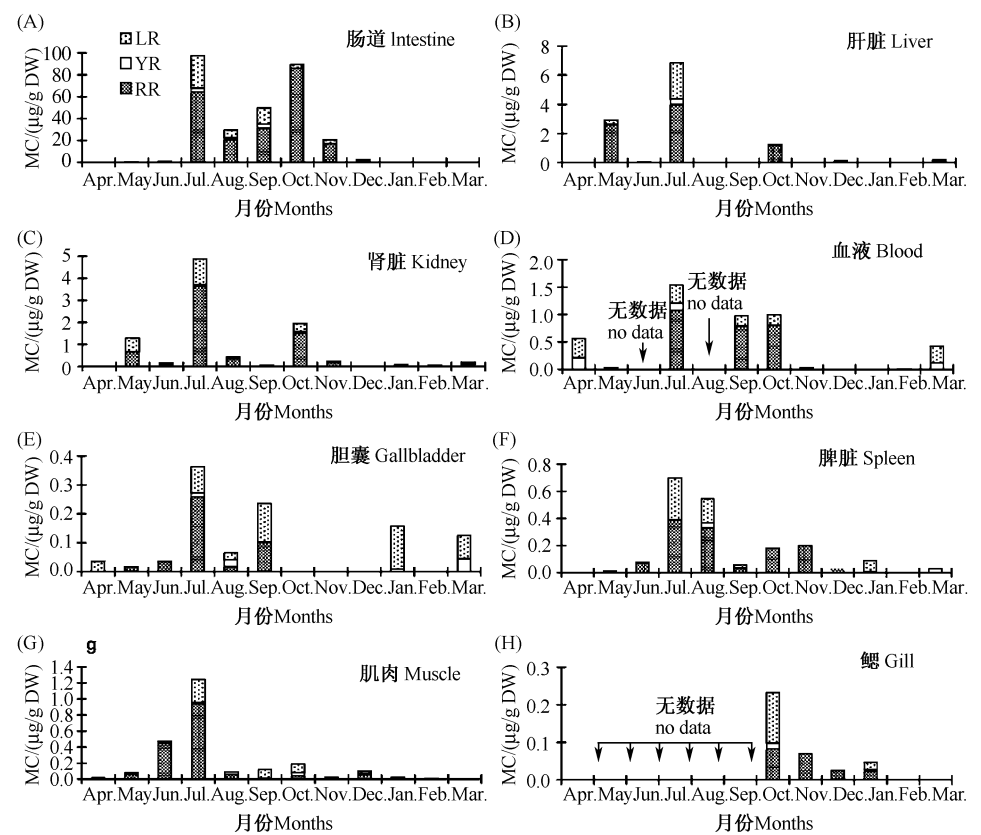


图 8-12 2004 年 4 月至 2005 年 3 月期间,在太湖梅梁湾的大型围栏中采集的鲢肠道 (A)、肝脏 (B)、肾脏 (C)、血液 (D)、胆囊 (E)、脾脏 (F)、肌肉 (G) 和鳃 (H) 的 MC-LR、MC-YR 和 MC-RR 浓度 (用 ESI LC/MS² 测定) 的季节变化。每个数据代表 5 个个体的平均值 (引自 Chen et al. 2006)

Fig. 8-12 The seasonal changes of MC-LR, MC-YR and MC-RR concentrations in (A) intestine, (B) liver, (C) kidney, (D) blood, (E) gallbladder, (F) spleen, (G) muscle and (H) gill of silver carp collected from a large net cage in the Meiliang Bay of Lake Taihu during April 2004~March 2005 (detected by ESI LC/MS²). Each value represents a mean of five individuals (Cited from Chen et al. 2006)

鲮各组织中的 MC 在肠道中最高达 85.67 $\mu\text{g/g DW}$, 在肝脏、肾脏和脾脏中的最高含量分别达 2.83 $\mu\text{g/g DW}$ 、1.70 $\mu\text{g/g DW}$ 和 1.57 $\mu\text{g/g DW}$, 年平均 MC 含量的顺序为肠道>肾脏>肝脏>脾脏>胆囊>肌肉>血液>鳃

(图 8-13)。MC 负荷在肠道最高 (89.54%)，肌肉 (7.22%)、肝脏 (1.05%) 和肾脏 (0.79%) 次之，其他器官合起来不足 1.41%；如果去除肠含物，肌肉、肝脏和肾脏中的比例分别为 77.3%、11.3% 和 8.5% (Chen et al. 2007)。

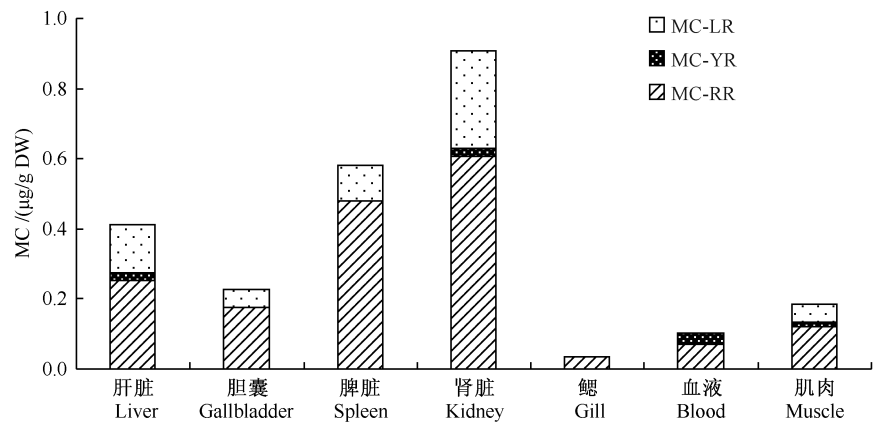


图 8-13 2004 年 4 月至 2005 年 3 月期间，在太湖梅梁湾的大型围栏中采集的鳊各种器官（肝脏、胆囊、脾脏、肾脏、鳃、血液和肌肉）中的 MC-LR、MC-YR 和 MC-RR 浓度（用 ESI LC/MS²测定）年平均值（引自 Chen et al. 2007）

Fig. 8-13 The annual average values of MC-LR, MC-YR and MC-RR concentrations in different organs (liver, gallbladder, spleen, kidney, gill, blood and muscle) of bighead carp collected from a large net cage in the Meiliang Bay of Lake Taihu during April 2004~March 2005 (detected by ESI LC/MS²) (Cited from Chen et al. 2007)

4. 微囊藻毒素对鲢和鳊的肝、肾细胞超微结构的影响

鱼种投放之前（2004 年 3 月）对投放的鲢、鳊鱼种随机抽样进行肝、肾组织组织学检查，结果显示肝、肾组织形态结构均完好 [图 8-14(A)、图 8-15(A)、图 8-16(A) 和图 8-17(A)]。4~5 月，鲢、鳊的肝脏未见有明显的组织学变化。6 月水体内蓝藻增多，鲢、鳊的肝脏出现轻度的病理损伤。水华严重暴发的 7~8 月，肝脏的病理损伤较为严重，其索状结构破坏，细胞空泡化、肿胀，中央静脉淤血 [图 8-14(B) 和图 8-15(B)]。9~10 月鲢、鳊肝脏的损伤程度减小。水华结束后（11 月至次年 3 月），鲢、鳊肝组织的形态结构完全恢复正常 [图 8-14(C) 和图 8-15(C)]。

在蓝藻水华暴发期间，围栏中养殖的鲢、鳊的肝、肾细胞超微结构也出现了一定的病理变化。肝细胞损伤主要表现为肿胀、细胞内脂肪变性（脂质脂滴增多）、溶酶体增多与增生等（图 8-18）。溶酶体增多或增生表明机体有较强的消化细胞碎片和自我更新的能力，是机体抵抗胁迫的一种适应机制 (Braunbeck, 1998)，而肝脏内脂肪的异常累积可能与 MC 改变了肝脏中脂质代谢的平衡有

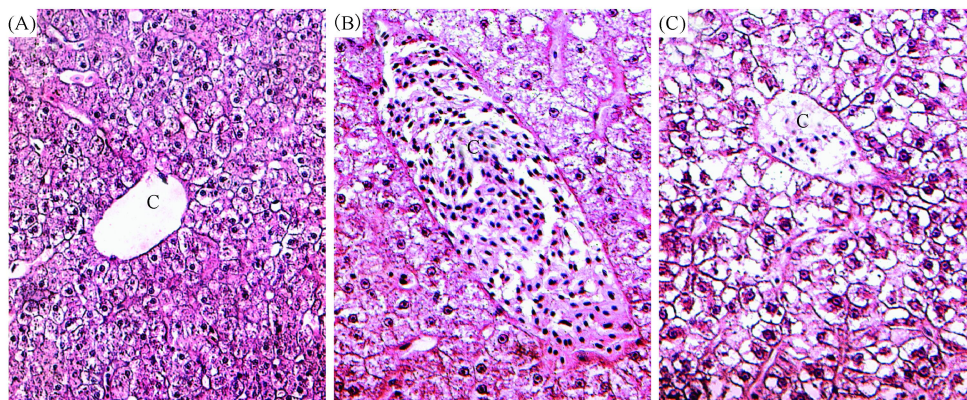


图 8-14 太湖梅梁湾围隔内养殖的鲢鱼在 2004 年 3 月 (A)、7 月 (B) 和 12 月 (C) 肝脏的 H&E 染色切片。C 表示中央静脉, 放大倍数为 $400\times$ (引自李莉 2006)

Fig. 8-14 H&E stained liver sections of silver carp in the fish pen in Meiliang Bay, Lake Taihu in March (A), July (B) and September (C), 2004. C, central vein, magnification, $400\times$ (Cited from Li 2006)

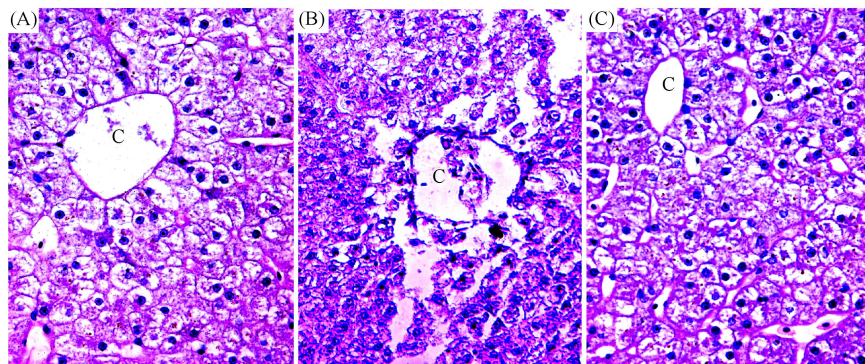


图 8-15 太湖梅梁湾围栏内养殖的鳊鱼在 2004 年 3 月 (A)、7 月 (B) 和 12 月 (C) 肝脏的 H&E 染色切片。C 表示中央静脉, 放大倍数, $400\times$ (引自李莉 2006)

Fig. 8-15 H&E stained liver of sections of bighead carp in fish pen located in Meiliang Bay, Lake Taihu in March (A), July (B) and December (C), 2004. C, central vein, magnification, $400\times$ (Cited from Li 2006)

关。Li 等 (2004) 用相当于 $50 \mu\text{g MC-LR/kg BW}$ 剂量的新鲜微囊藻饲喂鲤鱼 28 d 后发现, 鲤鱼肝细胞的超微结构表现出内膜系统广泛性的水肿 (包括线粒体、内质网及高尔基体) 和胞内脂滴的增多。太湖围栏中的鲢、鳊肝脏中的线粒体、内质网等并未有明显的损伤, 即肝细胞的损伤较轻 (Li et al. 2007)。

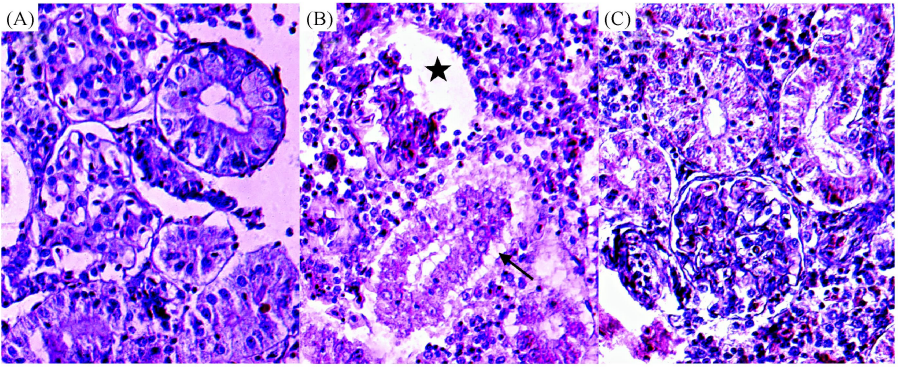


图 8-16 太湖梅梁湾围隔内养殖的鲢鱼在 2004 年 3 月 (A)、7 月 (B) 和 12 月 (C) 肾脏的 H&E 染色切片。星号表示观察到肾小球 Bowman 囊腔的加宽，箭头显示肾近曲小管的空泡化样变；放大倍数为 $400\times$ (引自李莉 2006)

Fig. 8-16 H&E stained kidney sections of silver carp in the fish pen in Meiliang Bay, Lake Taihu in March (A), July (B) and December (C), 2004. A dilation of Bowman's capsule is observed in the glomeruli (asterisk) and vacuolization are evident in the proximal tubules (arrows); magnification, $400\times$ (Cited from Li 2006)

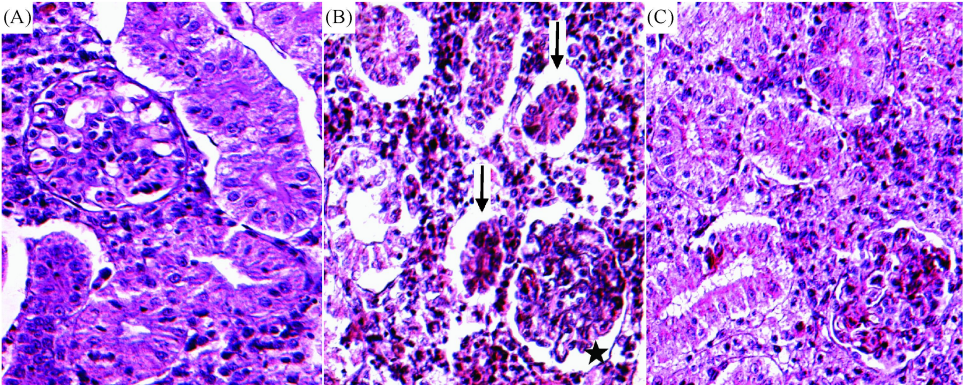


图 8-17 太湖梅梁湾围隔内养殖的鳊鱼在 2004 年 3 月 (A)、7 月 (B) 和 12 月 (C) 肾脏的 H&E 染色切片。星号表示观察到肾小球 Bowman 囊腔的加宽，箭头显示肾近曲小管的空泡化样变；放大倍数为 $400\times$ (引自李莉 2006)

Fig. 8-17 H&E stained kidney sections of bighead carp in the fish pen in Meiliang Bay, Lake Taihu in March (A), July (B) and December (C), 2004. A dilation of Bowman's capsule is observed in the glomeruli (asterisk) and vacuolization are evident in the proximal tubules (arrows); magnification, $400\times$ (Cited from Li 2006)

在蓝藻水华暴发期间，围栏中养殖的鲢、鳊的血液生化指标也反映出一定的肝损伤。水华期间鲢、鳊血清中总蛋白和球蛋白均显著下降，推测可能是随着肝

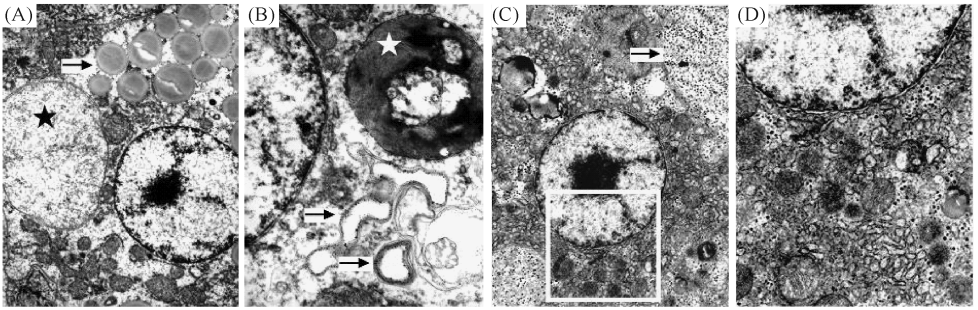


图 8-18 太湖梅梁湾围栏内养殖的鲢鱼在 2004 年 7 月 [(A)和(B)]和 12 月 [(C)和(D)]时的肝脏电镜图片 (引自 Li et al. 2007)

(A) 示肝细胞中细胞器减少, 脂滴大量增加 (箭头), 出现极大的由膜包裹的空泡 (黑色星号), 8000 $\times$; (B) 示肝细胞基质中次级溶酶体增生 (白色星号) 和大量髓鞘样结构的形成 (箭头), 15 000 $\times$; (C) 示肝细胞恢复正常, 细胞器增多, 糖原分区分明显 (箭头), 6000 $\times$; (D) 为图 (C) 方框的放大图, 示线粒体、内质网等均正常, 20 000 $\times$

Fig. 8-18 Transmission electron micrograph of liver of silver carp collected from a large pen in Meiliang Bay of Taihu Lake during July (A) and (B) and December (C) and (D), 2004 (Cited from Li et al. 2007)

(A) showing augmentation of lipid droplets (arrow) with decrease of cellular organelles and presence of extremely large membrane-bound vacuole containing granular material (black asterisk), 8000 $\times$; (B) showing proliferation of lysosomal elements (white asterisk) and formation of many myeloid-like bodies (arrows), 15 000 $\times$; (C) showing recovery of hepatocytes, extensive organelle-containing portions of cytoplasm around the centrally located nucleus and big fields of glycogen at the edge of hepatocytes (arrow), 6000 $\times$; (D) the magnification of box in Figure (C), showing normal mitochondria and endoplasmic reticulum, 20 000 $\times$

脏中 MC 的累积及肝损伤, 球蛋白的合成、运输和释放出现障碍, 致使血清内的总蛋白和球蛋白减少; 血清中胆固醇的含量在水华期也显著下降, 反映了肝脏受损后, 胆固醇脂的生成减少, 从而进入血液的胆固醇脂也减少, 使血液胆固醇的总量降低; 肝脏损伤相关的血清酶——谷丙转氨酶 (ALT)、谷草转氨酶 (AST)、乳酸脱氢酶 (LDH) 和碱性磷酸酶 (ALP) 在水华发生期较高, 水华消失后下降 (李莉 2006)。

在蓝藻水华暴发期间, 围栏中鲢的肾脏的损伤主要表现为肾小球的上皮细胞足突融合和 Bowman 囊腔的加宽, 肾小管内溶酶体增多或轻微的空泡化 (图 8-19)。Råbergh 等 (1991) 用 150 $\mu\text{g/kg}$ 的 MC-LR 注射鲤鱼的实验结果表明, 肾小球 Bowman 囊腔加宽, 肾小管上皮细胞出现固缩性坏死及间隙充血、肿胀。Kotak 等 (1996) 分别用 400 $\mu\text{g MC-LR/kg}$ 和 1000 $\mu\text{g MC-LR/kg}$ 注射虹鳟鱼, 导致了剂量-时间依赖的肝、肾损伤, 肝细胞严重空泡化, 部分肾小管上皮细胞完全崩解, 小管只残留完整的基底膜。因此, 太湖围栏实验中

鲢、鳙肾脏超微结构的损伤程度要轻得多。鲢、鳙血清中的尿酸（uric acid，UA）含量在水华暴发时明显升高（7 月出现峰值），这是由于尿酸是机体内嘌呤代谢的最终产物。当肾小球滤过功能受损时，尿酸会滞留于血中，这是肾小球滤过功能受损的早期指标，由此推测鱼体内 MC 的累积具有一定的肾毒性，它使鲢肾小球的滤过率降低，这与鲢肾组织超微结构的病理变化一致（李莉 2006）。

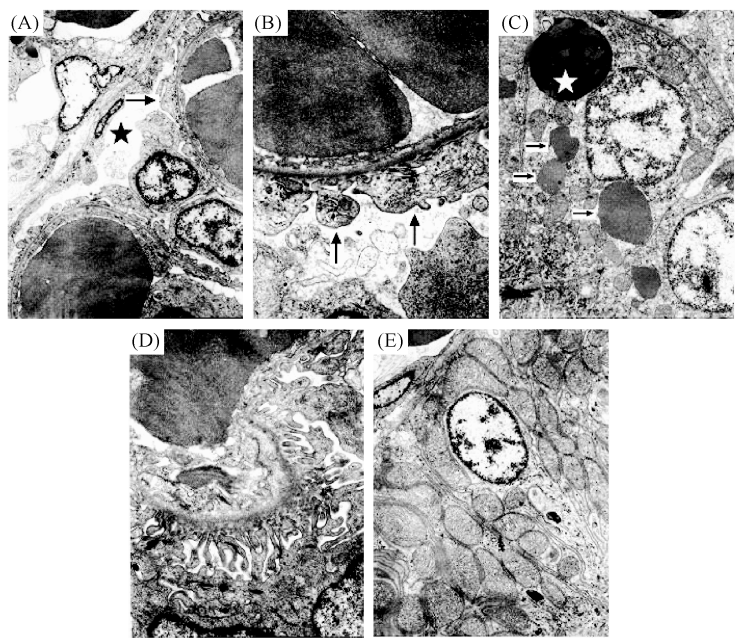


图 8-19 太湖梅梁湾围栏内养殖的鲢鱼在 2004 年 7 月 [(A)~(C)]和12月[(D)和(E)]时肾脏的电镜图片 (引自 Li et al. 2007)

(A) 示肾小球 Bowman 囊腔的加宽 (黑色星号)，6000×；(B) 示肾小球上皮细胞足突部分融合 (箭头)，10 000×；(C) 示肾近曲小管细胞内溶酶体增多 (箭头) 和 增生 (白色星号)，6000×；(D) 示肾小球上皮细胞足突恢复正常，10 000×；(E) 示正常的肾近曲小管细胞，6000×

Fig. 8-19 Transmission electron micrograph of kidney of silver carp collected from fish pen in Meiliang Bay of Taihu Lake during July (A)~(C) and December (D) and (E), 2004 (Cited from Li et al. 2007)

(A) showing dilation of Bowman's capsule in the glomeruli (black asterisk), 6000×；(B) showing in-osculation of foot processes in epithelial cell of glomeruli (arrows), 10 000×；(C) showing increase (arrows) and proliferation of lysosomes (white asterisk) in the proximal tubules, 6000×；(D) showing normal morphology of foot processes in epithelial cell of glomeruli, 10 000×；(E) showing healthy tubules with normal epithelial cells, 6000×

此外，鲢、鳙肝和肾中的抗氧化酶——过氧化氢酶（CAT）和超氧化物歧化酶（SOD）及脱毒酶——谷胱甘肽 S-转移酶（GST）均在水华期间保持较高

的活力，其他时期则较低；肝肾中的谷胱甘肽（GSH）在水华期间有轻微下降。肝肾的超微结构、与肝肾功能有关的生化指标，以及抗氧化体系相关的酶在蓝藻水华消失后均完全恢复，表明鲢具有有效的解毒和抗毒机制，并能利用有毒蓝藻快速生长（李莉 2006）。

