

## 淡水中对紫外光敏感的磷化合物研究简述

周易勇 付永清 李建秋

(中国科学院水生生物研究所, 武汉 430072)

**提 要** 湖泊、沼泽与河流等淡水生态系统中存在一些对紫外光敏感的磷化合物, 它们在紫外光(或太阳光)的作用下释放正磷酸根. 本文对其形成释放机制、生态学意义以及铁和腐殖质的调节作用等作了扼要的综述.

**关键词** 对紫外光敏感的磷化合物 淡水生态系统 磷循环

**分类号** P343.3 Q176

磷常为湖泊生产力的第一限制性营养元素, 而浮游植物所能直接利用的磷的形式是无机态的正磷酸根( $o-P$ ), 其含量往往不足湖水总磷浓度的5%<sup>[1]</sup>. 因此, 其它形态的磷化合物转化释放 $o-P$ 的方式和速率是决定湖泊营养状态和水体生产力的重要因素.

紫外光(或太阳光)可以诱导湖水中磷与腐殖质的络合物释放 $o-P$ . 另一方面, 浮游植物或细菌胞外的或水中溶解的磷酸酶能催化磷酸酯化合物水解产生 $o-P$ . 这两种过程发生的范围较广, 故常被一般性地称作磷的非生物的和生物的转化方式. Francko 和 Heath 发现铁与腐殖质对这两种方式均有影响<sup>[2]</sup>, 据此, 他们提出“并存机制(Cocexisting Mechanisms)”, 即非生物的和生物的转化方式同时存在, 二者的主次关系因湖中铁和腐殖质等调节因素的变化而发生波动, 其间经历的各种相对平衡的状态构成湖泊磷循环的“连续模型(Continuum Model)”.

本文拟对非生物转化过程中对紫外光敏感的磷络合物(UV-sensitive P complex, USVP)的研究作一简要的概述.

在大多数湖泊中, 溶解腐殖质(Dissolved Humic Matter, DHM)是溶解有机碳的主要组成部分. DHM 对于紫外和近紫外部分的光(230—375nm)具有较强的吸收, 从而导致一系列物理化学反应的发生. Gjessing 注意到紫外辐射能使水中 DHM 的深色消褪<sup>[1,3]</sup>. Il'in 和 Orlova 报道, 在紫外光的作用下, DHM 将转化为分子量较小的组分<sup>[2,4]</sup>, 从理论上分析, 这些组分中应当包括 $o-P$ .

事实上, 当铁<sup>[2,5,7]</sup>或锰<sup>[8]</sup>存在时, DHM 能与 $o-P$ 结合. 在沼泽中, 磷的络合与 DHM 的含量之间呈明显的正相关关系<sup>[5]</sup>, 若无金属离子,  $o-P$  就难以表现出与有机质相络合的趋向<sup>[9]</sup>. 假如这种结合能在自然水体中迅速发生,  $o-P$  的直接可用性无疑将大为减弱. Stewart 和 Wetzel 试图用同位素(<sup>32</sup>P)示踪技术对天然 DHM 与 $o-P$  的关系作定量描述, 结果却根本未见二者的结合. 他们将这种实验结果与理论预期的悖离归咎于水中的钙质, 因为硬水中富含的碳酸盐亦能与磷作用<sup>[10]</sup>. 天然水体中 DHM 与 $o-P$  结合的直接证据由 De Haan 等给出. 他们所采用的是同时标记铁和磷的双重同位素(double isotopic labeling)技术. 在 DHM 存在的条

• 国家自然科学基金(39170165, 39670145)资助项目.

收稿日期: 1999-10-20; 收到修改稿日期: 2000-02-27. 周易勇, 男, 1956年生, 副研究员.

件下,加入芬兰湖泊表层水样中的受标记的铁和磷迅速结合,若无 DHM 的参与,上述过程则不能发生.打破同位素与 DHM 浓度之间的平衡,受标记的 o-P 便得以释放<sup>[3,11]</sup>.

紫外光诱导腐殖质-铁-磷络合物中 o-P 释放的现象在许多湖泊与河流中均可观察到<sup>[2,6,11-16]</sup>.1979 年,Francko 和 Heath 利用离子交换和凝胶过滤技术对美国沼泽(Crazy Eddic Bog)中的磷化合物作了分离,某种与高分子量的 DHM 具有相同层析特征的含磷物质不能被磷酸酶分解,亦不与经典的 o-P 试剂发生反应.而当它受到紫外光辐射之后,部分磷便转化为 o-P.这种对紫外光敏感的磷化合物(UVSP)在该湖溶解总磷中约占一半至三分之二.此外,用紫外灯照射过滤湖水亦可产生类似效应,在 3h 之内,水中的 DHM 逐渐减少,而 o-P 不断增加,值得注意的是,紫外灯的辐射强度极低(比夏日阴天到达湖面的光强约低一个数量级<sup>[2]</sup>).Francko 对美国四个营养状态显著不同的沼泽中的 UVSP 含量作了系统考察.凡可检出 UVSP 的地方,o-P 的释放量均少<sup>[13]</sup>.尽管如此,由于其实验对象并非仅限于 DHM 和铁含量较高的水体,有关的结果可以说明释放过程所具有的广泛和普遍性.另一方面,Heath 指出,紫外辐射前后湖水中 DHM-P 的浓度并无明显变化<sup>[13]</sup>.Jones 等将受标记的 o-P 加入芬兰湖水,前者即被两个分子量较大的组分所吸附,处于这种状态的 o-P 已不具备原有的与经典试剂的反应特性,它在太阳光的作用下亦可解离,但其量甚微.他们认为阻隔在阳光与水面之间的平板玻璃以及湖水中加入的灭菌剂(叠氮化物)可能有碍于 o-P 的释放<sup>[16]</sup>.

关于紫外光诱导 o-P 释放的机制已有多种说明.其一,这一过程与磷酸酯类物质参与的取代反应有关<sup>[1,11]</sup>.其二,紫外光能破坏 DHM 中酚类基团的结构,减弱铁对 o-P 的亲合力,从而促其解离<sup>[17]</sup>;其三,铁-磷-腐殖质络合物中的铁能从 DHM 或其它来源获取电子,在紫外光的作用下发生还原反应,与铁相结合的 o-P 亦随之而释放.1982 年,Francko 和 Heath 发现紫外光能将湖水中的三价铁还原为二价铁,从而减弱了络合物对 o-P 的吸附力.光还原与磷释放的过程是可逆的.受辐照的样品转入黑暗之后,o-P 复归络合物中,二价铁再度被氧化,完成这种转化的时间约为 1h.湖泊中 DHM 和 UVSP 含量昼高夜低的现象,亦可由这种可逆性而得以解释<sup>[5]</sup>.Cotner 等利用凝胶色谱技术分析了受标记的湖水中磷化合物的动态.水样中加入  $Fe^{3+}$  并作紫外辐射之后,具有 o-P 之层析特征的磷的释放量明显增加.然而,还原的速度远远高于相应逆的氧化速度,其后果是二价铁的大量积累.他们还指出,六月湖中叶绿素的含量较高,繁盛期藻类的集中摄取将显著降低水中铁的含量,从而影响 DHM-UVSP 的释放,故后者将随季节波动<sup>[4,18]</sup>.

周易勇