五、为何鲢、鳙对有毒微囊藻水华抗性很强？

上述太湖围栏实验表明鲢、鳙对 MC 有很强的抗性。武汉东湖的生物操纵实践也支持这一观点。20 世纪 60 年代以来，由于未经处理的生活污水的大量排入，武汉东湖的人为富营养化不断发展，从 70 年代一直到 1984 年，每年夏天湖泊表面都会出现严重的蓝藻水华。将在武汉东湖采集到的水华蓝藻经过反复冻融或部分纯化后，通过腹腔注射小白鼠发现铜绿微囊藻对小白鼠的半致死量 LD_{50} 为 $100\sim370\text{ mg DW/kg}$ ，水华鱼腥藻为 235 mg DW/kg （何家菀等，1990）。而通过对采自武汉东湖的纯度超过 95% 的铜绿微囊藻进行放射性同位素³²P 的示踪研究表明，鲢、鳙均能摄食和消化吸收铜绿微囊藻的自然群体，投喂 96 h 后，实际吸收率达 49.6%（鲢）和 34.6%（鳙）（朱蕙和邓文瑾 1983）。在武汉东湖近 20 km^2 的主体湖区，通过控制凶猛鱼类及大量投放滤食性鲢、鳙的非经典生物操纵方式，成功地清除了曾经于 1970~1984 年间遍布全湖的严重的蓝藻表面水华，1985 年以后蓝藻水华再也没有出现，已维持了 20 余年（Xie and Liu 2001，谢平 2003）。那么为何鲢、鳙对有毒的微囊藻水华有很强的抗性？原因如下。

1. 鲢、鳙具有较高的谷胱甘肽含量

谷胱甘肽（glutathione，GSH）是由谷氨酸、半胱氨酸和甘氨酸三个氨基酸构成的三肽化合物（称为 γ 谷氨酰半胱氨酰甘氨酸；图 8-20）相对分子质量为 307.084。

与大多数肽类和蛋白质不同，GSH 中的谷氨酸由 γ 羧基形成肽键，而不是常见的 α 羧基。GSH 含有活性极强的巯基，巯基易于脱氢形成二硫键使两个半胱氨酸残基结合，成为氧化型 GSH。在动物体内的生理条件下，还原型 GSH 占绝大多数。

GSH 的主要生理功能之一就是抗氧化作用。由于还原型谷胱甘肽易被氧化，所以它在机体内能够保护许多蛋白质和酶等分子中的硫

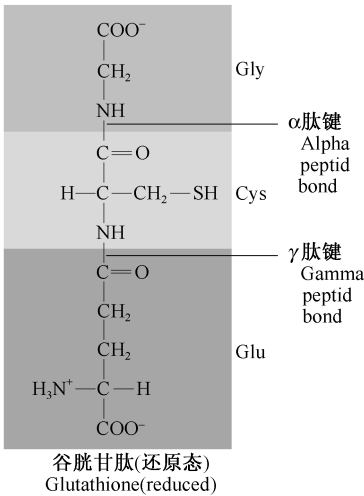


图 8-20 谷胱甘肽的结构

(引自 Buchanan et al. 2000)

Fig. 8-20 The structure of glutathione
(Cited from Buchanan et al. 2000)

基不被有害物质（如自由基等）氧化，从而维持蛋白质和酶分子的正常生理功能。

GSH 的另一个主要的生理功能是与外源化学物发生结合反应（II 相反应），而进行解毒。所谓 I 相反应是将非极性、脂溶性的物质转变为更具极性的物质，引入功能基团，为 II 相（结合）反应创造条件，包括①氧化：环氧化，羟基化，O、N、S 脱烷基化，以氧取代杂原子，脱氢；②还原：重氮还原、N 还原、羰基还原；③水解：酯水解、胺水解、环氧化物水解。所谓 II 相反应是外源物质及其代谢中间产物与一些内源物质分子的反应，产物往往更富亲水性，更易以水溶形态排出体外，包括①谷胱甘肽（GSH）结合；②葡萄糖醛酸化；③硫酸盐化；④乙酰化；⑤甲基化。

Kondo 等（1992，1996）通过化学方法合成了 MC（MC-RR、MC-LR、MC-YR）的 GSH 和 Cys 结合产物，并通过高效液相色谱（HPLC）、快原子轰击质谱（Fab-MS）和核磁共振（NMR）等对结合产物的结构予以确认；通过动物实验证实结合产物的毒性比 MC 大大降低（表 8-1）。

表 8-1 MC-LR、MC-YR 及其与 GSH 和 Cys 结合产物对小白鼠的毒性
Table 8-1 Toxicity of MC-LR and MC-YR and their GSH and Cys conjugates to mice

	<i>LD</i> ₅₀ / (μg/kg) ^a	毒性比率 Potency ratio
LR	38±9	1
LR-GSH	630±69 ^b	0.06
LR-Cys	267±88 ^c	0.14
YR	91±2	1
YR-GSH	304±52 ^c	0.30
YR-Cys	217±6 ^b	0.42

^a 平均±标准差 (*n*=4)；^b *LD*₅₀ 显著高于母体 MC (*P*<0.01)；^c *LD*₅₀ 显著高于母体 MC (*P*<0.05)
^a Values are mean ± standard deviation (*n*=4). ^b *LD*₅₀ values are significantly higher than those of parent microcystins at *P*<0.01. ^c *LD*₅₀ values are significantly higher than those of parent microcystins at *P*<0.05
(引自 Kondo et al. 1992)(Cited from Kondo et al. 1992)

在体外实验中，大型植物 *Ceratophyllum demersum*，无脊椎动物 *Dreissena polymorpha*、*Daphnia magna*，鱼卵及鱼 *Danio rerio* 的酶提取物（包含 GST）中均发现有 MC-LR 与 GSH 的结合产物的存在（Pflugmacher et al. 1998a，Pflugmacher 2002，2004）。因此，GSH 可能是机体内清除 MC 过程的第一步（Pflugmacher et al. 1998b）（图 8-21）。Chen 等（2006，2007）报道，在大量摄食有毒微囊藻的鲢、鳙的肾脏，用 ESI LC/MS 检测出 MC-LR-Cys 结合产物的存在。

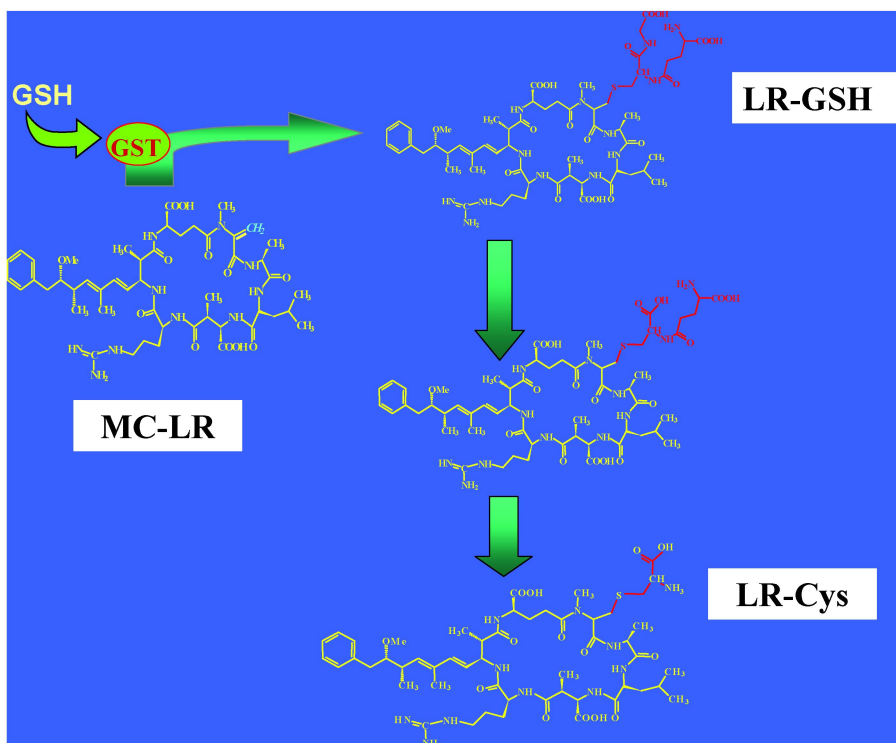


图 8-21 MC-LR 的生物转化 (由 Claudia Wiegand 博士提供)

Fig. 8-21 Biotransformation of MC-LR (Provide by Dr. Claudia Wiegand)

鲢、鳙肝中 GSH 的年均含量分别为 $51.3 \mu\text{g}/\text{mg prot}$ 和 $51.9 \mu\text{g}/\text{mg prot}$ ；肾中 GSH 的年均含量分别为 $28.9 \mu\text{g}/\text{mg}$ 和 $27.7 \mu\text{g}/\text{mg prot}$ 。鲢、鳙肝中的 GSH 含量相当于鲫鱼肝中的 GSH 含量 $[(22.16 \pm 1.60) \mu\text{g}/\text{mg prot}]$ (刘惠等 2004) 的 2.5 倍，而鲢、鳙肾中的 GSH 含量比鲫鱼肝中的 GSH 含量还高。

2. 鲢、鳙可能对毒性强的 MC-LR 具有特殊的代谢能力

Xie 等 (2004) 将鲢饲养在水族箱中，投喂采自一池塘的新鲜的有毒微囊藻 (*Microcystis viridis*)，其中 MC-RR 和 MC-LR 的含量分别为 $268 \sim 580 \mu\text{g}/\text{g}$ 干藻和 $110 \sim 292 \mu\text{g}/\text{g}$ 干藻，日摄取量达 $1202 \sim 4807 \mu\text{g MC-RR}/\text{kg}$ 和 $681 \sim 2726 \mu\text{g MC-LR}/\text{kg}$ (体重)，经过 80 d 的实验，鲢仍能存活。血液、肝脏和肌肉中的 MC-RR 的最大值分别为 $49.7 \mu\text{g}/\text{g DW}$ 、 $17.8 \mu\text{g}/\text{g DW}$ 和 $1.77 \mu\text{g}/\text{g DW}$ ，而在血液和肌肉样品中未检测到 MC-LR 的存在 (在肝脏中也仅有一次被检测出，且量很低) (图 8-22)。因此推测，有两种可能的机制导致 MC-RR 和 MC-LR 在鲢体内代谢的巨大差异：①在鲢的消化道中，伴随着消化过程，可能存在某种活跃地降解 MC-LR 的机制；②鲢可能存在某种机制能选择性地阻止 MC-

LR 穿过肠壁。小白鼠腹腔注射 MC-RR 的 LD_{50} 比 MC-LR 的高约 5 倍 (Gupta et al. 2003), 因此, MC-LR 的毒性远强于 MC-RR。对毒性强的 MC-LR 的特殊代谢机制, 也许是鲢能大量摄食有毒微囊藻并快速生长的重要原因之一。

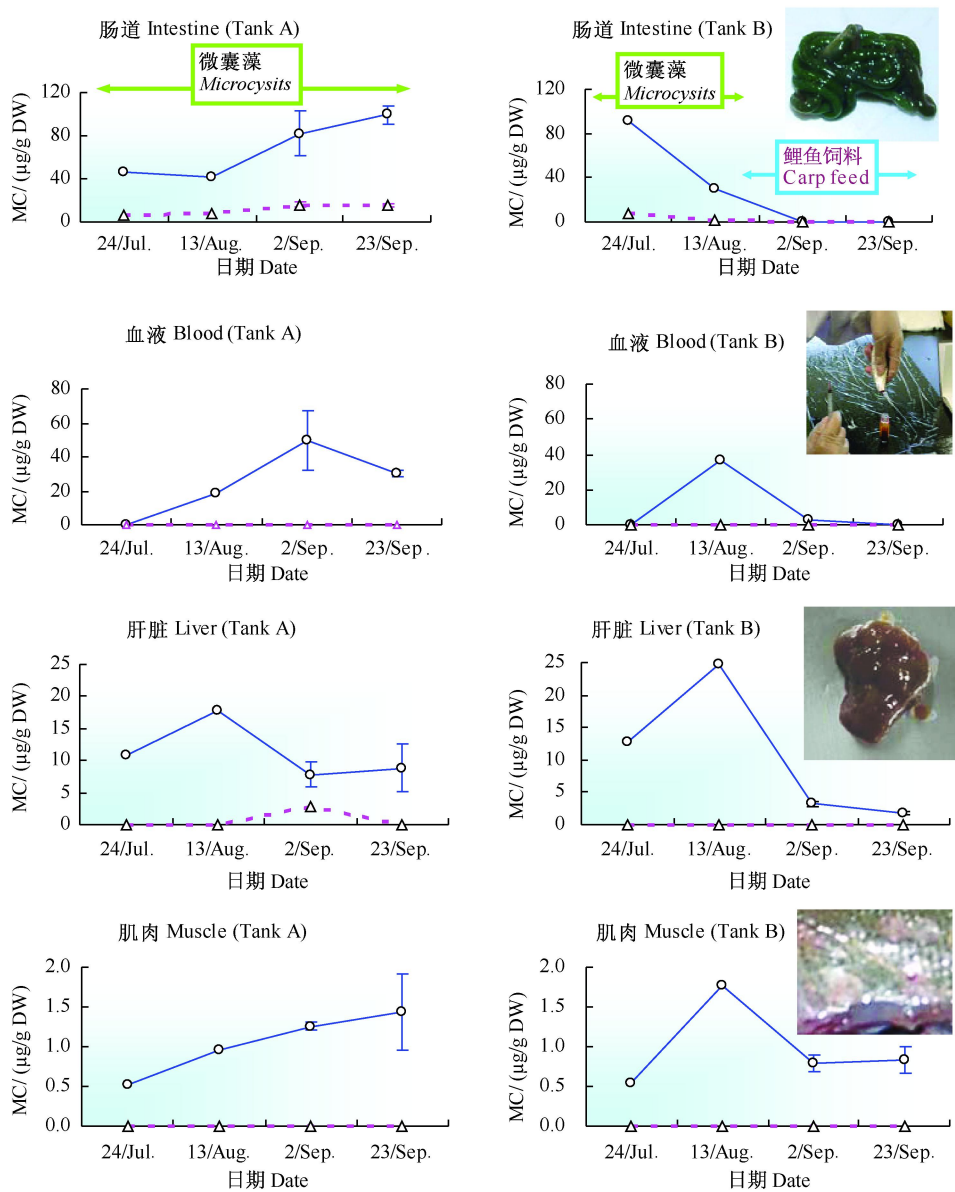


图 8-22 鲢肠道、血液、肝脏及肌肉中 MC-RR (蓝色实线) 和 MC-LR (红色虚线) 含量的动态变化 (引自 Xie et al. 2004)

Fig. 8-22 The dynamics of MC-RR (blue solid lines) and MC-LR (red broken lines) contents in the intestinal tract, blood, liver and muscle of silver carp (Cited from Xie et al. 2004)

3. 鲢、鳙肝脏内累积的 MC 相对较少

通过对安徽巢湖 8 种鱼类的研究表明，鲢肠含物中的 MC 含量 ($137 \mu\text{g/g DW}$) 比其他鱼类 ($<6.50 \mu\text{g/g DW}$) 高出 20 多倍，但是肝脏中的 MC 含量却最低 (图 8-23)。肝脏中的 MC 含量为肉食性鱼类>杂食性鱼类>浮游植物食性鱼类和植食性鱼类，而在肠含物中却呈现出相反的趋势：浮游植物食性鱼类>杂食性鱼类>肉食性鱼类。

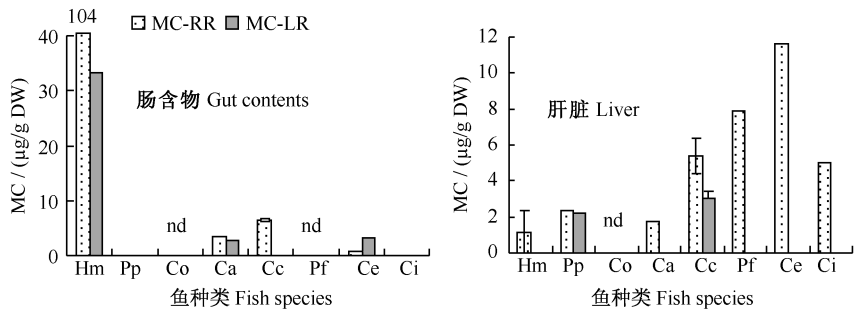


图 8-23 巢湖各种鱼类肠含物和肝脏中的 MC 含量 (引自 Xie et al. 2005)
Hm = 鲢, Pp = 鳙, Co = 长颌鲢, Ca = 鲫, Cc = 鲤, Pf = 黄颡鱼, Ce = 红鳍原鲈, Ci = 翘嘴鲈。nd 表示无数据

Fig. 8-23 MC content in the gut contents and liver of each fish species from Lake Chaohu (Cited from Xie et al. 2005)
Hm = *Hypophthalmichthys molitrix*, Pp = *Parabramis pekinensis*, Co = *Coilia actenes*, Ca = *Carasius auratus*, Cc = *Cyprinus carpio*, Pf = *Pseudobagrus fulvidraco*, Ce = *Culter erythropterus*, Ci = *Culter ilishaeformis*. nd indicates no data

六、结 语

在蓝藻与牧食者的相互关系中，以浮游生物为食的滤食性鱼类——鲢、鳙对蓝藻的控制作用最受关注。鲢、鳙分布于黑龙江和红河之间，跨越热带和北温带，生存能力强。鲢主要以浮游植物为食，鳙也大量摄食浮游植物，但摄取浮游动物的比例比鲢相对要多。在鲢、鳙摄取的浮游植物中，均以较大型的浮游植物为主，这在鳙中更为明显，主要与其鳃耙的结构有关。

2004~2005 年，在太湖梅梁湾进行了利用鲢、鳙控制微囊藻水华的大型围栏实验研究表明，水柱中的微囊藻细胞内毒素含量最高达 $15.58 \mu\text{g/L}$ ，虽然 MC 在鲢、鳙各种器官中都有一定的累积，但鲢、鳙的生长不但未受到影响，反而呈现出惊人的生长速率：在一年间，鲢的平均体重从 141 g 增加到 1759 g (增加了 12.5 倍)，鳙的平均体重从 264 g 增加到 2811 g (增加了 10.6 倍)。

蓝藻水华出现前，鲢、鳙的肝和肾的形态结构和超微结构均完好；水华出现初期，鲢、鳙肝脏出现轻度的病理损伤；水华严重暴发期，肝脏出现索状结构破坏，细胞空泡化、肿胀，中央静脉淤血等现象，超微结构上肝细胞出现肿胀、细胞内脂肪变性（脂质脂滴增多）、溶酶体增多与增生等，但是线粒体、内质网等并未有明显的损伤；而水华结束后，鲢、鳙肝组织的形态结构完全恢复正常，表现出很强的恢复能力。

为何鲢、鳙对有毒微囊藻水华抗性较强？有三种可能的机制：①鲢、鳙体内具有较高的谷胱甘肽含量；②鲢、鳙可能对毒性强的 MC-LR 具有特殊的代谢能力；③鲢、鳙肝脏内累积的 MC 相对较少。因此，鲢、鳙在控制有毒蓝藻水华方面可能具有重要价值。

第九章 蓝藻水华的成因

蓝藻的生长繁殖及水华的形成受到物理因素（温度、光照、水动力学等）、化学因素（N、P、C、微量元素等）和生物因素（包括与其他藻类的竞争、牧食、微生物作用）等错综复杂的影响。蓝藻水华的暴发是蓝藻内在的生理学特性与适宜的环境条件叠加的生态学结果，虽然具有一定的可预测性，但由于诸多影响因素错综复杂地交织在一起，因此很难准确预测。

一、食物网的复杂性与蓝藻水华的可预测性

在水生态系统中，种类繁多的生产者、消费者和分解者形成一个异常复杂的食物网络系统，称为食物网（food web）。在敞水区，浮游植物（包括蓝藻）位于食物链的底端，它利用太阳能和营养盐合成有机物质，然后被初级消费者（无脊椎动物）和次级消费者（如鱼类）所利用，构成复杂食物网中的一个环节（图9-1）。

淡水湖泊中生物种类繁多，营养关系极为复杂。譬如，2002~2003 年在对巢湖的调查中，记录了 77 种浮游动物（不包括原生动物）和 191 种浮游植物，其中蓝藻 64 种，优势种为铜绿微囊藻（*Microcystis aeruginosa*）、水华微囊藻（*M. flos-aquae*）、惠氏微囊藻（*M. wesenbergii*）、螺旋鱼腥藻（*Anabaena spirodites*）和水华鱼腥藻（*A. flos-aquae*）。蓝藻的年平均生物量占浮游植物总生物量的 45.5%；不同季节蓝藻生物量的空间分布见图 9-2（邓道贵 2004）。2002~2004 年在巢湖发现 54 种鱼类（过龙根 2005）。巢湖生物的 $\delta^{15}\text{N}$ 变幅为 2‰~18‰，跨越 4~5 个营养级（徐军 2005），因为 $\delta^{15}\text{N}$ 在相邻两个营养级之间平均富集 3.4‰（Minagawa and Wada 1984, Vander Zanden et al. 1999, Post et al. 2000）；巢湖生物的 $\delta^{13}\text{C}$ 变幅为 -33‰~-22‰，碳的来源也十分复杂，因为 $\delta^{13}\text{C}$ 在相邻两个营养级之间的平均富集仅为 0~1‰。

可见，蓝藻镶嵌在这种极为复杂的生态系统食物网络中，受到一系列生物和非生物因素的错综复杂的制约，种群调控机制极为复杂。这也就是为何迄今为止，无论依据单一因子或多因子，都还无法准确地预测蓝藻水华的形成与发展的根本原因。但是，在一些湖泊（如云南滇池、江苏太湖、安徽巢湖），蓝藻水华一旦大规模暴发，每年毫不例外的重复发生，在数十年间蓝藻一直保持绝对优势。譬如，在巢湖，蓝藻水华于 20 世纪 50 年代初开始出现，并不断扩展，80 年代以来，每年 5~11 月，都会出现遍布全湖的蓝藻水华，一年四季都有蓝藻出

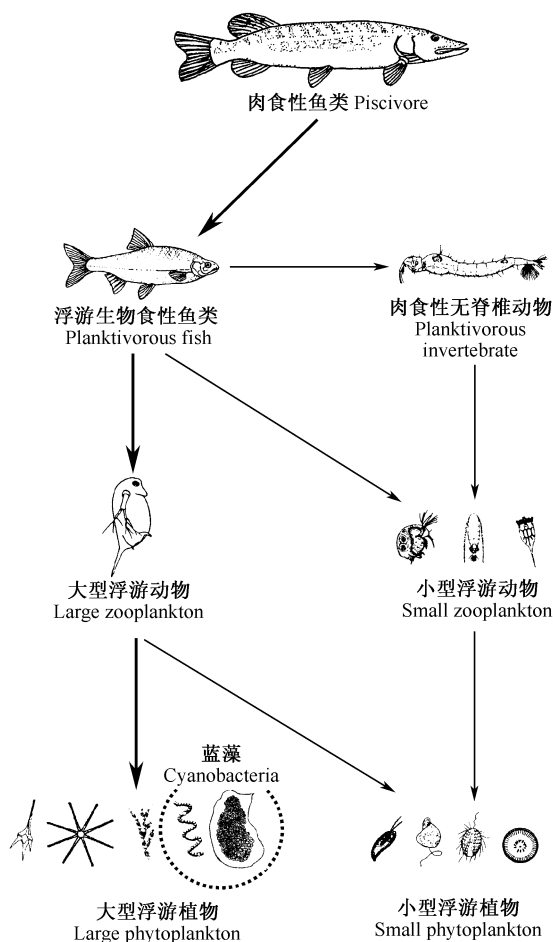


图 9-1 一个简化的敞水区食物网。箭头的粗细表示作用强度
(修改自 Carpenter and Kitchell 1993)

Fig. 9-1 A simplified, pelagic food web. The thickness of the arrows indicate the strength of interaction (Modified from Carpenter and Kitchell 1993)

现 (图 9-2)。在太湖, 20 世纪中期以来太湖蓝藻水华的发展如图 9-3 所示。60 年代初观察到条状水华, 之后不断发展, 1988 年 10 月发现大于 1000 km^2 的水华, 90 年代以来, 梅梁湾区域几乎连年出现蓝藻水华, 并且出现时间越来越早, 历时越来越长, 范围越来越广 (顾刚 1996)。

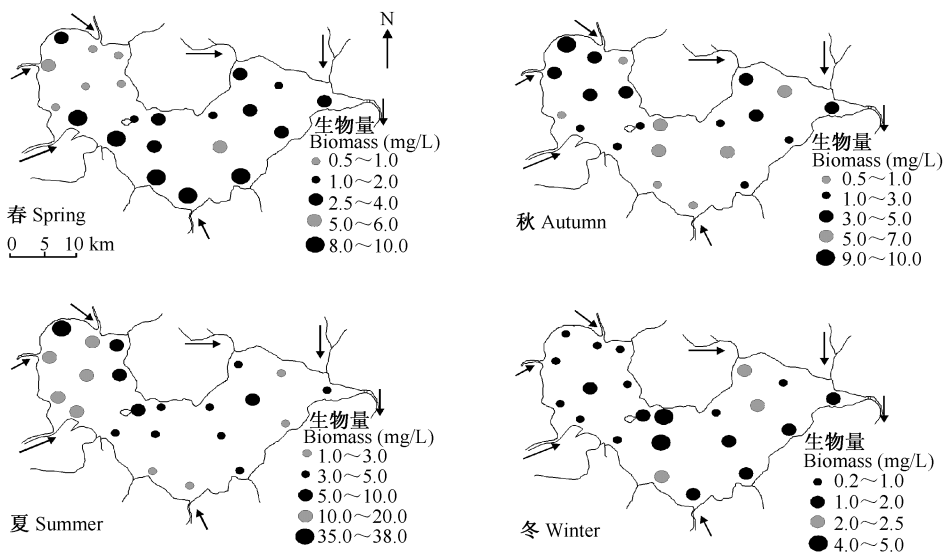


图 9-2 安徽巢湖 2002~2003 年不同季节蓝藻生物量的空间分布 (引自 Deng et al. 2007)
Fig. 9-2 Spatial distribution of cyanobacterial biomass in different seasons in 2002~2003 in Lake Chaohu, Anhui Province (Cited from Deng et al. 2007)

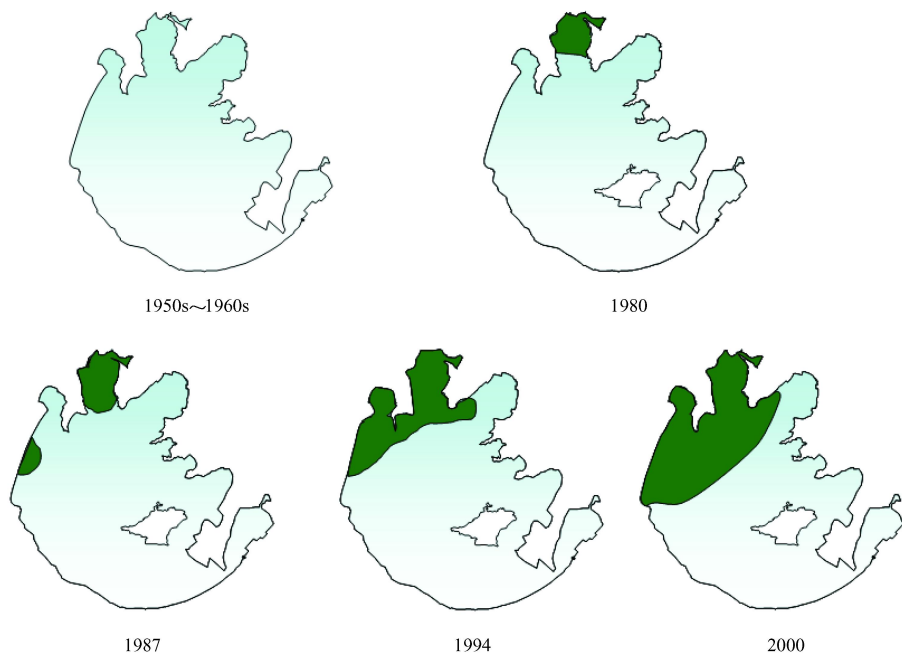


图 9-3 20 世纪中期以来江苏太湖蓝藻水华的发展 (由中国科学院南京地理与湖泊研究所秦伯强博士提供)
Fig. 9-3 Development of cyanobacterial blooms in Lake Taihu, Jiangsu Province, since the 1950s (Provide by Dr. Boqiang Qin from the Nanjing Institute of Geography & Limnology, CAS)

二、水温对蓝藻水华形成的影响

蓝藻的生长速率通常远低于许多其他藻类的生长速率。譬如，在 20℃ 和光饱和的条件下，许多常见的浮游蓝藻的生长速率为 0.3~1.4 倍/d，硅藻则可达到 0.8~1.9 倍/d，而单细胞绿藻则高达 1.3~2.3 倍/d (Hoogenhout and Amest 1965, Van Lieere and Walsby 1982, Reynolds 1984)。因此，Mur 等 (1999) 认为，较慢的生长速率需要长的滞留时间才能使蓝藻形成水华，这可用来解释为何蓝藻不在水滞留时间短的水体中形成水华。但是需要指出的是，一般湖泊的水滞留周期都在数月以上。

为何夏季容易形成蓝藻水华？首先，这可能与生物进化过程中蓝藻嗜好高温的特性有关（见第一章）。据推测，早期地球表面十分炎热，这种热源为复杂化合物的形成提供了能量，这又为原始生命的诞生奠定了基础，而蓝藻是地球上最早出现的生物之一，那时地球表面的温度约 90℃，蓝藻就是从那时的高温环境中发育出来的古老而特殊的生物类群。

蓝藻对高温的适应性来源于一系列特殊的生化调控机制或特性，如类囊体不同脂肪酸比例的变化、DNA 和蛋白质合成系统及光合系统的高热稳定性（郑维发和曾昭琪 1994）。温泉蓝藻的类囊体膜中饱和脂肪酸含量很高，而饱和脂肪酸能减少膜在高温中的流动性，从而增加膜的稳定性 (Brock 1978)。一般来说，光合作用系统对热极为敏感，尤其是光系统 II 中的放氧部位更容易失活 (Yamashita et al. 1969, Santarius 1975)。然而，许多蓝藻的光系统具有很好的热稳定性，如聚球藻 PCC7002 (*Synchococcus* PCC7002) 在 55℃ 条件下光系统 II 仅有 50% 失活，而且在一定温度范围内，聚球藻 PCC7002 的培养温度越高，光系统 II 的热稳定性越高 (Nishiyama et al. 1993)。

在超过 50℃ 的热泉中生长的藻类主要是蓝藻，一些热泉蓝藻呈现最大光合作速率的温度可超过 60℃ (图 9-4)。温泉蓝藻的一个重要特征是无无论单细胞或丝状种

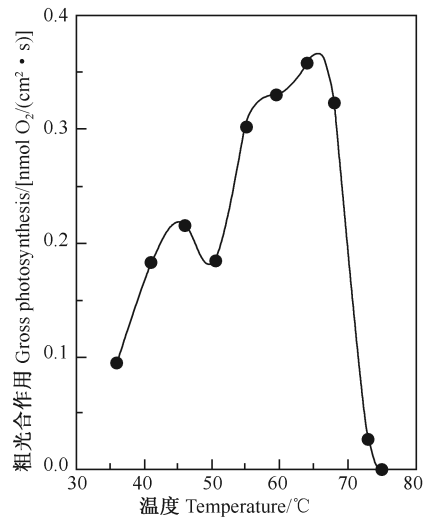


图 9-4 将从 Octopus 温泉中采集的薄片状集胞藻垫置于不同的温度下用微电极测得的粗光合速率 (由 Kuhl M 和 Garcia-Pichel F 提供)

Fig 9-4 Rates of gross photosynthesis (measured by microelectrode) in a laminated *Synechococcus* mat from Octopus Spring, incubated at different temperature (Provided by Kuhl M and Garcia-Pichel F)

类，通常都能形成较厚的质地和形状不同的胶体群落。譬如，层理鞭线藻（*Mastigocladus laminosus*）为分枝的丝状体，细胞串珠状连接在一起，细胞壁较厚，外有分层的胶质鞘，其高温适应机制可能部分地归因于细胞壁和胶质鞘（邓新晏和许继红 1997）。形成水华的微囊藻属的种类均具有无色（少数种类具有颜色）、透明的群体胶被（图 9-5）。

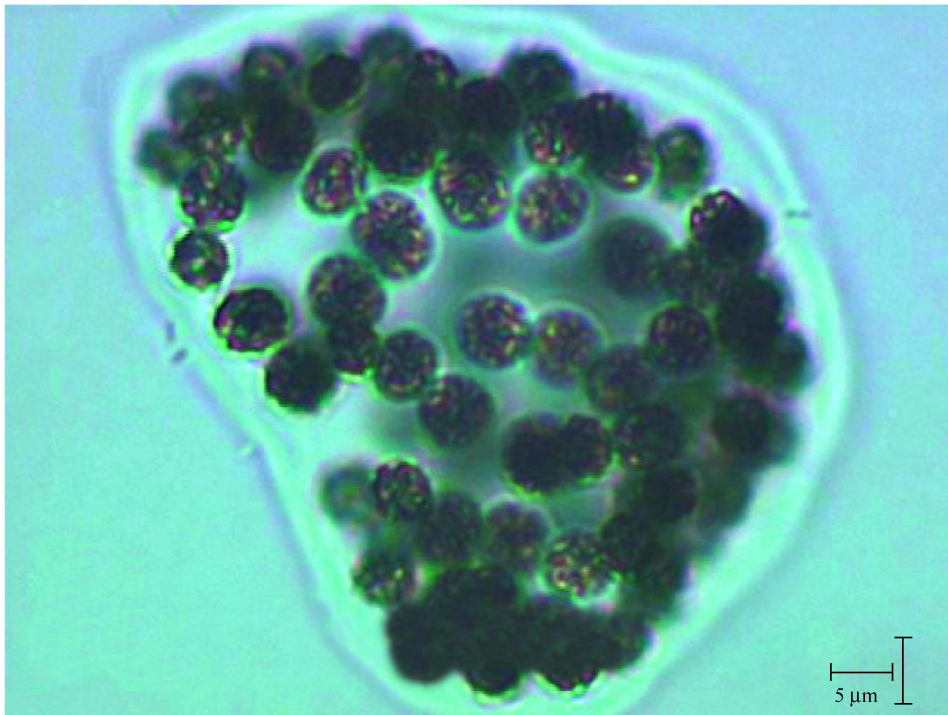


图 9-5 微囊藻的胶被（引自 Briand et al. 2003）

Fig. 9-5 A *Microcystis* sp. colony enveloped by mucilage (Cited from Briand et al. 2003)

大部分蓝藻的最适温度为 25~35℃（Robarts and Zohary 1987，Yamaguchi et al. 2000，Nalewajko and Murphy 2001），高于绿藻和硅藻的，这使大部分蓝藻水华在夏季更具有竞争优势。室内的竞争实验研究也表明，当温度较低（10℃）时，硅藻占绝对优势，而当温度升高到 24℃时，硅藻的优势被蓝藻取代（图 9-6）。当然高温并不是蓝藻水华发生的充分必要条件，而且温度对藻类优势种更替的影响也与其他因素（如 N/P 比）交织在一起。

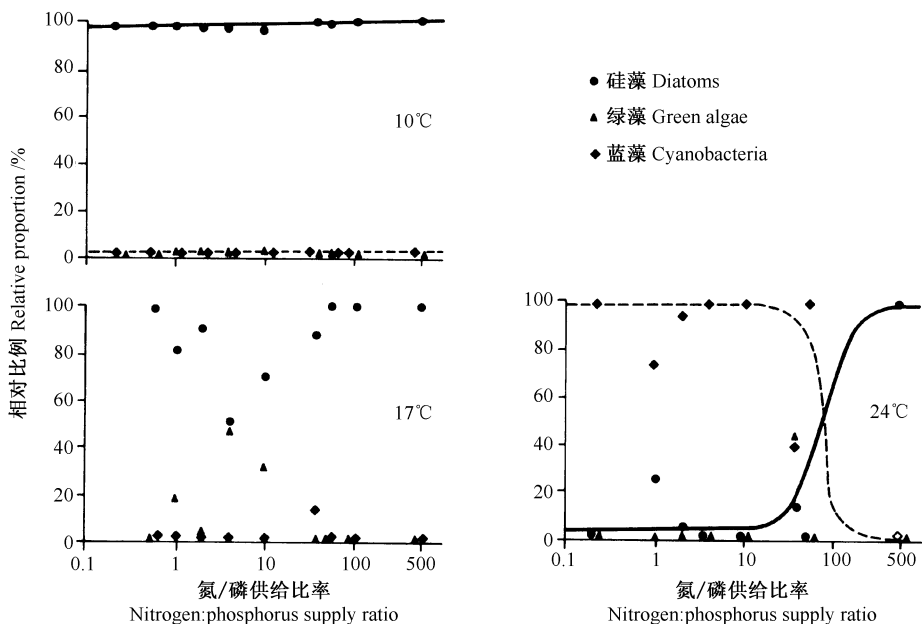


图 9-6 用 Superior 湖的湖水在不同的 N/P 比和不同的温度条件下培养的硅藻、绿藻和蓝藻之间的竞争结果 (修改自 Tilman et al. 1986)

Fig. 9-6 The outcome of competition between diatoms, green algae and cyanobacteria in culture from Lake Superior water at different N/P ratios and different temperatures (Modified from Tilman et al. 1986)

三、蓝藻的光捕获特性及光能利用效率

蓝藻具有较宽的光捕获特性及较好的低光利用效率。与其他藻类一样，叶绿素 a 也是蓝藻的主要光合色素。此外，蓝藻还含有其他色素，如藻胆蛋白 (phycobiliproteins)，包括别藻蓝蛋白 (allophycocyanin) (蓝色)、藻蓝蛋白 (phycocyanin) (蓝色)，有时还有藻蓝刺酮碱 (phycoerythrin) (红色) (Cohen-Bazir and Bryant 1982)，这些色素能捕获 500~650 nm 波长范围的绿、黄和橙色光，而这些光很难被其他藻类利用。藻胆蛋白和叶绿素 a 一起，使蓝藻能高效率地捕获光能，能在仅有绿光的环境中生存 (Mur et al. 1999)。

能形成表面水华的蓝藻似乎对高光密度具有很强的耐性，可能与其增加生产能抵抗强光抑制 (photoinhibition) 的类胡萝卜素 (carotenoid) 有关 (Paerl et al. 1983)。

蓝藻具有良好的能量平衡，其低的能量维持常数 (maintenance constant) 表明蓝藻仅需要很少的能量就能维持细胞的结构和功能 (Gons 1977, Van Lieere

et al. 1979)。因此，在光密度低的情况下，蓝藻能保持比其他藻类高的生长速率。据 Van Lier 等 (1979) 报道，绿藻（一种栅藻 *Scenedesmus protuberans*）在高光密度的条件下生长较快，而蓝藻（阿氏浮丝藻 *Planktothrix agardhii*）在低光密度的条件下生长较快（图 9-7）。如果将两种藻类一起培养，在低光密度条件下，浮丝藻能战胜栅藻；在高光密度条件下，绿藻生物量很快增加，导致浊度增加和光可利用度下降，而这又使蓝藻的生长速率增加，20 d 以后蓝藻开始占优势（图 9-8）。虽然蓝藻的最大生长速率低于绿藻，但是在非常低的光照强度下，蓝藻的生长速率较高。

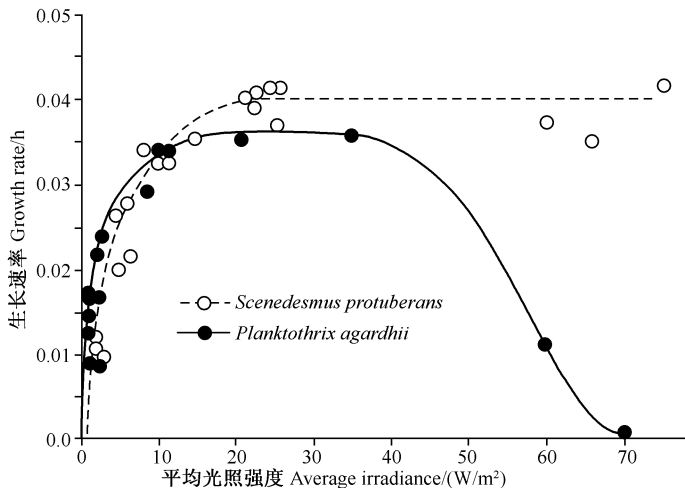


图 9-7 蓝藻和绿藻对光的竞争（修改自 Van Lier 1979）

在 pH8.0、温度为 20℃ 及连续光照的条件下，*Planktothrix agardhii* 和 *Scenedesmus protuberans* 的生长速率为平均光密度的函数

Fig. 9-7 Competition for light between a cyanobacteria and a green alga (Modified from Van Lier 1979)

Growth rates of *Planktothrix agardhii* and *Scenedesmus protuberans* as a function of average light intensities at pH 8.0, 20℃ with continuous illumination

通过对丹麦 55 个浅水湖泊（平均水深 < 3 m）夏季（7~9 月）颤藻生物量的相对丰度和水下遮光指数（index of under water shade）（平均水深与垂直光衰减系数之积）之间相互关系的分析发现，遮光促进颤藻的优势，颤藻也促进遮光条件，即在颤藻水华发展与遮光之间存在一种正反馈（positive feedback）关系（图 9-9）。

因此，蓝藻能捕获利用一些特殊波长光的能力及在低光密度下的生长优势，使蓝藻在其他藻类遮蔽的条件下能够生存及在水的浑浊度高的情况下有更多的机会竞争过其他藻类。这就是从光能利用上来解释为何能生长在非常贫营养

条件下的蓝藻能在富营养水体形成水华（Mur et al. 1999）。

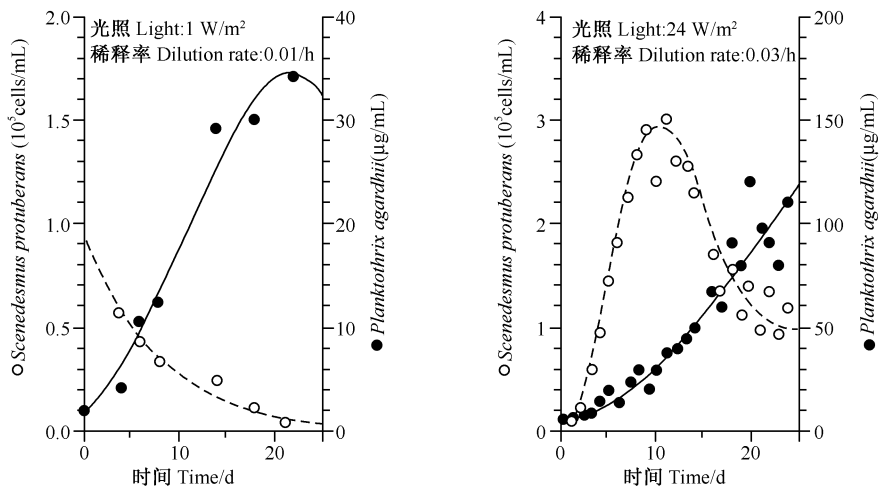


图 9-8 蓝藻和绿藻对光的竞争（修改自 Van Liere 1979）

在两种不同光密度和稀释率的条件下连续培养的 *Planktothrix agardhii* 和 *Scenedesmus protuberans* 之间的竞争结果

Fig. 9-8 Competition for light between a cyanobacteria and a green alga (Modified from Van Liere 1979)

Outcome of competition between *Planktothrix agardhii* and *Scenedesmus protuberans* in continuous cultures at two different light intensities and dilution rates

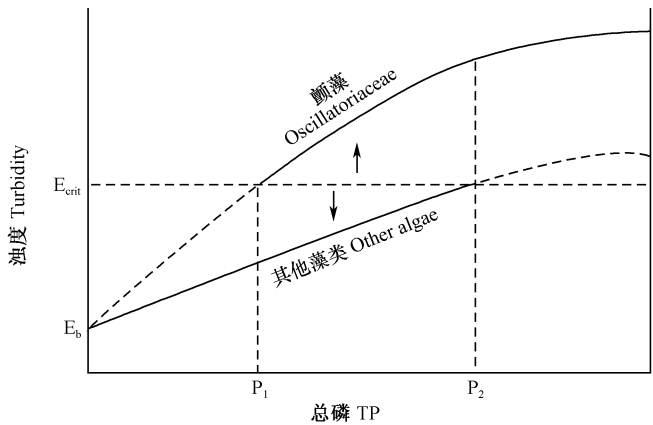


图 9-9 从野外观测的数据推导出的浅水湖泊中藻类群落平衡状态的一般模式图（引自 Scheffer et al. 1997）

Fig. 9-9 Generalized diagram of the equilibrium states of the algal community of shallow lakes inferred from the patterns observed in the field (Cited from Scheffer et al. 1997)

四、pH 与蓝藻水华

King (1970, 1972) 提出了 pH 与蓝藻水华发生关系的假设, 即蓝藻水华的暴发起始于较早出现的藻类的光合作用导致的低 CO_2 浓度, 而因为蓝藻能比其他藻类更有效地摄取 CO_2 , 蓝藻能进一步将 CO_2 减少到只能满足自身足够快地进行光合作用并占优势的程度。Shapiro (1997) 为了证实这一假设, 在位于美国 Wisconsin 州 St Croix 县的一个超富营养型的小型湖泊 (Squaw 湖) 的南部湖区进行人为混合并同时注入 CO_2 , 以消除在夏季经常出现的大量的蓝藻水华, 而将未混合、未注入 CO_2 的北部湖区作为对照。尽管 CO_2 含量和 pH 彼此差异很大 (图 9-10), 但两个湖区的蓝藻几乎同时达到最大, 优势种均为水华束丝藻 (*Aphanizomenon flos-aquae*) 和水华鱼腥藻 (*Anabaena flos-aquae*) (图 9-11)。因此, 蓝藻的优势不仅不需要低的 CO_2 浓度, 而且在北部湖区它们还通过光合作用导致了低浓度的 CO_2 。

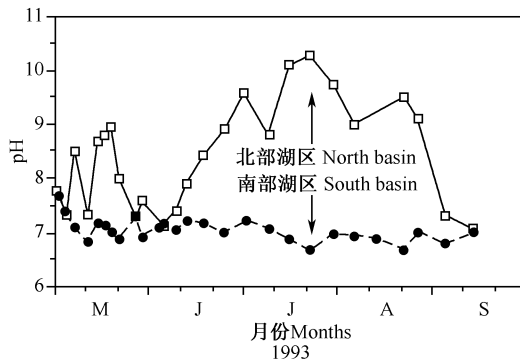


图 9-10 注入 CO_2 对 Squaw 湖南北湖区 pH 的影响 (引自 Shapiro 1997)

Fig. 9-10 The effects of CO_2 injection on the pH of the north and south basins of Lake Squaw (Cited from Shapiro 1997)

浮游植物细胞对某一限制性营养盐吸收速率与该营养盐之间存在正的双曲线关系, 可用 Michaelis-Menten 方程描述:

$$V_s = V_{s \max} S / (K_s + S)$$

式中, V_s 表示吸收速率; $V_{s \max}$ 表示最大吸收速率; S 表示营养盐浓度; K_s (称为半饱和常数, the half saturation coefficient) 表示达到最大吸收速率一半时的营养盐的浓度, 可用于评价物种利用低浓度营养盐的相对能力。当环境中的营养盐浓度低时, 理论上低 K_s 种比高 K_s 种具有竞争优势 (Reynolds 1984)。Shapiro (1997) 根据氧气粗生产率 (gross oxygen production rate) 与 pH 的直线回归的斜率计算了浮游植物群落摄取 CO_2 的 K_s , 但与一般的实验有所不同, 针对的是

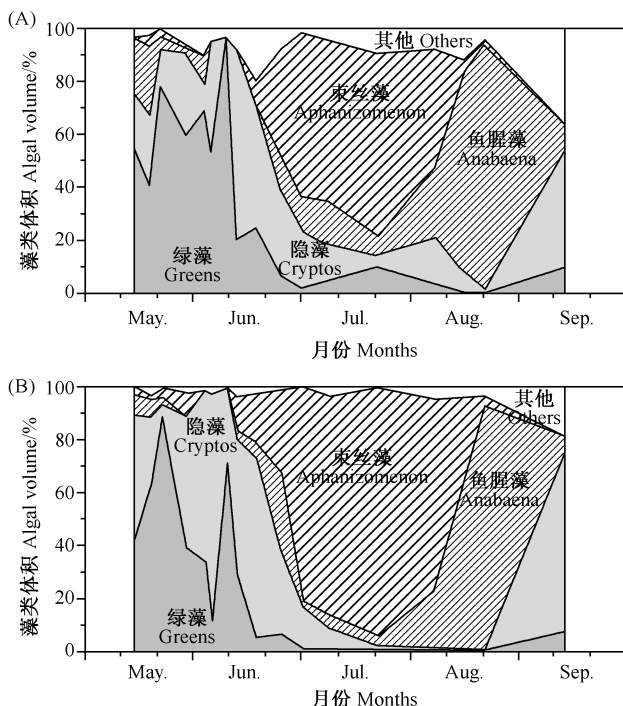


图 9-11 南部湖区 (A) 和北部湖区 (B) 各类浮游植物的体积占浮游植物总体积的百分数 (引自 Shapiro 1997)

Fig. 9-11 Biovolume of algal groups in (A) the south basin and (B) the north basin as a percentage of the total in each basin (Cited from Shapiro 1997)

整个浮游植物群落而不是一般实验那样针对特定的种，选取了一定的 pH 范围而不是一般实验那样某一 pH 条件，因此用 K_s^* 以有别于一般实验中的 K_s 。 K_s^* 值随蓝藻比例的变化而变化，当蓝藻占优势时较低 (图 9-12)，表明蓝藻在低浓度 CO_2 时具有竞争优势。 CO_2 补偿浓度和零光合作用浓度 (CO_2 compensation and zero photosynthesis concentrations) 的结果也表明，蓝藻在低 CO_2 浓度时具有竞争优势，特别是在北部湖区。

对其他 4 个湖泊研究的结果也表明，春季当非蓝藻占优势时， K_s^* 值较高，而当蓝藻开始占优势时 K_s^* 值则降低，说明 Squaw 湖的结果并不是特例。对单一藻类的室内实验的结果也表明，在低 CO_2 浓度的条件下，蓝藻一般比绿藻更具有竞争优势。因此，Shapiro 认为，蓝藻大量增长的启动并不依赖于低 CO_2 或者高 pH 条件，但是，一旦蓝藻开始占优势，它们可以通过减少 CO_2 的浓度到仅能自身利用的水平来确保它们的优势。在 Shapiro (1997) 的实验中，两种硅藻对 CO_2 的摄取动力学参数甚至胜过一些蓝藻。笔者认为硅藻之所以在春季占优势可能是春季较低的温度、水柱的混合或丰富的营养盐 (如 N、P) 比丰富的 CO_2 供

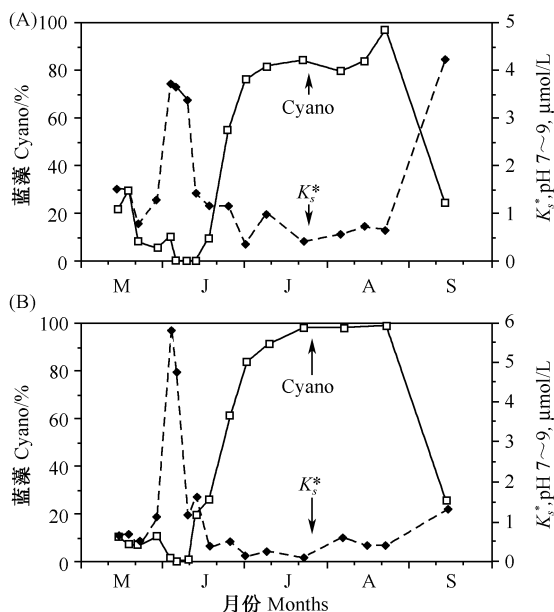


图 9-12 南部湖区 (A) 和北部湖区 (B) 的 K_s^* 和蓝藻占浮游植物总生物量的百分比 (引自 Shapiro 1997)

Fig. 9-12 K_s^* and % cyanophyte biovolume in the phytoplankton of (A) the south basin and (B) the north basin (Cited from Shapiro 1997)

给对它起到的作用更重要。

浮游植物体内的 $\delta^{13}\text{C}$ 值与其碳源的利用关系密切。当环境中可利用的 DIC 丰富或浮游植物生长缓慢时，浮游植物倾向于利用较轻的 ^{12}C ，因此导致在光合产物中 ^{12}C 的积累，而在 DIC 库中 ^{13}C 的积累；但是，当浮游植物对碳的需求增高且可利用的碳源受到限制时，它们便对同位素几乎不进行区分，利用所有可利用的碳，因此在富营养水体藻类水华暴发期间，初级生产力增加，碳库减小，浮游植物的 $\delta^{13}\text{C}$ 可能增加 (Zohary et al. 1994, Gu et al. 1996, 2006, Lehman et al. 2004a, b, Xu et al. 2005)。此外，环境中溶解性 CO_2 浓度的降低可诱导浮游植物摄取 HCO_3^- ，其后在细胞内碳酸酐酶 (carbonic anhydrase) 的催化下水解为 CO_2 (称为碳浓缩机制，简称 CCM)，这也可导致 ^{13}C 的富集 (Takahashi et al. 1990, Fogel et al. 1992, Raven 2003)。

Xu 等 (2007) 于 2003/2004 年夏季研究了我国 10 个发生蓝藻水华 (主要由微囊藻 *Microcystis* 和鱼腥藻 *Anabaena* 组成) 湖泊 (9 个位于长江中下游，1 个位于云贵高原) 的表层水华 $\delta^{13}\text{C}$ ($\delta^{13}\text{C}_{\text{Cscum}}$) 与亚表层 (0~0.5 m) 湖水颗粒悬浮物 (seston) ($\delta^{13}\text{C}_{\text{Cseston}}$) 中 $\delta^{13}\text{C}$ 值的关系，发现 $\delta^{13}\text{C}_{\text{Cscum}}$ 比 $\delta^{13}\text{C}_{\text{Cseston}}$ 平均高约 5 (0.7~8.8)‰ (图 9-13)。导致这种差异的可能机制如下 (Xu et al. 2007)：

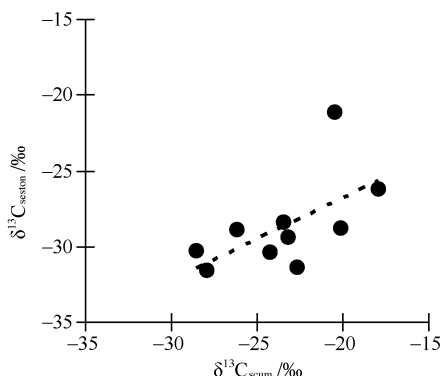


图 9-13 亚表层颗粒悬浮物和表层水华的 $\delta^{13}\text{C}$ 之间的关系。 $\delta^{13}\text{C}_{\text{scum}}$ 和 $\delta^{13}\text{C}_{\text{seson}}$ 之间仅有弱相关关系 ($r=0.6$, $P=0.07$, $n=10$) (引自 Xu et al. 2007)

Fig. 9-13 Relationship between $\delta^{13}\text{C}$ values of subsurface seston and surface bloom scum. $\delta^{13}\text{C}_{\text{scum}}$ was weakly correlated with $\delta^{13}\text{C}_{\text{seson}}$ ($r=0.6$, $P=0.07$, $n=10$) (Cited from Xu et al. 2007)

1) 表层水华的浮游植物比亚表层中的浮游植物可能受碳的限制更严重, 这样可能增加它们对 $^{13}\text{CO}_2$ 的利用或者在光合作用中启动 CCM。

2) 表层水华中的浮游植物在平静的天气条件下可能在水-气界面直接利用了空气中的 CO_2 (Paerl 1979, Paerl and Ustach 1982, Gu and Alexander 1996); 而较大的变动范围 ($0.7\text{‰} \sim 8.8\text{‰}$) 可能反映了表层水华蓝藻固定的空气中 CO_2 的比例, 这可能依赖于蓝藻在水表面停留的时间 (Gu and Alexander 1996)。

3) $\delta^{13}\text{C}_{\text{scum}}$ 与 $\delta^{13}\text{C}_{\text{seson}}$ 的差值和 pH 之间存在显著相关性 (图 9-14), 而 $\delta^{13}\text{C}_{\text{scum}}$ 或者 $\delta^{13}\text{C}_{\text{seson}}$ 与 pH 之间均无显著差异。有理由认为, 随着 pH 的升高而导致的碳源限制的增加, 在亚表层的蓝藻种群可能大量地利用了富含 ^{13}C 的 DIC, 从而导致 ^{13}C 在亚表层湖水颗粒悬浮物中的累积, 这样反过来减少了表层水华和亚表层湖水颗粒悬浮物之间 $\delta^{13}\text{C}$ 的差异。

4) 在湖水颗粒悬浮物的 $\delta^{13}\text{C}$ 与水体 TP 或 TN 之间存在显著的正相关, 反映了外源营养盐输入对这些湖泊生态系统初级生产力的影响, 即随着营养盐的增加, 初级生产力增加, 这又可使 pH 升高及 CO_2 浓度下降, 这进一步使浮游植物对同位素的选择性降低而富集 ^{13}C , 同时促进对 HCO_3^- 的同化, 这样也使 ^{13}C 升高。

需要指出的是, 表层蓝藻水华 $\delta^{13}\text{C}$ 值的升高, 表明它们或者大量利用了空气中的 CO_2 , 或者也能显著利用 HCO_3^- , 即具有适应水体高 pH-低 CO_2 的能力, 这也许是蓝藻通过形成表层水华战胜竞争对手的一种重要的生理生态机制。

一些蓝藻在强碱性 (pH 10~11) 条件下也能生存良好。典型的嗜碱性 (alkaliphilic) 自养生物属于蓝藻, 但也包括其他类群, 如绿藻 (Chlorophyta)、

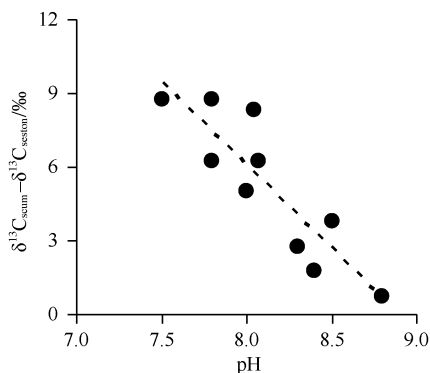


图 9-14 $\delta^{13}\text{C}_{\text{scum}}$ 与 $\delta^{13}\text{C}_{\text{seston}}$ 的差值与 pH 之间的关系 (线性关系式为 $Y = 59.6 - 6.7 X$, $r = -0.88$, $P < 0.01$, $n = 10$) (引自 Xu et al. 2007)

Fig. 9-14 Relationship between the values of $\delta^{13}\text{C}_{\text{scum}} - \delta^{13}\text{C}_{\text{seston}}$ and pH (The linear equation $Y = 59.6 - 6.7 X$, $r = -0.88$, $P < 0.01$, $n = 10$) (Cited from Xu et al. 2007)

金藻 (Heterokontophyta) 和 甲藻 (Pyrrophyta) (Gimmler and Degenhardt 2001)。譬如, 在碱湖 (soda lake) 的藻类组成比淡水湖的相对简单, 大部分情况下仅有几种藻类, 而且蓝藻占优势。最典型的碱湖通常仅被单一种群——钝顶螺旋藻 (*Spirulina platensis*) 所占领 (Ciferri and Tiboni 1985)。碱湖通常具有极高的初级生产率 (Talling et al. 1973, Wood and Talling 1988, Grant et al. 1990), 高达 $10 \text{ g C} / (\text{m}^3 \cdot \text{d})$ 的生产率 (比世界上一般的河流和湖泊高出 20 多倍) 并不罕见 (Gimmler and Degenhardt 2001)。在碱性水体 (特别是碱湖) 中, CO_2 稀少, 而 HCO_3^- 是唯一可利用的 DIC, 在高 pH 和高盐度的条件下, 蓝藻比绿藻更具有竞争优势, 这可能与蓝藻能更有效地摄取 HCO_3^- 有关 (Richmond et al. 1982, Von-

shak et al. 1983, Caraco and Miller 1998, Gimmler and Degenhardt 2001)。

但是少数蓝藻也能在强酸性的环境中生存。一般的教科书通常认为蓝藻不会出现在酸性或非常酸性的环境 ($\text{pH} < 4.8$) 中, 因此认为 pH 4.8 是限制蓝藻繁衍的阈值 (Gimmler 2001)。但是有报道指出, 活的蓝藻确实可以出现在酸性湖泊 (pH 4.1~5) 中, 甚至随着 pH 的下降而占优势 (Almer et al. 1974, Kwiatkowski and Rolff 1976)。在德国的酸性湖泊 (pH 2.9) 中确认有丝状蓝藻的存在 (Steinberg et al. 1998)。事实上, 嗜酸性 (acidophilic) 和耐酸性 (acidotolerant) 的藻类归属于包括蓝藻在内的 6 个不同的类群 (Gimmler 2001)。因此, 藻类的耐酸性或耐碱性可能是一种多系起源 (polyphylogenetic origin) 现象。

五、微量元素与蓝藻水华

构成藻类 (也包括所有植物) 的大量元素主要是 C、H、O、N、S、P、K、Na、Ca、Mg 和 Cl, 每种大量元素占无灰干重的比例均 $\geq 0.1\%$, 而藻类还需要各种微量元素, 如 Fe、Mn、Cu、Zn、B、Si、Mo、V 和 Co 等, 每种微量元素占无灰干重的比例一般远小于 0.1% (Reynolds 1984)。在大量元素中, N 和 P 往往能通过生物消耗到能限制生物量生产的水平, 但一些微量元素的浓度很低, 可能成为限制因子 (如在一些海区) (Laws 2000)。

铁是许多生化反应的辅助因子 (enzyme cofactor)，特别是在与光合作用、电子传递、能量转移、氮 (特别是硝态氮和亚硝态氮) 同化，以及在蓝藻中固氮相关的酶中 (Paerl et al. 2001)。譬如，铁最重要的生物学功能之一是利用 Fe(II) 和 Fe(III) 之间的反复转变充当生物分子间的电子传递体，这是因为 Fe(II) 与 Fe(III) 之间相互转化的吉布斯能 ΔG^θ 较小， $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 电子对的标准还原电势 E^θ 值又正好处于水溶液的两个界限电位之间 (即 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 都可以在溶液中稳定存在)，此外生物体内铁的电子传递是单电子氧化还原 (许善锦 2002)。

长期以来，铁被认为是浮游植物最重要的微量元素，主要是在有氧的中性条件下，水合三价铁氧化物 (hydrous ferric oxide) 的低溶解性 ($10^{-14} \sim 10^{-8} \text{ mol/L}$) 使真溶液中可利用的铁极少 (除非在非常低的 pH 条件下) (Reynolds 1984)。地表水一般处于氧化条件下，大量的 Fe 以氧化态的三价铁 (Fe^{3+}) 形成不溶性的氧化物、氢氧化物和碳酸岩的形式沉积在沉积物中；在厌氧 (anoxic) 条件下，可能有更多易被利用的还原铁 (Fe^{2+}) 从沉积物中释放出来，因此周期性的厌氧条件可能增加磷的可利用性；由于蓝藻水华可能促进底层水的厌氧环境，因此形成水华的蓝藻又可能时不时地控制它们自身的 Fe^{2+} 供给；形成水华的蓝藻特别具有这种正反馈 (positive feedback) 优势，因为它们还能通过浮力调节在有氧的表层水和厌氧的底层水之间移动 (Paerl et al. 2001)。

在自然水体中，Fe 的可利用性可能受到多种因素的影响，如铁的形态和浓度、有机物 (如有色的腐殖质和富里酸化合物能螯合 Fe) 的含量、光照、其他金属的存在 (可能与铁竞争配基或阴离子) (Sunda 2001)。缺铁可以诱导蓝藻产生一类可选择性地螯合铁的、称为羟肟酸 (hydroxamic acid) 的铁载体 (siderophore，希腊语意思“铁携带者”)，可以在低 Fe 的环境浓度下收集 Fe，这可能使蓝藻比真核藻类 (绿藻) 更具有竞争优势，特别是在 Fe 成为限制因子的情况下 (Neilands 1967, Murphy et al. 1976)。所谓铁载体就是分子质量较低、对 Fe(III) 有专一螯合作用、微生物和植物用以由环境中吸收铁的这些复杂有机物的总称。铁载体可分为三类：羟肟酸盐型 (hydroxamate type)、邻苯二酚型 (catechol type) 和柠檬-羟肟酸盐型 (citrate-hydroxamate type) (杨斌盛 2005)，其中羟肟酸盐型和邻苯二酚型的结构通式如图 9-15 所示。

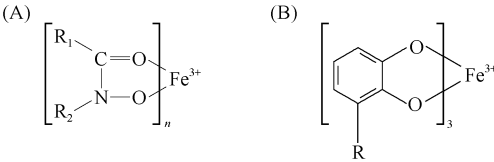


图 9-15 两种铁载体的结构通式：羟肟酸盐型(A)和邻苯二酚型(B) (引自杨斌盛 2005)

Fig. 9-15 General structures of two siderophores, the hydroxamate type (A) and catechol type (B) (Cited from Yang 2005)

Matz 等 (2004) 用实验方法证明了铁限制条件下鱼腥藻分泌的铁载体对衣藻的抑制作用: ①将铁限制的水华鱼腥藻 (*Anabaena flos-aquae*) 和雷氏衣藻 (*Chlamydomonas reinhardtii*) 共培养时发现鱼腥藻生长而衣藻不生长, 甚至在有过剩外源铁 (excess exogenous iron) 存在的条件下也如此; ②当用铁限制鱼腥藻生长过的培养液培养衣藻时, 也观察到这种抑制效应; ③而铁限制衣藻在铁充足但氮、磷限制条件下培养的鱼腥藻培养液中生长良好, 这表明, 只有铁限制条件下鱼腥藻才分泌铁络合物; ④当用活性炭 (activated charcoal) 处理铁限制鱼腥藻培养液后, 完全消除了对衣藻的抑制作用, 或者当用煮沸处理后, 消除了大部分抑制效果, 两种处理都是从培养液中移去铁络合物; ⑤部分纯化的鱼腥藻铁络合物对衣藻的生长也有抑制作用; ⑥铁限制鱼腥藻培养液的抑制作用能通过其他微量元素 (特别是钴和铜) 的添加得到一定的减轻, 但添加铁则无作用, 因此, 铁限制鱼腥藻培养液对衣藻的抑制作用可能是通过某种毒性作用, 这与以前的实验中认为蓝藻铁络合物抑制绿藻是通过竞争有限的铁的观点不同。

淡水系统中铁的浓度比海洋中要高一个数量级, 如典型河水中铁的浓度为 $0.716 \mu\text{mol}/\text{dm}^3$, 而海水中只有 $0.001 \mu\text{mol}/\text{dm}^3$ (Bruland 1983, Martin and Whitfield 1983)。由于铁是蓝藻固氮所必需的微量元素, 而海洋中铁的有效性很低, 一般认为在大部分海洋系统中, 蓝藻的固氮作用相对不太重要 (Laws 2000)。Paerl 等 (2001) 认为, 在淡水水体中, Fe 限制一般不如 N、P 限制那样普遍, 因此, 在决定蓝藻水华的分布与程度方面很可能仅扮演次要的角色。

蓝藻需要一系列微量元素用于各种代谢、生长和繁殖过程, 如光合作用和固氮需要锰、锌、钴、铜和钼; 但是, 对自然的浮游植物种群进行的添加微量元素的实验表明, 在大多数淡水系统中, 微量元素可满足生长需求; 因此, 微量元素成为蓝藻生长和形成水华的广泛的调节因子似乎不太可能, 但它们可能与主要元素 (N、P) 一起在决定藻类的竞争、活动并在组成中起到增效作用 (Paerl et al. 2001)。

六、氮、磷与蓝藻水华

从生态系统的角度来看, 富营养化类似于一种施肥过程 (fertilization process), 虽然肥力对一个生态系统的生产力是必需的也是被期待的, 但是施肥过多导致“好事太多”。譬如, 在 N、P 加速输入的情况下, 初级生产速率超过被无脊椎动物、鱼类等的利用速率, 这样未被利用或多余的有机质 (如最初是蓝藻水华, 然后成为碎屑) 就可能积累, 这就是一系列水质和健康问题 (如异味、产毒、缺氧等) 的先兆 (Paerl et al. 2001)。值得注意的是, 形成藻类水华的种类除了属于原核生物的蓝藻外, 还包括属于真核生物的绿藻、甲藻、隐藻和金藻等, 但是在淡水富营养水体出现的藻类水华中, 以蓝藻最为常见, 且危害最大。

水体富营养化是藻类大量繁殖的重要原因，譬如，湖水中总磷浓度与叶绿素 a 之间存在很好的正相关关系（图 9-16）。

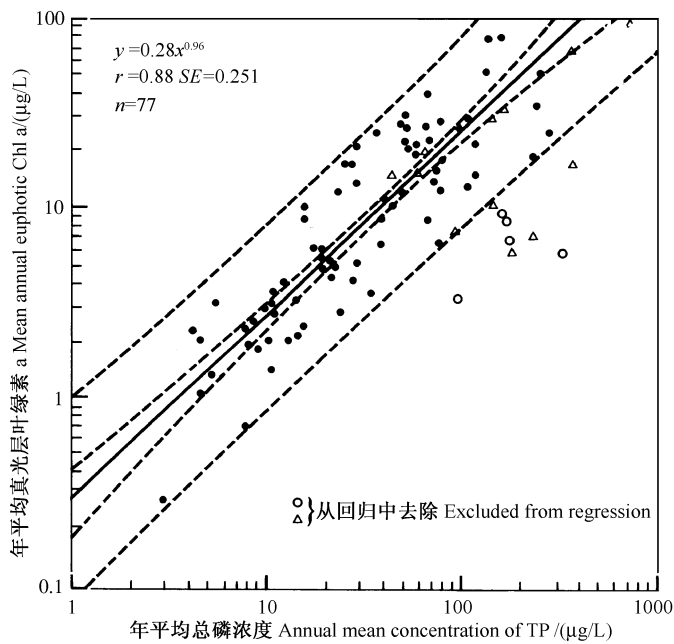


图 9-16 湖水中年平均 TP 浓度和年平均叶绿素 a 浓度之间的关系。所用数据经过了有效性筛选，并去掉了那些可能是氮限制的数据（年平均无机氮与反应性磷之质量比<10）（引自 OECD 1982）

Fig. 9-16 Relationship between annual mean concentration of TP and mean annual euphotic Chl a in lake water. Values were selected after screening for validity and with yearly average inorganic N/orthophosphate-P ratios < 10 (by weight) excluded (nitrogen limitation could be assumed) (Cited from OECD 1982)

水体中过剩的 N、P 被经验性地认为是蓝藻生物量增加的重要原因。Håkanson等（2007）通过分析世界各地 86 个水体（包括海水和淡水）TN、TP 与生长季节中蓝藻生物量（中值）之间的回归关系发现，通常表水层中的 TP 比 TN 对蓝藻生物量的预测性要好（图 9-17 和图 9-18）。

蓝藻对 N 或 P 的亲合力高。因为蓝藻水华常常在富营养水体中发生，起初人们认为蓝藻需要高氮和高磷浓度，但是后来人们发现，蓝藻水华在溶解性磷浓度很低的情况下也能发生。实验数据表明，许多蓝藻对 N 或 P 的亲合力高于许多其他光合生物，这意味着在 N 或 P 限制的情况下，它们能竞争过其他藻类（Mur et al. 1999）。

蓝藻有适应营养盐缺乏和变化的特殊机制。譬如，蓝藻是唯一能利用大气中的分子态氮进行生物固氮的藻类，因此可生存于氮限制的环境条件；此外，蓝藻

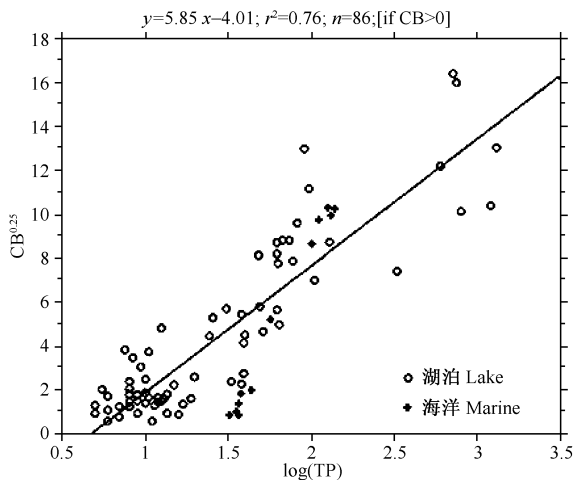


图 9-17 蓝藻生物量 (CB) (转换成 $CB^{0.25}$, CB 的单位 mg ww/L) 和 $\log(\text{TP})$ (TP 的单位 $\mu\text{g/L}$) 之间的回归关系, 数据为 86 个系统中生长季节的中值, 且 CB 值大于 0 (引自 Håkanson et al. 2007)

Fig. 9-17 The regression between cyanobacterial biomass (CB) (transformed into $CB^{0.25}$; CB in mg ww/L) and $\log(\text{TP})$ (TP in $\mu\text{g/L}$) using median values for the growing season from 86 systems with CB-values higher than zero (Cited from Håkanson et al. 2007)

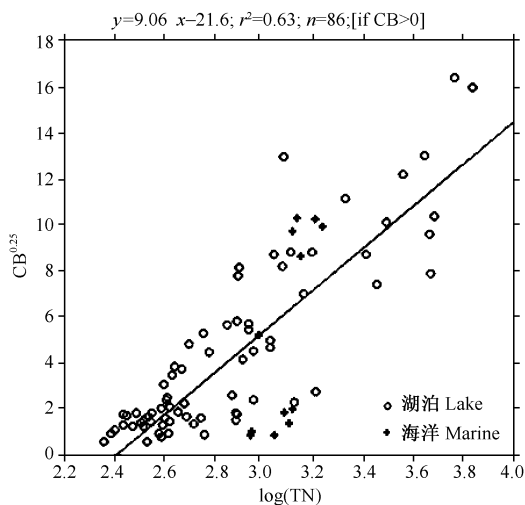


图 9-18 蓝藻生物量 (CB) (转换成 $CB^{0.25}$, CB 的单位 mg ww/L) 和 $\log(\text{TN})$ (TN 的单位 $\mu\text{g/L}$) 之间的回归关系, 数据为 86 个系统中生长季节的中值, 且 CB 值大于 0 (引自 Håkanson et al. 2007)

Fig. 9-18 The regression between cyanobacterial biomass (CB) (transformed into $CB^{0.25}$; CB in mg ww/L) and $\log(\text{TN})$ (TN in $\mu\text{g/L}$) using median values for the growing season from 86 systems with CB-values higher than zero (Cited from Håkanson et al. 2007)

能过量摄取 P [奢侈消费 (luxury consumption)] 并储存在细胞中为后续 P 限制条件下的生长繁殖所用 (通常够支持 2~4 次细胞分裂, 即 4~32 倍生物量的增加)。这些生理学特性, 使蓝藻在营养盐缺乏或富集的环境下都能很好地适应 (Fogg 1969, Reynolds and Walsby 1975, Paerl 1988, Paerl and Tucker 1995)。

蓝藻的最适生长 N/P 比低于真核藻类。适合于藻类生长的最适 N/P 比 (原子比) 在真核藻类为 16~23, 在形成水华的蓝藻为 10~16 (Schreurs 1992), 这表明, 较低的 N/P 比将有利于蓝藻水华的发展, 提高 N/P 比将有利于真核藻类的发展。如果将上述比值换算成质量比的话, 均远低于 Smith (1983) 提出的 $TN/TP=29$ (质量比) 的阈值。

七、蓝藻与竞争者和牧食者之间的相互关系

一些形成水华的蓝藻 (如 *Microcystis*、*Anabaena*、*Planktothrix* 和 *Anabaenopsis*) 所产生的微囊藻毒素 (环状 7 肽) (Carmichael 1992, Skulberg et al. 1993, Svrcek and Smith 2004), 可能潜在地抑制它们的竞争者 (其他浮游植物和水生高等植物) 和捕食者 (鱼类、浮游动物)。蓝藻与水生高等植物、鱼类的相互关系见第七章和第八章的介绍, 都存在相生相克的现象。

1. 蓝藻与其他藻类

蓝藻对硅藻有相生相克作用 (Keating 1978), 短期高浓度的 MC-LR 暴露抑制两种蓝藻 (*Nostoc muscorum* 和 *Anabaena*) 的生长和光合作用 (Singh et al. 2001), 高浓度的 MC-RR ($>100 \mu\text{g/L}$) 显著抑制一种小型蓝藻——细长聚球藻 (*Synechococcus elongatus*) 的生长, 显著抑制叶绿素 a 和藻青蛋白 (phycocyanin) 的合成, 96 h 后光系统 II (F_v/F_m) 的光化学效率 (photochemical efficiency) 显著下降 (Hu et al. 2004)。因此, 产毒蓝藻可能通过分泌毒素抑制其他藻类而获得竞争优势, 但是如此高浓度的 MC ($>100 \mu\text{g/L}$) 在自然水体中是罕见的, 不知同样高的 MC 浓度处理是否会对产毒蓝藻自身产生影响。

2. 蓝藻与浮游动物

关于蓝藻和牧食性浮游动物 (herbivorous zooplankton) 之间的相互关系已有大量的研究报道 (Landsberg 2002), 而关于浮游动物是否能控制形成水华的丝状或群体蓝藻存在争议。

大量实验研究表明, 有毒 (含 MC) 微囊藻能导致浮游动物死亡 (如 Lampert 1981a, 1981b, Fulton and Paerl 1987, Reinikainen et al. 1994, Chen

and Xie 2003, 2004, Geng et al. 2006, Liu et al. 2005, 2006), 但是, 可食性藻类的增加可降低 MC 对枝角类的毒害作用 (Reinikainen et al. 1994, Chen and Xie 2003, Liu et al. 2005); 此外, 在实验条件下反复染毒后, 浮游动物可对 MC 产生抗性 (Gustafsson and Hansson 2004, Guo and Xie 2006)。但是, 在自然条件下, 还很难评估 MC 通过食物对浮游动物的有害影响。浮游动物对 MC-LR 的接触毒性很低, 譬如, 桡足类 *Diaptomus birgei* (48 h LC₅₀, 0.45 ~ 1.0 µg/mL), *Daphnia hyalina* (48 h LC₅₀, 11.6 µg/mL), *D. pulex* (48 h LC₅₀, 9.6 µg/mL) 和 *D. pulex* (48 h LC₅₀, 21.4 µg/mL) (DeMott et al. 1991), 而在自然的蓝藻水华水体中, MC 的浓度很难达到这样高的水平, 因此, 在自然条件下溶解性 MC 通过接触毒性导致浮游动物死亡的可能性不大。

有研究认为浮游动物能控制蓝藻。在意大利的一个小型富营养湖泊中, 早春季节出现的微囊藻种群, 随着鱼类的死亡及密集的 *Daphnia* 种群的发展而出现迅速的下降 (de Bernardi and Giussani, 1978)。在围隔实验中, 蓝藻密度与枝角类 (*Daphnia* + *Ceriodaphnia*) 存在相逆的双曲线关系 (Lynch and Shapiro 1981, de Bernardi et al. 1982)。

而武汉东湖在 1980~1983 年间, 夏季的隆线蚤 (*Daphnia carinata*) 能与水华蓝藻 (微囊藻 *Microcystis* + 鱼腥藻 *Anabaena* + 颤藻 *Oscillatoria*) 共存, 但不能控制蓝藻水华 (黄祥飞 1990, Xie and Liu 2001)。不可食的丝状蓝藻可与 *Daphnia* 共存 (Lynch 1980, Gliwicz 1990)。

大量的研究表明, 枝角类无法控制大型群体或丝状蓝藻。枝角类所能滤食的颗粒物大小的上限随枝角类体积大小而变化, 虽然 2.5~3 mm 的 *Daphnia magna* 个体在个别情况可摄取近 80 µm 大小的颗粒物, 但其他种类的枝角类所能滤食的颗粒物的最大值不超过 45 µm (Burn 1968, Geller and Müller 1981) (图 9-19)。而有些水华蓝藻 (如微囊藻) 能形成肉眼可见的达到数毫米的群体 (图 9-20)。大量的研究表明, 大型蓝藻群体对 *Daphnia* 来说常常是不可食的 (Arnold 1971, Schindler 1971) 或者大型蓝藻群体的存在严重降低了 *Daphnia* 的生长 (Gliwicz 1990, Gliwicz and Lampert 1990)。偶尔也能观察到一些原生动物 (如金藻) 吞噬蓝藻细胞的现象 (图 9-21)。

蓝藻水华常常伴随着大型枝角类 *Daphnia* 密度的下降, 而小型枝角类、轮虫和桡足类的相对比例上升 (Lynch 1980, Ganf 1983, Gliwicz 1990), 虽然这些常常归结于食浮游生物鱼类捕食压力的增加 (DeMott et al. 2001)。但是, 最近的实验研究发现, 小型枝角类 (*Ceriodaphnia*) 比大型枝角类 (*Daphnia*) 对微囊藻毒素的抗性发展更快, 这可能是在许多富营养湖泊中, 夏季蓝藻水华的出现常常伴随着大型枝角类的优势被小型枝角类所取代的重要原因之一 (Guo and Xie 2006)。

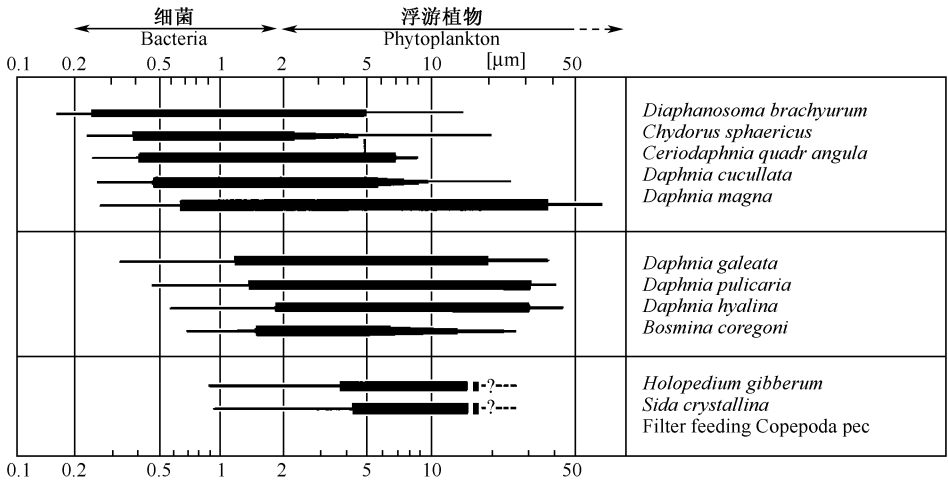


图 9-19 11 种枝角类成体相对于食物大小的食谱范围：滤食效率高的范围用厚柱表示，在食谱两端滤食效率可能下降的过渡范围用细柱表示。种类按过滤网孔增加的序列排列（引自 Geller and Müller 1981）。

Fig. 9-19 The food niches of adult animals in eleven cladoceran species as related to food size; the ranges of high filtering efficiency are indicated by thick bars, the transitional ranges of probably decreasing filtering efficiency at both ends of the species' food size spectra are shown by thin bars. The species are arranged in a series of increasing filter mesh-sizes (Cited from Geller and Müller 1981)

Gliwicz (1990) 认为，如果大型的 *Daphnia* 在季节的初始密度很高并保持不受食浮游生物鱼类的影响，就有可能在蓝藻达到影响 *Daphnia* 的临界浓度之前抑制蓝藻水华种群的建立，富营养湖泊的春季清水期正是这一现象的自然反应。

在浮游植物中，形成大型群体的也不只有蓝藻，许多其他藻类（如绿藻、硅藻等）也可形成大的群体或丝状体。譬如，属于绿藻的美丽团藻（*Volvox aureus*）的细胞直径虽小（4~9 μm），但可以形成 500~4000 个细胞的群体，群体直径可达 150~800 μm（图 9-22）；其他团藻（如 *V. africanus*、*V. globator* 和 *V. tertius*）都能形成达数百微米的群体，但是这些团藻常见于有机质丰富的小水体（如池塘和小水洼），常在春季大量繁殖（胡鸿钧和魏印心 2006）。一些甲藻体型也较大，如角甲藻（*Ceratium hirundinella*）的细胞长 90~450 μm（图 9-22）。显然，这些藻类也不可能被浮游动物直接摄食。因此，群体的大小并不是左右浮游植物占据优势的唯一因素。

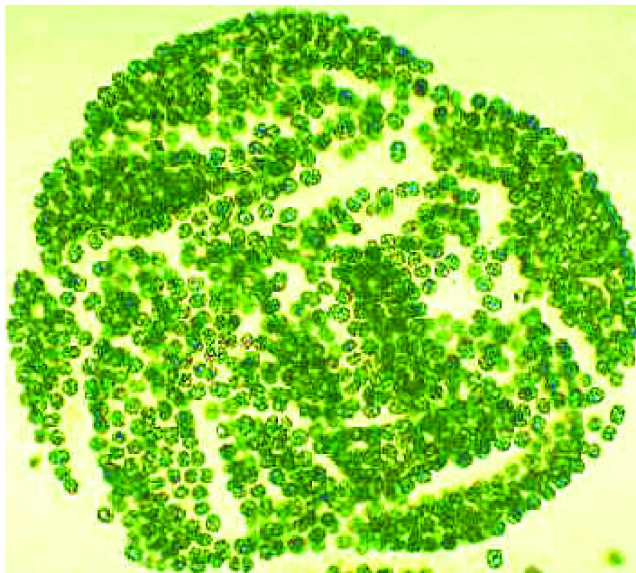


图 9-20 显微镜下一个微囊藻群体的一部分 (一个细胞直径 $4\sim 5\ \mu\text{m}$) (引自 Algae & Cyanobacteria, <http://www.botany.hawaii.edu/faculty/webb>)

Fig. 9-20 A part of a *Microcystis* colony under microscope (the diameter of a cell is $4\sim 5\ \mu\text{m}$) (Cited from Algae & Cyanobacteria, <http://www.botany.hawaii.edu/faculty/webb>)



图 9-21 在卡罗来纳州北部的 Neuse 河蓝藻水华出现期间, 在一个微囊藻群体内, 原生动物正在摄食微囊藻细胞 (图片由 Hans Paerl 博士提供)

Fig. 9-21 A micrograph showing protozoa consuming individual cells of *Microcystis* inside a colony during a bloom on the Neuse River, North Carolina (Photo by Dr. Hans Paerl)

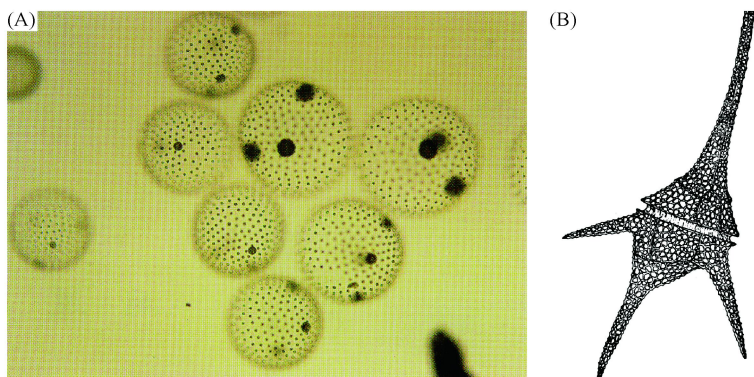


图 9-22 美丽团藻群体 (A) 和角甲藻 (B) (引自胡鸿钧和魏印心 2006)
Fig. 9-22 The green alga *Volvox aureus* (A) and the dinoflagellate *Ceratium hirundinella* (B) (Cited from Hu and Wei 2006)

八、结 语

蓝藻水华的发生是十分复杂的蓝藻-水体物理化学环境-各种动植物之间相互作用的结果，迄今为止还无法进行准确的预测。以下生理生态特性可能使蓝藻在富营养水体的夏季容易形成水华。

1) 最适生长温度高。大部分蓝藻的最适温度都超过 25°C ，高于绿藻和硅藻，这使大部分蓝藻水华在夏季更具有竞争优势。

2) 低光利用效率高。较宽的光捕获特性及较好的低光利用效率使其在富营养水体浑浊度高的情况下有比其他藻类更强的适应能力。

3) 蓝藻有适应营养盐缺乏和富集的特殊机制。蓝藻对 N 或 P 的亲合力高，能固氮，最适生长 N/P 比低于真核藻类。

4) 低 CO_2 浓度时竞争力强。蓝藻大量增长的启动并不依赖于低 CO_2 或者高 pH 条件，但是，一旦蓝藻开始占优势，它们就通过减少 CO_2 的浓度到仅能自身利用的水平来确保它们的优势。

5) 具有浮力调节机制。通过形成伪空泡，克服下沉。

6) 产生微囊藻毒素。一些水华蓝藻通过产生 MC，可能潜在地抑制其竞争者（其他浮游植物和水生高等植物）和捕食者（鱼类、浮游动物）。

7) 蓝藻的天敌很少。与其他藻类相比，形成群体的蓝藻较少被桡足类、枝角类、轮虫和原生动物所牧食，因此蓝藻种群的损失率一般较低。只有当大型 *Daphnia* 在季节的初始密度很高，并能在蓝藻达到影响 *Daphnia* 的临界浓度（特别是大型群体大量出现）之前抑制蓝藻水华种群的建立时，浮游动物才有可能抑制蓝藻水华的发生。

综上所述，可以推测温带-亚热带地区湖泊中，蓝藻水华的可能发生机制如下：

- N、P 的大量输入导致水体营养盐浓度的增加（生活污水的 N/P 比一般较低），春末夏初蓝藻，特别是能形成群体的蓝藻（如微囊藻）开始增加，一旦超过牧食者（如 *Daphnia*）所能控制的密度，便会快速增加。

- 随着夏季的到来，蓝藻由于最适温度较高，明显具有高温竞争优势。

- 随着蓝藻生物量的攀升，蓝藻开始大量聚集在表层，水体浑浊度增高，光照强度下降，蓝藻较强的低光利用效率使它们具有竞争优势。

- 同时，随着蓝藻光合作用的大幅增加，水体 pH 上升，CO₂ 浓度大幅下降，蓝藻对 CO₂ 的低半饱和常数 K_s 使它们具有竞争优势。蓝藻在表面堆积还可能直接利用空气中的 CO₂ 使其更具竞争优势。

- pH 的增加促使富含 Fe-P 的沉积物（TP 越高，Fe/P 比越大）大量释放 P（可能还有 Fe²⁺），从而导致水体 N/P 比的降低（这常被误认为是蓝藻水华发生的重要机制），这样形成水华的蓝藻又可增加它们自身的 P（可能还有 Fe²⁺）供给用于生物量的增长，因此，形成水华的蓝藻还特别具有这种利用 P（可能还有 Fe²⁺）的正反馈优势。

事实上，上述条件还没有一个可称得上是充分必要条件。譬如，同样高温地区或季节，有的水体可发生蓝藻水华，有的水体则没有；N、P 富集的水体也不一定就发生蓝藻水华等。因此，依据单因子是无法准确预测蓝藻水华发生的。但是，在一些水体中，一旦蓝藻水华大规模暴发，在数十年间蓝藻可一直保持绝对优势。这表明如果能找到若干关键的调控因子，则有可能在一定程度上对蓝藻水华的发生进行预测。

主要参考文献

- 毕列爵. 1990. 是细菌, 还是藻类? 湖北大学学报 (自然科学版), 12: 1~5
- 陈洪达. 1990. 水生维管束植物. 见: 刘建康. 东湖生态学研究 (一). 北京: 科学出版社, 94~103
- 陈静生. 2006. 河流水质原理及中国河流水质. 北京: 科学出版社
- 程婉秋, 高小蕾, 张永, 陈昌杰. 2005. 生活饮用水中聚磷酸盐的现况研究. 中国卫生监督杂志, 12: 417~419
- 陈学民. 2002. 磷酸盐化学. 见: 王九思, 陈学民, 肖举强, 伏小勇. 水处理化学. 北京: 化学工业出版社
- 曹军卫, 沈萍, 李朝阳. 2004. 嗜极生物. 武汉: 武汉大学出版社
- 戴文赛. 1977. 天体的演化. 北京: 科学出版社
- 邓道贵. 2004. 大型浅水湖泊——巢湖的富营养化对浮游生物影响的生态学研究. 中国科学院水生生物研究所 (博士论文)
- 邓新晏, 许继红. 1997. 云南温泉蓝藻多样性研究. 生物多样性, 5: 95~103
- 范成新, 羊向东, 王建军. 2006. 长江中下游湖群内源负荷与富营养化关系. 见: 范成新, 王春霞. 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, 430~459
- 范成新, 王春霞. 2006. 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
- 方精云. 2000. 全球生态学. 北京: 高等教育出版社
- 高瑞昌, 薛长湖, 李兆杰, 薛勇, 董平. 2006. 鳊肌原纤维三聚磷酸盐水解酶 (TPPase) 的活性. 水产学报, 30: 695~700
- 顾刚. 1996. 太湖蓝藻暴发成因及其富营养化控制. 环境监测管理与技术, 8: 17~19
- 过龙根. 2005. 大型浅水富营养湖泊—巢湖的渔业生态学研究. 中国科学院水生生物研究所 (博士论文)
- 何家苑, 何振荣, 俞敏娟. 1990. 蓝藻有毒“水华”种类组成及其毒素的分离体纯和鉴定. 见: 刘建康. 东湖生态学研究 (一). 北京: 科学出版社, 395~403
- 胡鸿均, 魏印心. 2006. 中国淡水藻类—系统、分类及生态. 北京: 科学出版社
- 黄清辉. 2006. 湖泊沉积物磷形态分布及来源. 见: 范成新, 王春霞. 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, 71~84
- 黄清辉, 王子健, 王春霞. 2006. 浅水湖泊沉积物磷释放模式与释放风险预测. 见: 范成新, 王春霞. 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, 257~268
- 黄祥飞. 1990. 浮游动物. 见: 刘建康. 东湖生态学研究 (一). 北京: 科学出版社, 104~128
- 康育义. 1997. 生命起源与进化. 南京: 南京大学出版社
- 李法虎. 2006. 离子交换与吸附. 见: 李法虎. 土壤物理化学. 北京: 化学工业出版社, 142~164
- 李伏生. 2006. 土壤氧化还原反应. 见: 李法虎. 土壤物理化学. 北京: 化学工业出版社, 165~178
- 李莉. 2006. 微囊藻毒素对滤食性鱼类影响的毒理学实验和野外研究. 中国科学院水生生物研究所 (博士论文)
- 李思忠, 方芳. 1990. 鲢、鳊、青草鱼地理分布的研究. 动物学报, 36: 244~250
- 李志洪, 赵兰坡, 窦森. 2005. 土壤学. 北京: 化学工业出版社
- 刘焕亮, 崔和, 李立萍, 孙长铭, 朱文慧. 1992. 鳊滤食器官胚后发育生物学的研究. 大连水产学院学报, 7: 1~9
- 刘焕亮, 李梦河, 李立萍, 朱文慧. 1993. 鳊滤食器官胚后发育生物学的研究. 大连水产学院学报, 8: 1~17
- 刘惠, 王晓蓉, 张景飞, 沈骅. 2004. 铜及其配合物对鲫鱼肝脏谷胱甘肽的影响. 南京大学学报, 40:

- 刘志恒. 2002. 现代微生物学. 北京: 科学出版社
- 秦伯强, 胡维平, 陈伟民. 2004. 太湖水环境演化过程与机理. 北京: 科学出版社
- 秦伯强, 朱广伟, 张路, 罗淑葱, 高光, Gu B. 2005. 大型浅水湖泊沉积物内源营养盐释放模式及其估算方法——以太湖为例. 中国科学 D 辑, 35 (增刊): 33~44
- 唐传核. 2005. 植物生物活性物质. 北京: 化学工业出版社
- 唐汇娟. 2002. 武汉东湖浮游植物生态学研究. 中国科学院水生生物研究所 (博士论文)
- 王建军, 范成新, 张路, 朱育新, 郑超海. 2004. 太湖底泥间隙水中金属离子分布特征及相关性. 中国环境科学, 24: 120~124
- 王数, 东野光亮. 2004. 地质与地貌学教程. 北京: 中国农业大学出版社
- 吴世凯. 2006. 长江中下游 33 个浅水湖泊氮磷比、浮游植物和微囊藻毒素的生态学研究. 中国科学院水生生物研究所 (博士论文)
- 吴世凯, 谢平, 王松波, 周琼. 2005. 长江中下游地区浅水湖泊中无机氮和 TN/TP 变化的模式及生物调控机制. 中国科学 D 辑 (地球科学), 35 (增刊): 111~120
- 鲜啟鸣, 陈海东, 邹惠仙, 尹大强. 2006. 沉水植物中挥发性物质对铜绿微囊藻的化感作用. 生态学报, 26: 3549~3554
- 谢丽强, 谢平, 唐汇娟. 2001. 武汉东湖不同湖区底泥总磷含量及变化的研究. 水生生物学报, 25: 305~310
- 谢平. 2003. 鲢、鳙与藻类水华控制. 北京: 科学出版社
- 谢平. 2005. 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 (地球科学), 35 (增刊): 11~23
- 谢平. 2006. 水生动物体内的微囊藻毒素及其对人类健康的潜在威胁. 北京: 科学出版社
- 许嘉琳. 2004. 岩石圈-自然环境演化与社会环境发展的物质支持. 见: 李天杰, 宁大同, 薛纪渝, 许嘉琳, 杨居荣. 环境地质学原理. 北京: 化学工业出版社, 206~274
- 徐军. 2005. 应用碳、氮稳定性同位素探讨淡水湖泊的食物网结构和营养关系. 中国科学院水生生物研究所 (博士论文)
- 许善锦. 2002. 无机化学. 北京: 人民卫生出版社
- 杨斌盛. 2005. 铁的吸收、转运及储备. 见: 郭子建, 孙为银. 生物无机化学. 北京: 科学出版社
- 杨华. 2006. 巢湖和太湖微囊藻毒素的生态学研究. 中国科学院水生生物研究所 (博士论文)
- 饶钦止, 章宗涉. 1980. 武汉东湖浮游植物的演变 (1956~1975 年) 和富营养化问题. 水生生物学报, 7: 1~17
- 杨居荣. 2004. 地球生命维持系统—生物圈. 见: 李天杰, 宁大同, 薛纪渝, 许嘉琳, 杨居荣. 环境地质学原理. 北京: 化学工业出版社, 332~403
- 尹黎燕, 黄家权, 李敦海, 胡智泉, 刘永定. 2004. 微囊藻毒素对沉水植物苦草生长发育的影响. 水生生物学报, 28: 147~150
- 赵新准. 2006. 食品化学. 北京: 化学工业出版社
- 张杰, 熊必永, 李杰. 2006. 水健康循环原理与应用. 北京: 中国建筑工业出版社
- 张路. 2006. 湖泊沉积物氮、磷形态与潜在释放. 见: 范成新, 王春霞. 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, 104~113
- 张敏. 2005. 长江中下游浅水湖泊富营养化机制与重金污染研究. 中国科学院水生生物研究所 (博士论文)
- 张敏, 谢平, 徐军, 刘兵钦, 杨洪. 2005. 大型浅水湖泊——巢湖内源负荷的调控机制. 中国科学 D 辑, 35 (增刊 II): 63~72

- 张水元, 刘衡霞, 黄耀桐. 1984. 武汉东湖营养物质的主要来源. 海洋与湖沼, 15: 203~213
- 郑维发, 曾昭琪. 1994. 淡水蓝藻的高温适应. 湖泊科学, 6: 356~363
- 张昀. 1989. 前寒武纪生命演化和化石记录. 北京: 北京大学出版社
- 张昀. 1998. 生物进化. 北京: 北京大学出版社
- 中国科学院水生生物研究所和上海自然博物馆. 1982. 中国淡水鱼类原色图集 (1). 上海: 上海科学技术出版社
- 朱广伟, 秦伯强. 2003. 沉积物中磷形态的化学连续提取法应用研究. 农业环境科学学报, 22: 349~352
- 朱广伟, 秦伯强, 张路. 2005a. 长江中下游湖泊沉积物中磷的形态及藻类可利用量. 中国科学 D 辑, 35 (增刊 II): 24~32
- 朱广伟, 秦伯强, 张路, 罗激葱, 孙小静, 洪大林, 高亚军, 谢瑞. 2005b. 太湖底泥悬浮中营养盐释放的波浪水槽试验. 湖泊科学, 217: 61~68
- 朱蕙, 邓文瑾. 1983. 鱼类对藻类消化吸收的研究 (II) 鲢、鳙对微囊藻和裸藻的消化吸收. 鱼类学论文集, 3: 77~91
- Abei T, Lawson T, Weyers J D B and Codd G A. 1996. Microcystin-LR inhibits photosynthesis of *Phaseolus vulgaris* primary leaves: implications for current spray irrigation practice. New Phytol., 133: 651~658
- Aleya L, Desmolles F, Michard M, Bonnet M P and Devaux J. 1994. The deterministic factors of the *Microcystis aeruginosa* blooms over a biyearly survey in the hypereutrophic reservoir of Villerest (Roanne, France). Arch. Hydrobiol (suppl.), 4: 489~515
- Aliotta G, Molinaro A, Monaco P, Pinto G and Previtera L. 1992. Three biologically active phenylpropanoid glucosides from *Myriophyllum verticillatum*. Phytochem., 31: 109~111
- Almer B, Dickson W, Ekström C, Hörnström E and Miller U. 1974. Effects of acidification on Swedish lakes. Ambio., 3: 30~36
- Andersen J M. 1974. Nitrogen and phosphorus budgets and the role of sediments in six shallow Danish lakes. Arch. Hydrobiol., 74: 528~550
- Andersen J M. 1975. Influence of pH on release of phosphorus from lake sediments. Arch. Hydrobiol., 76: 411~419
- Andrieux-Loyer F and Aminot A. 2001. Phosphorus forms related to sediment grain size and geochemical characteristics in French coastal areas. Estua Coast. Shelf. Sci., 52: 617~629
- Arnold D E. 1971. Ingestion, assimilation, survival, and reproduction of *Daphnia pulex* fed seven species of blue-green algae. Limnol. Oceanogr., 16: 906~920.
- Awramik S M. 1984. Ancient stromatolites and microbial mats. In: Cohen Y, Castenholz R W and Halvorson H O. Microbial mats; Stromatolites. New York: Alan R. Liss Inc., pp: 1~22
- Awramik S M. 1991. Archean and Proterozoic stromatolites. In: Riding R. Calcareous Algae and Stromatolites, Berling: Springer-Verlag, pp: 289~340
- Awramik S M, Schopf J W and Walter M R. 1983. Filamentous fossil bacteria from the Archean of western Australia. In: Nagy B et al. Developments and Interactions of the Precambrian Atmosphere, Lithosphere and Biosphere. Amsterdam: Elsevier, pp: 249~266
- Balch W E, Fox G E, Magrum L J, Woese C R and Wolfe R S. 1979. Methanogens: revolution of a unique biological group. Microbiol. Rev., 43: 260~296
- Baross J A and Deming J W. 1983. Growth of "black smoker" bacteria at temperature of at least 250 °C. Nature, 303: 423~426
- Berkner L V and Marshall L C. 1967. The rise of oxygen in the earth's atmosphere with notes on the Martian atmosphere. Adv. Geophys., 12: 309~331

- Blankenship R E. 1992. Origin and early evolution of photosynthesis. *Photosyn. Res.* , 33: 91~111
- Borggaard O K. 1983. Effects of surface area and mineralogy of iron oxides on their surface charge and anion-adsorption properties. *Clays Clay Miner.* , 31: 230~232
- Briand J F, Jacquet S, Bernard C and Humbert J F. 2003. Health hazards for terrestrial vertebrates from toxic cyanobacteria in surface water ecosystems. *Vet. Res.* , 34: 361~377
- Braunbeck T. 1998. Cytological alterations in fish hepatocytes following *in vivo* and *in vitro* sublethal exposure to xenobiotics-structural biomarkers of environmental contamination. In: Braunbeck T, Hinton D E and Streit B. *Fish Ecotoxicology*, Basel: Birkhäuser, pp: 61~140
- Brock T D. 1978. The thermophilic blue-green algae. In: Star M P. *Thermophilic Microorganisms and Life at High temperature*. Springer-Verlag, pp: 217~253
- Bruland K W. 1983. Trace elements in seawater. In: Riley J P and Chester R. *Chemical Oceanography*. Volume 8. New York: Academic Press, pp: 157~220
- Buchanan R E and Gibbons N E. 1974. *Bergey's Manual of Determinative Bacteriology*, 8th ed. Williams & Wilkins Co.. Baltimore. USA
- Buchanan B B, Gruissem W and Jones R L. 2000. *Biochemistry & Molecular Biology of Plants*. American Society of Plant Physiologists
- Burn C W. 1968. The relationship between body size of filter-feeding Cladocera and the maximum size of particle ingested. *Limnol. Oceanogr.* , 13: 675~678
- Cadenas E. 1989. Biochemistry of oxygen toxicity. *Annu. Rev. Biochem.* , 58: 79~110
- Caraco N F and Miller R. 1998. Effects of CO₂ on competition between a cyanobacterium and eukaryotic phytoplankton. *Can. J. Fish. Aquat. Sci.* , 55: 54~62
- Carbis C R, Rawlin G T, Grant P, Mitchell G F, Anderson J W and McCauley I. 1997. A study of feral carp, *Cyprinus carpio* L., exposed to *Microcystis aeruginosa* at Lake Mokoan, Australia, and possible implications for fish health. *J. Fish Dis.* , 20: 81~91
- Carmichael W W. 1992. Cyanobacteria secondary metabolites-the cyanotoxins. *J. Appl. Bact.* , 72: 445~459
- Carmichael W W, Azevedo S M F O, An J S, Molica R J R, Jochimsen E M, Lau S, Rinehart K L, Shaw G R and Eaglesham G K. 2001. Human fatalities from cyanobacteria; chemical and biological evidence for cyanotoxins. *Environ. Health Perspect.* , 109: 663~668
- Carpenter S R and Kitchell J F. 1993. *The trophic cascade in lakes*. UK: Cambridge University Press
- Casanova M T, Burch M D, Brock M A and Bond P M. 1999. Does toxic *Microcystis aeruginosa* affect aquatic plant establishment? *Environ. Toxicol.* , 14: 97~109
- Castenholz R W. 1969. Thermophilic blue green algae and thermal environment. *Bact. Rev.* , 33: 476~500
- Chapman D. 1992. *Water Quality Assessments; A Guide to the Use of Biota, Sediments and Water in Environmental Monitoring*. London: Chapman & Hall
- Chen F Z and Xie P. 2003. The effects of fresh and decomposed *Microcystis aeruginosa* on cladocerans from a subtropic Chinese lake. *J. Freshw. Ecol.* , 18: 97~104
- Chen F Z and Xie P. 2004. The toxicities of single-celled *Microcystis aeruginosa* PCC7820 and liberated *M. aeruginosa* to *Daphnia carinata* in the absence and presence of the green alga *Scenedesmus obliquus*. *J. Freshw. Ecol.* , 19: 539~545
- Chen J and Xie P. 2005a. Tissue distributions and seasonal dynamics of the hepatotoxic microcystins -LR and -RR in two freshwater shrimps, *Palaemon modestus* and *Macrobrachium nipponensis*, from a large shallow, eutrophic lake of the subtropical China. *Toxicol.* , 45: 615~625

- Chen J and Xie P. 2005b. Seasonal dynamics of the hepatotoxic microcystins in various organs of four freshwater bivalves from the large eutrophic Lake Taihu of the subtropical China and the risk to human consumption. *Environ Toxicol.* , 20 ; 572~584
- Chen J, Xie P, Guo L G, Zheng L and Ni L Y. 2005. Tissue distributions and seasonal dynamics of the hepatotoxic microcystins -LR and -RR in a freshwater snail (*Bellamya aeruginosa*) from a large shallow, eutrophic lake of the subtropical China. *Environ. Pollut.* , 134 ; 423~430
- Chen J, Xie P, Zhang D, Ke Z X and Yang H. 2006. *In situ* studies on the bioaccumulation of microcystins in the phytoplanktivorous silver carp (*Hypophthalmichthys molitrix*) stocked in Lake Taihu with dense toxic *Microcystis* blooms. *Aquaculture* , 261 ; 1026~1038
- Chen J, Xie P, Zhang D and Lei H. 2007. *In situ* studies on the distribution patterns and dynamics of microcystins in a biomanipulation fish - bighead carp (*Aristichthys nobilis*) . *Environ. Pollut.* , 147 ; 150~157
- Chen J S, Wang F Y and Xia X H. 2002. Major element chemistry of the Changjiang (Yangtze River) . *Chem. Geology* , 187 ; 231~255
- Chiras D D. 1991. Environmental Science, Action for a Sustainable Future. California ; The Benjamin/Cummings Publishing Company, Inc.
- Chorus I. 2001. Cyanotoxins - occurrence, causes, consequences. Berlin ; Springer
- Chorus I and Bartram J. 1999. Toxic Cyanobacteria in Water, A Guid to Their Public Health Consequences, Monitoring and Management. E & FN Spon, London and New York
- Ciferri O and Tiboni O. 1985. The biochemistry and industrial potential of Spirulina. *Annu. Rev. Microbiol.* , 39 ; 503~526
- Cohen-Bazir G and Bryant D A. 1982. Phycobilisomes ; composition and structure. In ; Carr N G and Whitton B A. The Biology of Cyanobacteria. Oxford ; Blackwell Scientific Publications
- Cohen Y, Jorgensen B B, Padan E and Shilo M. 1975. Sulphide-dependent anoxygenic photosynthesis in the cyanobacterium *Oscillatoria limnetica*. *Nature* , 257 ; 489~492
- Copeland J J. 1936. Yellow stone thermal myxophyceae. *Ann. N. Y. Acad.* , 36 ; 1~232
- Crawford N G, Kahn M L, Leustek T and Long S R. 2000. Chapter 16 Nitrogen and sulfur. In ; Buchanan B B, Gruissem W and Jones R L. Biochemistry & Molecular Biology of Plants. American Society of Plant Physiologists , pp ; 786~849
- Cremer M and Smitherman R O. 1980. Food habits and growth of silver and bighead carp in cages and ponds. *Aquaculture* , 20 ; 57~64
- Danson M J, Hough D W and Lunt G G. 1992. The Archaeobacteria ; Biochemistry and Biotechnology. Biochemical Society Symposium 58. London ; Portland Press
- Davison W. 1993. Iron and manganese in lakes. *Earth Sci. Rev.* , 34 ; 119~163
- de Bernardi R and Giussani G. 1978. The effect of mass fish mortality on zooplankton structure and dynamics in a small Italian lake (Lago di Annone) . *Verh. Int. Ver. Limnol.* , 20 ; 1045~1048
- de Bernardi R, Giussani G and Lasso Pedretti E. 1982. Selective feeding of zooplankton with special reference to blue-green algae in enclosure experiment. Paper presented at ; Plankton Ecology Group Annual Meeting Trondheim (Norway) , 23~28 Aug. 1982 (cited in de Bernardi and Giussani 1990) .
- de Groot C J and Golterman H L. 1990. Sequential fractionation of sediment phosphate. *Hydrobiologia* , 192 ; 143~148
- Delwiche C. 2000. Tracing the thread of plastid diversity through the tapestry of life. *Am. Nat.* , 154 ; S164~177
- DeMott W R, Gulati R D and Donk E V. 2001. *Daphnia* food limitation in three hypereutrophic Dutch

- lakes; evidence for exclusion of large-bodied species by interfering filaments of cyanobacteria. *Limnol. Oceanogr.*, 46; 2054~2060
- DeMott W R, Zhang Q X and Carmichael W W. 1991. Effects of toxic cyanobacteria and purified toxins on the survival and feeding of a copepod and three species of *Daphnia*. *Limnol. Oceanogr.*, 36; 1346~1357
- Deng D G, Xie P, Zhou Q, Yang H and Guo L G. 2007. Temporal and spatial variations of phytoplankton in a large shallow Chinese lake with dense cyanobacterial blooms. *J. Integr. Plant Biol.*, 49; 409~418
- Diakoff S and Scheibe J. 1973. Action spectra for chromatic adaptation in *Tolypothrix tenuis*. *Plant Physiology*, 51; 382~385
- Dillon P J, Evans H E and Girard R. 1997. Hypolimnetic alkalinity generation in two dilute, oligotrophic lakes in Ontario, Canada. *Water Air Soil Pollut.*, 99; 373~380
- Dodds W K, Gudder D A and Mollenhauer D. 1995. The ecology of *Nostoc*. *J. Phycol.*, 31; 2~18
- Dor I and Danin A. 1996. Cyanobacterial desert crusts in the Dead Sea Valley, Israel. *Arch. Hydrobiol. Suppl.* 117, *Algological Studies*, 83; 197~206
- Douglas S E. 1994. Chloroplast origins and evolution. In: Bryant D A. *The Molecular Biology of Cyanobacteria*. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, pp 91~118
- Driscoll C T and Postek K M. 1996. The chemistry of aluminum in surface waters. In: Sposito G. *The Environmental Chemistry of Aluminum* (2 nd ed.). New York: Lewis Publishers, pp. 363~418
- Dugdale R C, Dugdale V A, Neess J C and Goering J J. 1959. Nitrogen fixation in lakes. *Science*, 130; 859~860
- English W R, Schwedler T E and Dyck L A. 1993. *Aphanizomenon flos-aquae*, a toxic blue-green alga in commercial channel catfish, *Ictalurus punctatus*, ponds: A case history *J. Appl. Aquacult.*, 3; 195~209
- Falconer I R, Beresford A M and Runnegar M T C. 1983. Evidence of liver damage by toxin from a bloom of the blue-green alga, *Microcystis aeruginosa*. *Med. J. Aust.*, 1; 511~514
- Falkowski P. 1997. Evolution of the nitrogen cycle and its influence on the biological sequestration of CO₂ in the ocean. *Nature*, 387; 272~275
- Falkowski P G. 2002. On the evolution of the carbon cycle. In: Williams P J le B and Thomas D N Reynolds C S. *Phytoplankton Productivity, Carbon Assimilation in Marine and Freshwater Ecosystems*. Blackwell Science
- Fay P. 1965. Heterotrophy and nitrogen fixation in *Chlorogloea fritschii*. *J. Gen. Microbiol.*, 39; 11~20
- Fay P. 1983. *The Blue-Greens (Cyanophyta-Cyanobacteria)*. Edward Arnold Ltd, London
- Flett R J, Schindler D W, Hamilton R D and Campbell N E R. 1980. Nitrogen fixation in Canadian precambrian shield lakes. *Can. J. Fish. Aquat. Sci.*, 37; 495~505
- Fogel M L, Cifuentes L A, Velinsky D J and Sharp J H. 1992. Relationship of carbon availability in estuarine phytoplankton to isotopic composition. *Mar. Ecol. Progr. Ser.*, 82; 291~300
- Fogg G E. 1969. The physiology of an algal nuisance. *Proc. R. Soc. London Ser. B*, 173; 175~189
- Fujimoto N, Sudo R, Sugiura N and Sugiura Y. 1997. Nutrient-limited growth of *Microcystis aeruginosa* and *Phormidium tenue* and competition under various N : P supply ratios and temperatures. *Limnol. Oceanogr.*, 42; 250~256
- Fulton R S and Paerl H W. 1987. Toxic and inhibitory effects of the blue-green alga *Microcystis aeruginosa* on herbivorous zooplankton. *J. Plankton Res.*, 9; 837~855
- Ganf G G. 1983. An ecological relationship between *Aphanizomenon* and *Daphnia pulex*. *Aust. J. Mar. Freshwater Res.*, 34; 755~773
- Gantt E. 1975. Phycobilisomes; light-harvesting pigment complexes. *Bio. Science*, 25; 781~788

- Gehinger M M , Kewada V , Coates N and Downing T G. 2003. The use of *Lepidium sativum* in a plant bio-assay system for the detection of microcystins-LR. *Toxicon* , 41 : 871~876
- Geller W and Müller H. 1981. The filtration apparatus of Cladocera ; filter mesh-sizes and their implications of food selectivity. *Oecologia* , 49 : 316~321
- Geng H , Xie P and Xu J. 2006. Effect of toxic *Microcystis aeruginosa* PCC7820 in combination with a green alga on the experimental population of *Brachionus calyciflorus* and *B. rubens*. *B. Environ. Contam. Tox.* , 76 : 963~969
- Gensemer R W and Playle R C. 1999. The bioavailability and toxicity of aluminum in aquatic environments. *Critic. Rev. Environ. Sci. Tech.* , 29 : 315~450
- Gimmler G. 2001. Acidophilic and acidotolerant algae. In : Rai L C and Gaue J P. *Algal Adaptation to Environmental Stresses , Physiological , Biochemical and Molecular Mechanisms*. Germany : Springer-Verlag Berlin Heidelberg , 259~290
- Gimmler G and Degenhardt B. 2001. Alkaliphic and alkali tolerant algae. In : Rai L C and Gaue J P. *Algal Adaptation to Environmental Stresses , Physiological , Biochemical and Molecular Mechanisms*. Germany : Springer-Verlag Berlin Heidelberg , 291~322
- Gliwicz Z M. 1990. Why do cladocerans fail to control algal blooms? *Hydrobiologia* , 200/201 : 83~98
- Gliwicz Z M and Lampert W. 1990. Food thresholds in *Daphnia* species in the absence and presence of blue-green filaments. *Ecology* , 71 : 691~702
- Golterman H L. 1995. Theoretical aspects of the adsorption of ortho-phosphate onto iron-hydroxide. *Hydrobiologia* , 315 : 59~68
- Gons H J. 1977. On the light-limited growth of *Scenedesmus protuberans* Fritsch. Thesis , University of Amsterdam
- Graham L E and Wilcox L W. 2000. *Algae*. Prentice-Hall, Inc. , London , UK
- Granhall U and Lundgren A. 1971. Nitrogen fixation in Lake Erken. *Limnol. Oceanogr.* , 16 : 711~719
- Grant W D , Mwatha W E and Jones B E. 1990. Alkaliphiles ; ecology , diversity and applications. *FEMS Microbiol. Rev.* , 75 : 255~270
- Gross E M , Meyer H and Schilling G. 1996. Release and ecological impact of algicidal hydrolysable polyphenols in *Myriophyllum spicatum*. *Phytochem.* , 41 : 133~138
- Groth P. 1971. Untersuchungen über einige Spurenelemente in Seen. *Arch. Hydrobiol.* , 68 : 305~375
- Gu B and Alexander V. 1996. Stable carbon isotope evidence for atmospheric CO₂ uptake by cyanobacterial surface scums in a eutrophic lake. *Appl. Environm. Microbio.* , 62 : 1803~1804
- Gu B , Chapman A D and Schelske C L. 2006. Factors controlling seasonal variations in stable isotope composition of particulate organic matter in a soft water eutrophic lake. *Limnol. Oceanogr.* , 51 : 2837~2848
- Gu B , Schelske C L and Brenner M. 1996. Relationship between sediment and plankton isotope ratios ($\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{15}\text{N}$) and primary productivity in Florida lakes. *Can. J. Fish. Aquat. Sci.* , 53 : 875~883
- Gupta N , Pant S C , Vijayaraghavan R and Lakshmana Rao P V. 2003. Comparative toxicity evaluation of cyanobacterial cyclic peptide toxin microcystin variants (LR, RR, YR) in mice. *Toxicology* , 188 , 285~296
- Guo N and Xie P. 2006. Development of tolerance against toxic *Microcystis aeruginosa* in three cladocerans and the ecological implications. *Environ. Pollut.* , 143 : 513~518
- Gustafsson S and Hansson L. 2004. Development of tolerance against toxic cyanobacteria in *Daphnia*. *Aquat. Ecol.* , 38 : 37~44
- Håkanson L , Bryhn A C and Hytteborn J K. 2007. On the issue of limiting nutrient and predictions of cya-

- nobacteria in aquatic systems. *Sci. Total Environ.* (in press)
- Happer D. 1992. *Eutrophication of Freshwaters, Principles, Problems and Restoration*. Chapman & Hall
- Hasler A D and Jones E. 1949. Demonstration of the antagonistic action of large aquatic plants on algae and rotifers. *Ecology*, 30: 359~364
- Hieltjes A H and Lijklema L. 1980. Fractionation of inorganic phosphorus in calcareous sediments. *J. Environ. Qual.*, 8: 130~132
- Hogetsu K, Okanishi R and Sugawara H. 1960. Studies on the antagonistic relationship between phytoplankton and rooted aquatic plants. *Jap. J. Limnol.*, 21: 124~130 (in Japanese)
- Hongve D. 1993. Total and reactive aluminum concentrations in non-turbid Norwegian surface waters. *Verh. Internat. Verein. Limnol.*, 25: 133~136
- Hoogenhout H and Ames J. 1965. Growth rates of photosynthetic microorganisms in laboratory cultures. *Arch. Microbiol.*, 50: 10~15
- Horne A J and Goldman C R. 1972. Nitrogen fixation in Clear Lake, California. I. Seasonal variation and the role of heterocysts. *Limnol. Oceanogr.*, 17: 678~692
- Howarth R W. 1988. Nutrient limitation of net primary production in marine ecosystem. *Ann. Rev. Ecol.*, 19: 89~110
- Hu Z Q, Liu Y D and Li D H. 2004. Physiological and biochemical analyses of microcystin-RR toxicity to the cyanobacterium *Synechococcus elongates*. *Environ. Toxicol.*, 19: 571~577
- Huang Q H, Wang Z J, Wang C X, Wang S R and Jin X C. 2005a. Phosphorus release in response to pH variation in the lake sediments with different ratios of iron-bound P to calcium-bound P. *Chemical Speciation and Bioavailability.*, 17: 55~61
- Huang Q H, Wang Z J, Wang D H, Wang C X, Ma M and Jin X C. 2005b. Origins and mobility of phosphorus forms in the sediments of Lakes Taihu and Chaohu, China. *Journal of Environmental Science and Health, (Part A)*. 40: 91~102
- Hui T C, Wang J G and Zhu Y M. 2001. Effect of Cd on hepatic GSH metabolism in *T. nilotica*. *J. Zhejiang Univ.*, (Agr. Life Sci.) 27: 575~578 (in Chinese)
- Hutchinson G E. 1944. Limnological studies in Connecticut. VII. Examination of the supposed relationship between phytoplankton periodicity and chemical changes in lake waters. *Ecology*, 25: 3~26
- Jackson H O and Starrett W C. 1959. Turbidity and sedimentation at Lake Chautauqua, Illinois. *J. Wildl. Manage.*, 23: 157~168
- Jensen H S and Thamdrup B. 1993. Iron-bound phosphorus in marine sediments as measured by bicarbonate dithionate extraction. *Hydrobiologia*, 253: 47~59
- Jeppesen E, Jensen J P, Sondergaard M, Lauridsen T, Pedersen L J and Jensen L. 1997. Top-down control in freshwater lakes; the role of nutrient state, submerged macrophytes and water depth. *Hydrobiologia*, 342/343: 151~164
- Jones G J and Orr P T. 1994. Release and degradation of microcystins following algicide treatment of a *Microcystis aeruginosa* bloom in a recreational lake, as determined by HPLC and protein phosphatase inhibition assay. *Water Res.*, 28: 871~876
- Kamp-Nielsen L. 1974. Mud-water exchange of phosphate and other ions in undisturbed sediment cores and factors affecting the exchange rates. *Arch. Hydrobiol.*, 73: 218~237
- Kasting J F. 1993a. Bolide impacts and the oxidation state of carbon in the Earth's early atmosphere. *Ori. Life Evol. Biosph.*, 20: 199~231
- Kasting J F. 1993b. Earth's early atmosphere. *Science*, 259: 920~926

- Keating K I. 1978. Blue-green algal inhibition of diatom growth : transition from mesotrophic to eutrophic community structure. *Science*, 199 : 971~973
- Keirn M A and Brezonik P A. 1971. Nitrogen fixation by bacteria in Lake Mize , Florida , and in some lacustrine sediments. *Limnol. Oceanogr.* , 16 : 720~731
- Ketchum B H and Redfield A C. 1949. Some physical and chemical characteristics of algae growth in mass cultures. *J. Cell. Comp. Physiol.* , 13 : 373~81
- Ke Z, Xie P, Guo L G, Liu Y Q and Yang H. 2007. *In situ* study on the control of toxic *Microcystis* blooms using phytoplanktivorous fish in the subtropical Lake Taihu of China ; a large fish pen experiment. *Aquaculture* , 265 : 127~138
- Khoja T M and Whitton B A. 1975. Heterotrophic growth of filamentous blue-green algae. *British Phycol. J.* , 10 : 129~148
- King D L. 1970. The role of carbon in eutrophication. *J. Water Pollut. Fed.* , 42 : 2035~2051
- King D L. 1972. Carbon limitation in sewage lagoons. In : Likens G E. *Nutrients and Eutrophication*, ASLO Special Symposium , Vol. 1 : 98~110
- Kling G W, Giblin A E, Fry B and Peterson B J. 1991. The role of seasonal turnover in lake alkalinity dynamics. *Limnol. Oceanogr.* , 36 : 106~122
- Knoll A H. 1992. The early evolution of eukaryotes : A geological perspective. *Science* , 256 : 622~627
- Kondo F, Ikai Y, Oka H, Okumura M, Ishikawa N, Harada K-I, Matsuura K, Murata H and Suzuki M. 1992. Formation , characterization , and toxicity of glutathione and cysteine conjugates of toxic heptapeptide microcystins. *Chem. Res. Toxicol.* , 5 : 591~596
- Kondo F, Matsumoto H, Yamada S, Ishikawa N, Ito E, Nagata S, Ueno Y, Suzuki M and Harada K. 1996. Detection and identification of metabolites of microcystins formed *in vivo* in mouse and rat livers. *Chem. Res. Toxicol.* , 9 : 1355~1359
- Kotak B J, Semalulu S, Friytz D L, Prepas E E, Hrudey S E and Coppock R W. 1996. Hepatic and renal pathology of intraperitoneally administered microcystin-LR in rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*) . *Toxicol.* , 34 : 517~525
- Kurki-Helasma J and Meriluoto J. 1998. Microcystin uptake inhibits growth and protein phosphatase activity in mustard (*Sinapis alba* L.) seedlings. *Toxicol.* , 36 : 1921~1926
- Kwiatkowski R E and Rolff J C. 1976. Effects of acidity on the phytoplankton and primary production of selected northern Ontario lakes. *Can. J. Bot.* , 54 : 2546~2561
- Lampert W. 1981a. Inhibitory and toxic effects of blue-green algae on *Daphnia*. *Int. Rev. Gesamten Hydrobiol.* , 66 : 285~298
- Lampert W. 1981b. Toxicity of the blue-green *Microcystis aeruginosa* : effective defense mechanism against grazing pressure by *Daphnia*. *Verb. Int. Ver. Theor. Angew. Limnol.* , 21 : 1436~1440
- Landsberg J H. 2002. The effects of harmful algal blooms on aquatic organisms. *Rev. Fisher. Sci.* , 10 : 113~390
- Laws E A. 2000. *Aquatic Pollution : An Introductory Text*. 3rd ed. John Wiley & Sons, Inc.
- Lehmann M F, Bernasconi S M, Barbieri A, Simona M and McKenzie J A. 2004a. Interannual variation of the isotopic composition of sedimenting organic carbon and nitrogen in Lake Lugano : A long-term sediment trap study. *Limnol. Oceanogr.* , 49 : 839~849
- Lehmann M F, Bernasconi S M, McKenzie J A, Barbieri A, Simona M and Veronesi M. 2004b. Seasonal variation of the $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{15}\text{N}$ of particulate and dissolved carbon and nitrogen in Lake Lugano : Constraints on biogeochemical cycling in a eutrophic lake. *Limnol. Oceanogr.* , 49 : 415~429

- Li L, Xie P and Chen J. 2007. Biochemical and ultrastructural changes of the liver and kidney of the phytoplanktivorous silver carp feeding naturally on toxic *Microcystis* blooms in Taihu Lake, China. *Toxicon*. (in press)
- Li XY, Chung I K, Kim J I and Lee J A. 2004. Subchronic oral toxicity of microcystin in common carp (*Cyprinus carpio* L.) exposed to *Microcystis* under laboratory conditions. *Toxicon*, 44, 821~827
- Lijklema L. 1980. Interaction of orthophosphate with iron (III) and aluminium hydroxides. *Environ. Sci. Technol.*, 14; 537~540
- Liu Y, Xie P and Wu X P. 2006. Effects of toxic and non-toxic *Microcystis aeruginosa* on survival, population-increase and feeding of two small cladocerans. *B. Environ. Contam. Tox.*, 77; 566~573
- Liu Y, Xie P, Chen F Z and Wu X P. 2005. Effect of combinations of the toxic cyanobacterium *Microcystis aeruginosa* PCC7820 and the green alga *Scenedesmus* on the experimental population of *Daphnia pulex*. *B. Environ. Contam. Tox.*, 74; 1186~1191
- Lucas W J and Berry J A. 1985. Inorganic carbon uptake by aquatic photosynthetic organisms. Rockville, MD; Amer. Soc. Plant Physiologists, pp: 494
- Lynch M. 1980. *Aphanizomenon* blooms; alternate control and cultivation by *Daphnia pulex*. In: Kerfoot W C. Evolution and Ecology of Zooplankton Communities. Hanover; University Press of New England, 229~304
- Lynch M and Shapiro J. 1981. Predation, enrichment, and phytoplankton community structure. *Limnol. Oceanogr.*, 26; 86~102
- MacElhiney J, Lawton L and Leifert C. 2001. Investigations into the inhibitory effects of microcystins on plant growth and the toxicity of plant tissues following exposure. *Toxicon*, 39; 1411~1420
- Macpherson L B, Sinclair N R and Hayes F R. 1958. Lake water and sediment. III. The effect of pH on the partition of inorganic phosphate between water and oxidized mud or its ash. *Limnol. Oceanogr.*, 3; 318~326
- Márta M, Csaba M, Erika M, Vasas G, Grigorszky I and Borbely G. 2003. Microcystin-LR alters the growth, anthocyanin content and single-stranded DNase enzyme activities in *Sinapis alba* L. seedlings. *Aquat. Toxicol.*, 62; 1~9
- Martin J M and Whitfield M. 1983. The significance of the river input of chemical elements to the ocean. In: Wong C S. Trace Metals in Sea Water. Proc. NATO Advanced Research Institute, March 30-April 1, Erice, Italy. Plenum, New York, pp: 265~296
- Matz C J, Christensen M R, Bone A D, Gress C D, Widenmaier S B and Weger H G. 2004. Only iron-limited cells of the cyanobacterium *Anabaena flos-aquae* inhibit growth of the green alga *Chlamydomonas reinhardtii*. *Can. J. Bot.*, 82; 436~442
- McCarthy J J. 1980. Nitrogen. In: Morris I. The Physiological Ecology of Phytoplankton. Blackwell, Oxford, pp: 191~233
- Meybeck M and Helmer R. 1989. The quality of rivers: from pristine stage to global pollution. *Palaeogeog. Palaeoclimat. Palaeoecol.*, 75; 283~309
- Millero F J, Yao W and Aicher J. 1995. The speciation of Fe (II) and Fe (III) in natural waters. *Mar. Chem.*, 50; 21~39
- Minagawa M and Wada E. 1984. Stepwise enrichment of ^{15}N along food chains; further evidence and the relation between $\delta^{15}\text{N}$ and animal age. *Geochim. Cosmochim. Acta.*, 48; 1135~1140
- Moezelaar R and Stal L J. 1997. A comparison of fermentation in the cyanobacterium *Microcystis* PCC7806 growth under a light/dark cycle and continuous light. *Euro. J. Phycol.*, 32; 373~378

- Morris J G. 1975. The physiology of obligate anaerobiosis. *Adv. Microb. Physiol.* , 12 : 169~246
- Mulkidanian A Y and Junge N M. 1997. On the origin of photosynthesis as inferred from sequence analysis—a primordial UV-protector as common ancestor of reaction centers and antenna proteins. *Photosyn. Res.* , 51 : 27~42
- Mur L R, Skulberg O M and Utkilen H. 1999. Chapter 2. Cyanobacteria in the environment. In: Chorus I and Bartram J. *Toxic Cyanobacteria in Water, A Guid to Their Public Health Consequences, Monitoring and Management*. E & EN Spon, London and New York, pp: 15~40
- Murphy T O, Lean D R S and Nalewajko C. 1976. Blue-green algae: their excretion of selective chelators enables them to dominate other algae. *Science* , 192 : 900~902
- Nakai S, Inoue Y, Hosomi M and Murakami A. 2000. *Myriophyllum spicatum*-released allelopathic polyphenols inhibiting growth of blue-green algae *Microcystis aeruginosa*. *Wat. Res.* , 34 : 3026~3032
- Nalewajko C and Murphy T P. 2001. Effects of temperature and availability of nitrogen and phosphorus on the abundance of *Anabaena* and *Microcystis* in Lake Biwa, Japan; an experimental approach. *Limnology* , 2 : 45~48
- Neilands J B. 1967. Hydroxamic acids in nature. *Science* , 156 : 1443~1447
- Niemi A. 1979. Blue-green algal blooms and N : P ratio in the Baltic Sea. *Acta. Bot. Fenn.* , 110 , 57~61
- Nishiyama Y, et al. 1993. Photosynthetic adaptation to high temperature associated with thylakoid membrane of *Synechococcus* PCC7002. *Plant Cell Physiol.* , 34 : 337~343
- OECD (Organization for Economic Co-operation and Development) . 1982. *Eutrophication of Waters, Monitoring, Assessment and Control*. Paris : OECD
- Olila O G and Reddy K R. 1993. Phosphorus sorption characteristics of sediments in shallow eutrophic lakes of Florida. *Arch. Hydrobiol.* , 129 : 45~65
- Oliver R L and Ganf G G. 2000. Freshwater blooms. In: Whitton and Potts . *The Ecology of Cyanobacteria, Their Diversity in Time and Space*. Netherlands : Kluwer Academic Publishers, pp: 149~194
- Olsen G J, Woese C R and Overbeek R. 1994. The winds of (evolutionary) changes : Breathing new life into microbiology. *J. Bacteriol.* , 176 : 1~6
- Pace N R. 1997. A molecular view of microbial diversity and the biosphere. *Science* , 276 : 734~740
- Paerl H W. 1979. Optimization of carbon dioxide and nitrogen fixation by the blue-green alga *Anabaena* in freshwater blooms. *Oecologia* , 38 : 275~290
- Paerl H W. 1988. Nuisance phytoplankton blooms in coastal, estuarine, and inland waters. *Limnol. Oceanogr.* , 33 : 823~847
- Paerl H W, Fulton R S III, Moisander P H and Dyble J. 2001. Harmful freshwater algal blooms, with an emphasis on cyanobacteria. *Sci. World J.* , 1 : 76~113
- Paerl H W and Tucker C S. 1995. Ecology of blue-green algae in aquaculture, ponds. *J. World Aquaculture* , 26 : 109~131
- Paerl H W, Tucker C S and Bland P T. 1983. Carotenoid enhancement and its role in maintaining blue-green (*Microcystis aeruginosa*) surface bloom. *Limnol. Oceanogr.* , 28 : 848~857
- Paerl H W and Ustach J F. 1982. Blue-green algal blooms; an explanation for their occurrence during freshwater blooms. *Limnol. Oceanogr.* , 27 : 212~217
- Palenik B and Swift H. 1996. Cyanobacterial evolution and prochlorophyte diversity as seen in DNA-dependent RNA polymerase gene sequences. *J. Phycology* , 32 : 638~646
- Palmer J D. 2003. The symbiotic birth and spread of plastid; how many times and whodunit? *J. Phycology* , 39 : 4~11

- Park J W , Lanier T C and Green D P. 1987. Combined effects of phosphate and sugar or polyols on protein stabilization of fish myofibrils. *J. Food Sci.* , 52 : 1509~1513
- Pearsall W H. 1932. Phytoplankton in the English lakes. II. The composition of the phytoplankton in relation to dissolved substances. *J. Ecol.* , 20 : 241~262
- Peschek G A and Zoder R. 2001. Temperature stress and basic bioenergetic strategies for stress defence. In : Rai L C and Gaur J P. *Algal Adaptation to Environmental Stresses*. Germany : Springer , pp : 203~258
- Pietsch C , Wiegand C , Ame M V , Nicklisch A , Wunderlin D and Pflugmacher S. 2001. The effects of a cyanobacterial crude extract on different aquatic organisms : evidence for cyanobacterial toxins modulating factors. *Environ. Toxicol.* , 16 : 535~542
- Pflugmacher S. 2002. Possible allelopathic effects of cyanotoxins , with reference to microcystins-LR , in aquatic ecosystems. *Environ. Toxicol.* , 17 : 407~413
- Pflugmacher S. 2004. Promotion of oxidative stress in the aquatic macrophyte *Ceratophyllum demersum* during biotransformation of the cyanobacterial toxin microcystins-LR. *Aquat. Toxicol.* , 70 : 169~178
- Pflugmacher S , Codd G A and Steinberg C E W. 1999. Effects of the cyanobacterial toxin microcystin-LR on detoxication enzymes in aquatic plants. *Environ. Toxicol.* , 14 : 111~115
- Pflugmacher S , Wiegand C , Beattie K A , Codd G A and Steinberg C E W. 1998. Uptake of the cyanobacterial hepatotoxin microcystin-LR by aquatic macrophytes. *J. Appl. Bot.* , 72 : 228~232
- Pflugmacher S , Wiegand C , Beattie K A , Krause E , Steinberg C E and Codd G A . 1998a. Uptake , effects , and metabolism of cyanobacterial toxins in the emergent reed plant *Phragmites australis* (cav.) trin. Ex steud. *Environ. Toxicol. Chem.* , 20 : 846~852
- Pflugmacher S , Wiegand C , Oberemm A , Beattie K A , Krause E , Codd G A and Steinberg C E. 1998b. Identification of an enzymatically formed glutathione conjugate of the cyanobacterial hepatotoxin microcystins-LR : the first step of detoxification. *Biochim. Biophys. Acta.* , 1425 : 527~533
- Planas D , Sarhan F , Dube L , Godmaire H and Cadieux C. 1981. Ecological significance of phenolic compounds of *Myriophyllum spicatum*. *Verh. Internat. Verein. Limnol.* , 21 : 1492~1496
- Post A F. 1999. The prochlorophytes——an algal enigma. *Biology of chlorophyll a/b containing photosynthetic prokaryotes*. In : Seckbach J. *Enigmatic Microorganisms and Life in Extreme Environments*. Dordrecht of the Netherlands : Kluwer Academic Publishers , pp : 115~125
- Post D M , Pace M L and Hairston N G. 2000. Ecosystem size determines food-chain length in lakes. *Nature* , 405 : 1047~1049
- Prosperi C H. 1994. A cyanophyte capable of fixing nitrogen under high levels of oxygen. *J. Phycol.* , 30 : 322~324
- Ou D Y , Song L R , Gan N Q and Chen W. 2005. Effects of microcystins on and toxin degradation by *Poterochromonas* sp. . *Environ. Toxicol.* , 20 : 373~380
- Råbergh C M I , Bylund G and Eriksson J E. 1991. Histopathological effects of microcystin-LR , a cyclic peptide toxin from the cyanobacterium (blue-green alga) *Microcystis aeruginosa* , on common carp (*Cyprinus carpio* L.) . *Aquat. Toxicol.* , 20 : 131~146
- Rai A N. 1990. *CRC Handbook of Symbiotic Cyanobacteria*. CRC Press , Boca Raton , 253
- Raiswell R and Canfield D E. 1998. Sources of iron for pyrite formation in marine sediments. *Am. J. Sci.* , 298 : 219~245
- Raven J A. 1984. *Energetics and Transport in Aquatic Plants*. New York : A. R. Liss , Inc.
- Raven J A. 1995. Photosynthesis and non-photosynthetic roles of carbonic anhydrase in algae and cyanobacteria. *Phycologia* , 34 : 93~101

- Raven J A. 2003. Inorganic carbon concentrating mechanisms in relation to the biology of algae. *Photosynthesis Res.* , 77 : 155~171
- Redfield A C. 1958. The biological control of chemical factors in the environment. *Am. Sci.* , 46 : 205~221
- Reinikainen M , Ketola M and Walls M. 1994. Effects of the concentrations of toxic *Microcystis aeruginosa* and an alternative food on the survival of *Daphnia pulex*. *Limnol. Oceanogr.* , 39 : 424~432
- Revsbech N P and Ward D M. 1984. Microelectrode studies of interstitial water chemistry and photosynthetic activity in a hot spring microbial mat. *Appl. Environ. Microbiol.* , 48 : 270~275
- Reynolds C S. 1972. Growth, gas vacuolation and buoyancy in a natural population of a planktonic blue-green alga. *Freshwat. Biol.* , 2 : 87~106
- Reynolds C S. 1984. *The Ecology of Freshwater Phytoplankton*. Cambridge University Press, Cambridge, London, UK.
- Reynolds C S and Walsby A E. 1975. Water blooms. *Biol. Rev.* , 50 : 437~481
- Richmond A , Karg S and Boussiba S. 1982. Effects of bicarbonate and carbon dioxide on the competition between *Chlorella vulgaris* and *Spirulina platensis*. *Plant Cell Physiol.* , 23 : 1411~1418
- Riebesell U and Wolf-Gladrow D A. 2002. Chapter 5. Supply and uptake of inorganic nutrients. In: Williams P J le B , Thomas D N and Reynolds C S. *Phytoplankton Productivity, Carbon Assimilation in Marine and Freshwater Ecosystem*. UK : Blackwell Science Ltd
- Roberts R D and Zohary T. 1987. Temperature effects on photosynthetic capacity, respiration, and growth rates of bloom-forming cyanobacteria. *N. Z. J. Mar. Freshwat. Res.* , 21 : 391~399
- Rodger H D , Turnbull T , Edwards C and Codd G A. 1994. Cyanobacterial (blue-green algal) bloom associated with pathology in brown trout, *Salmo trutta* L. , in Loch Leven, Scotland. *J. Fish Dis.* , 17 : 177~181
- Romanowska-Duda Z and Tarczyńska M. 2002. The influence of microcystin-LR and hepatotoxic cyanobacterial extract on the water plant *Spirodela oligorrhiza*. *Environ. Toxicol.* , 17 : 434~440
- Ruttenberg K C. 1992. Development of a sequential extraction method for different forms of phosphorus in marine sediments. *Limnol. Oceanogr.* , 37 : 1460~1482
- Ryther J H and Dustan W M. 1971. Nitrogen, phosphorus, and eutrophication in the coastal marine environment. *Science* , 171 : 1008~1013
- Saito K , Matsumoto M , Sekine T and Murakoshi I. 1989. Inhibitory substances from *Myriophyllum brasiliense* on growth of blue-green algae. *J. Nat. Prod.* , 52 : 1221~1226
- Salmonson W and Gerritse R G. 1981. Some observations on the occurrence of phosphorus in recent sediments from Western Europe. *Sci. Total. Environ.* , 17 : 37~49
- Santarius K A. 1975. Sites of heat sensitivity in chloroplasts and differential inactivation of cyclic and noncyclic photophosphorylation by heating. *J. Therm. Biol.* , 1 : 101~107
- Scheffer M. 1998. *Ecology of Shallow Lakes*. Chapman & Hall
- Scheffer M. 2001. Alternative attractors of shallow lakes. *Sci. World* , 1 : 254~263
- Scheffer M , Rinaldi S , Gagnani A , Mur L R and Van Nes E H. 1997. On the dominance of filamentous cyanobacteria in shallow turbid lakes. *Ecology* , 78 : 272~282
- Schidlowski M and Aharon P. 1992. Carbon cycle and carbon isotope record : geochemical impact of life cover 3.8 Ga of earth history. In: Schidlowski M , et al. *Early Organic Evolution*. Berlin : Springer-Verlag , 147~175
- Schidlowski M. 1993. The beginnings of life on earth : evidence from the geological record. In: Greenberg J M , et al. *The Chemistry of Life's Origins* , pp : 389~414

- Schindler D E. 1971. Food quality and zooplankton nutrition. *J. Anim. Ecol.* , 40 : 589~595
- Schindler D W. 1974. Eutrophication and recovery in experimental lakes : implication for lake management. *Science* , 184 : 897~899
- Schindler D W. 1977. Evolution of phosphorus limitation in lakes. *Science* , 195 : 260~262
- Schneegurt M A , Sherman D M and Sherman L A. 1997. Growth , physiology , and ultrastructure of a diazotrophic cyanobacterium *Cyanothece* sp. strain ATCC 51142, in mixotrophic and chemoheterotrophic cultures. *J. Phycol.* , 33 : 632~642
- Schopf J W. 1983. *Earth's Earliest Biosphere: Its Origin and Evolution*. Princeton : Princeton University Press
- Schopf J W. 1993. Microfossils of the Early Archean Apex Chert ; new evidence of the antiquity of life. *Science* , 260 : 640~646
- Schreus H. 1992. Cyanobacterial dominance, relation to eutrophication and lake morphology. Thesis , University of Amsterdam
- Serruya C , Edelstein M , Pollinger U and Serruya S. 1974. Lake Kinneret sediments ; nutrient composition of the pore water and mud water exchanges. *Limnol. Oceanogr.* , 19 : 489~509
- Shapiro J. 1997. The role of carbon dioxide in the initiation and maintenance of blue-green dominance in lakes. *Freshwat. Biol.* , 37 : 307~323
- Sheffer M , Rinaldi S , Gragnani A , Mur L R and van Nes E H. 1997. On the dominance of filamentous cyanobacteria in shallow , turbid lakes. *Ecology* , 78 : 272~282
- Shei P , Lin W L , Wang S M and Liu J K. 1993. Plankton and seston structure in a shallow , eutrophic subtropical Chinese lake. *Arch. Hydrobiol.* , 129 : 199~220
- Shen P P , Shi Q , Hua Z C , Kong F X , Wang Z G , Zhuang S X and Chen D C. 2003. Analysis of microcystins in cyanobacteria blooms and surface water samples from Meiliang Bay , Taihu Lake , China. *Environ. Internat.* , 29 : 641~647
- Singh D P , Tyagi M B , Kumar A , Thakur J K and Kumar A. 2001. Antialgal activity of a hepatotoxin-producing cyanobacterium , *Microcystis aeruginosa*. *World J. Microbiol. Biotechnol.* , 17 : 15~22
- Skulberg O M , Carmichael W W , Codd G A , Skulberg R. 1993. Taxonomy of toxic cyanophyceae (Cyanobacteria) . In : Falconer I R. *Algal Toxins in Seafood and Drinking Water*. Academic Press , London , pp. 145~164
- Smith A J. 1973. Synthesis of metabolic intermediates. In : Carr N G and Whitton B A . *The Biology of Blue-Green Algae*. Berkely : University of California Press , pp : 1~38
- Smith D W. 1989. The feeding selectivity of silver carp , *Hypophthalmichthys molitrix* Val. . *J. Fish. Biol.* , 34 : 819~828
- Smith V H. 1983. Low nitrogen to phosphorus ratios favor dominance by blue-green algae in lake phytoplankton. *Science* , 221 : 669~671
- Søndergaard M , Jensen J P and Jeppesen E. 1999. Internal phosphorus loading in shallow Danish lakes. *Hydrobiologia* , 408/409 : 145~152
- Søndergaard M , Jensen J P and Jeppesen E. 2001. Retention and internal loading of phosphorus in shallow , eutrophic lakes. *Sci. World J.* , 1 : 427~442
- Spatarn P , Wohlfarth G W and Hulata G. 1983. Studies on the natural food of different fish species in intensively manured polyculture ponds. *Aquaculture* , 35 : 283~298
- Sproviero E M , Gascón J A , McEvoy J P , Brudvig G W and Batista V S. 2007. Quantum mechanisms/molecular mechanisms structural models of the oxygen-evolving complex of photosystem II. *Current Opin.*

Struct. Biol. (in press)

- Stal L J. 1995. Physiological ecology of cyanobacteria in microbial mats and other communities. *New Phytologist*, 131 : 1~32
- Stanier R Y et al. 1962. The Concept of Bacterium. *Arch. Mikrobiol.*, 42 : 17~35
- Steinberg C E W, Schöfer H and Beisker W. 1998. Do acid-tolerant cyanobacteria exist? *Acta Hydrochim. Hydrobiol.*, 26 : 13~19
- Stumm W and Morgan J J. 1970. *Aquatic Chemistry*. New York : John Wiley & Sons Ltd.. 1~583
- Stumm W and Morgan J J. 1995. *Aquatic chemistry : Chemical equilibria and rates in natural waters*. 3rd Edition. New York : J. Wiley & Sons, 1040
- Summons R, Jahnke L, Hope J and Logan G. 1999. 2-Methylhopanoids as biomarkers for cyanobacterial oxygenic photosynthesis. *Nature*, 400 : 554~557
- Sunda W G. 2001. Trace metal-phytoplankton interactions in aquatic systems. In : Lovley D. *Environmental Microbe-Metal Interactions*. New York : Chapman & Hall
- Sundareshwar P V and Morris J T. 1999. Phosphorus sorption characteristics of intertidal marsh sediments along an estuarine salinity gradient. *Limnol. Oceanogr.*, 44 : 1693~1701
- Svreek C and Smith D W. 2004. Cyanobacteria toxins and the current state of knowledge on water treatment options : a review. *J. Environ. Eng. Sci.*, 3 : 155~185
- Takahashi K, Yoshioka T, Wada E and Sakamoto M. 1990. Temporal variations in carbon isotope ratio of phytoplankton in a eutrophic lake. *J. Plankton Res.*, 12 : 799~808
- Takamura N. 1996. Outery by the lakes-strategy on phytoplankton proliferation and outbreak of algae. *Il-lume* 8 : 5~21 (In Japanese with English abstract)
- Takamura N, Otsuki A, Aizaki M and Nojiri Y. 1992. Phytoplankton species shift accompanied by transition from nitrogen dependence to phosphorus dependence of primary production in lake Kasumigaura, Japan. *Arch. Hydrobiol.*, 124 : 129~148
- Talling J F, Wood R B, Prosser M V and Baxter R M. 1973. The upper limit of photosynthetic productivity by phytoplankton : evidence from Ethiopian soda lakes. *Freshwater Biol.*, 3 : 53~76
- Tang H J and Xie P. 2000. Budgets and dynamics of nitrogen and phosphorus in a shallow, hypereutrophic lake in China. *J. Freshwat. Ecol.*, 15 : 505~514
- Thorarinsdottir K A, Arason S, Bogason S G et al. 2001. Effects of phosphate on yield, quality, and water-holding capacity in the processing of salted cod (*Gadus morhua*). *J. Food Sci.*, 66 : 821~826
- Tilman D, Kiesling R, Sterner R, Kilham S S and Johnson F A. 1986. Green, blue-green and diatom algae : taxonomic differences in competitive ability for phosphorus, silicon and nitrogen. *Arch. Hydrobiol.*, 106 : 473~485
- Tomitani A, Okada K, Miyashita H, Matthijs H C P, Ohno T and Tanaka A. 1999. Chlorophyll b and phyco-bilins in the common ancestor of cyanobacteria and chloroplasts. *Nature*, 400 : 159~162
- Trimbee A M and Prepas E E. 1987. Evaluation of total phosphorus as a predictor of the relative biomass of blue-green algae with emphasis on Alberta lakes. *Can. J. Fisher. Aquat. Sci.*, 44 : 1337~1342
- Van Den Hoek C, Mann D G and Jahns H M. 1995. *Algae : An Introduction to Phycology*. UK : Cambridge University Press
- Vander Zanden M J and Rasmussen J B. 1999. Primary consumer $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{15}\text{N}$ and the trophic position of aquatic consumers. *Ecology*, 80 : 1395~1404
- Van Liere L, Mur L R, Gibson C E and Herdman M. 1979. Growth and physiology of *Oscillatoria agardhii* and some related species, a survey. *Dev. Hydrobiol.*, 2 : 67~77

- Van Liere L and Walsby A E. 1982. Interactions of cyanobacteria with light. In: Carr N G and Whitton B A. *The Biology of the Cyanobacteria*. Oxford: Blackwell Science Publishing, 9~45
- Vollenweider R A. 1968. Scientific fundamentals of the eutrophication of lakes and flowing waters with particular reference to nitrogen and phosphorus as factors in eutrophication. OECD report DAS/CSI/68. 27
- Vonshak A, Boussiba S, Abielovich A and Richmond A. 1983. Production of *Spirulina platensis* biomass; maintenance of monoalgal cultures outdoors. *Biotechnol. Bioeng.*, 25; 341~350
- von Wettstein D, Gough S and Kannangara C G. 1995. Chlorophyll biosynthesis. *Plant Cell*, 7; 1039~1057
- Ward D M and Castenholz R W. 2000. Cyanobacteria in geothermal habitats. In: Whitton B A and Potts M. *The Ecology of Cyanobacteria*. Netherlands: Kluwer Academic Publishers, pp: 37~59
- Weiß J, Libert H P and Braune W. 2000. Influence of microcystins-RR on growth and photosynthetic capacity of the duckweed *Leemna minor* L. *J. Appl. Bot.*, 74; 100~105
- Wetzel R G. 2001. *Limnology - Lake and River Ecosystems*. 3rd ed. Academic Press, UK
- Whitton B A and Potts M. 2000. Introduction to the cyanobacteria. In: Whitton and Potts. *The Ecology of Cyanobacteria, Their Diversity in Time and Space*. Netherlands: Kluwer Academic Publishers, pp: 1~12
- WHO. 1998. *Guidelines for Drinking-water Quality, Second edition, Volume 2, Health Criteria and Other Supporting Information*. World Health Organization, Geneva
- Wiegand C and Pflugmacher S. 2001. 6-2-1 Uptake of microcystin-LR in aquatic organisms. In: Chorus I. *Cyanotoxins: Occurrence, Causes, Consequences*. Berlin: Springer, 249~252
- Williams J D H, Jaquet J M and Thomas R L. 1976. Forms of phosphorus in the surficial sediments of Lake Erie. *J. Fisher. Res. Board Can.*, 33; 413~429
- Wilmotte A. 1994. Molecular evolution and taxonomy of the cyanobacteria. In: Bryant D A. *The Molecular Biology of Cyanobacteria*. pp: 1~25
- Woese C R. 1987. Bacterial evolution. *Microbiol. Rev.*, 51; 221~271
- Wolfe R S. 1992. Biochemistry of methanogenesis. In: Danson M J, Hough D W and Lunt G G. *The Archaeobacteria: biochemistry and biotechnology*. London: Portland Press
- Wood J M. 1984. Microbial strategies in resistance to metal ion toxicity. In: Sigel H. *Metal Ions in Biological Systems, Vol. 18: Circulation of Metals in the Environment*. New York: Marcel Dekker, 333~351
- Wood J M. 1985. Effects of acidification on the mobility of metals and metalloids; an overview. *Environ. Health Perspect.*, 63; 115~119
- Wood R B and Talling J F. 1988. Chemical and algal relationships in a salinity series of Ethiopian inland waters. *Hydrobiologia*, 158; 29~67
- Wu S K, Xie P, Liang G D, Wang S B and Liang X M. 2007. Relationships between microcystins and environmental parameters in 30 subtropical shallow lakes along the Yangtze River, China. *Freshwater Biol.*, 51; 2309~2319
- Xie L and Xie P. 2002. Long-term (1956~1999) changes of phosphorus in a shallow, subtropical Chinese lake with emphasis on the role of inner ecological process. *Water Res.*, 36; 343~349
- Xie L Q, Xie P, Guo L G, Li L, Miyabara Y and Park H D. 2005. Organ distribution and bioaccumulation of microcystins in freshwater fish at different trophic levels from the eutrophic Lake Chaohu, China. *Environ. Toxicol.*, 20; 293~300
- Xie L Q, Xie P, Li S X, Tang H J and Liu H. 2003b. The low TN: TP ratio, a cause or a result of Microcystis blooms? *Water Res.*, 37; 2973~2080
- Xie L Q, Xie P, Ozawa K, Honma T, Yokoyama A and Park H D. 2004. Dynamics of microcystins-LR and-RR in the planktivorous silver carp in a sub-chronic toxic experiment. *Environ. Pollut.*, 127; 194

- Xie L Q, Xie P and Tang H J. 2003a. Enhancement of dissolved phosphorus release from sediment to lake water by *Microcystis* blooms——an enclosure experiment in a hyper-eutrophic, subtropical Chinese lake. *Environ Pollut*, 122; 391~399
- Xie P. 1999. Gut contents of silver carp, *Hypophthalmichthys molitrix*, and the disruption of a centric diatom, *Cyclotella*, on passage through the esophagus and intestine. *Aquaculture*, 180; 295~305
- Xie P. 2001. Gut contents of bighead carp (*Aristichthys nobilis*) and the process and digestion of algal cells in the alimentary canal. *Aquaculture*, 195; 149~161
- Xie P and Liu J K. 2001. Practical success of biomanipulation using filter-feeding fish to control cyanobacteria blooms; a synthesis of decades of research and application in a subtropical hypereutrophic lake. *Sci. World J.*, 1; 337~356
- Xu J, Xie P, Zhang M and Yang H. 2005. Variation in stable isotope signatures of seston and a zooplanktivorous fish in a eutrophic Chinese lake. *Hydrobiologia*, 541; 215~220
- Xu J, Zhang M and Xie P. 2007. Stable carbon isotope variations in surface bloom scum and subsurface seston among shallow eutrophic lakes. *Harmful Algae* (in press)
- Yamaguchi M, Ogawa T, Muramoto K, Jimbo M, Kamiya H. 2000. Effects of culture conditions on the expression level of lectin in *Microcystis aeruginosa* (freshwater cyanobacterium). *Fish. Sci.*, 66; 665~669
- Yamashita T et al. 1969. Inhibition of the Hill reaction by tris and restoration by electron donation to photosystem II. *Plant Physiol.*, 44; 435~438
- Yang H, Xie P, Zheng L, Deng D G, Zhou Q, Wu S K and Xu J. 2006. Seasonal variation of microcystins concentration in Lake Chaohu, a shallow subtropical lake in China. *B. Environ. Contam. Tox.*, 77; 367~374
- Yin L Y, Huang J Q, Huang W, Li D and Liu Y. 2005a. Responses of antioxidant system in *Arabidopsis thaliana* suspension cells to the toxicity of microcystins-RR. *Toxicon*, 46; 859~864
- Yin L Y, Huang J Q, Li D H and Liu Y D. 2005b. Microcystin-RR uptake and its effects on the growth of submerged macrophyte *Vallisneria spiralis* (Lour.) Harms. *Environ. Toxicol.*, 20; 308~313
- Yin L, Huang J, Li W and Liu Y. 2006. Microcystin-RR-induced apoptosis in tobacco BY-2 cells. *Toxicon*, 48; 204~210
- Zhang M, Zhou Y, Xie P, Xu J, Li J Q, Zhu D W and Xia T X. 2004. Impacts of cage-culture of *Oreochromis niloticus* on organic matter content, fractionation and sorption of phosphorus, and alkaline phosphatase activity in a hypereutrophic lake, China. *B. Environ. Contam. Tox.*, 73; 927~932
- Zhou A, Tang H and Wang D. 2005. Phosphorus adsorption on natural sediments: modeling and effects of pH and sediment composition. *Water Res.*, 39; 1245~1254
- Zimba P V, Khoo L, Gaunt P S, Brittain S and Carmichael W W. 2001. Confirmation of catfish, *Ictalurus punctatus* (Rafinesque), mortality from *Microcystis* toxins. *J. Fish Dis.*, 24; 41~47
- Zohary T, Arcangela M, Pais-Madeira C M, Roberts R and Hambright K D. 1992. Interannual phytoplankton dynamics of hypertrophic Africa lake. *Arch. Hydrobiol.*, 136; 105~126
- Zohary T, Erez J, Gophen M, Berman-Frank J and Stiller M. 1994. Seasonality of stable carbon isotopes within the pelagic food web of Lake Kinneret. *Limnol. Oceanogr.*, 39; 1030~1043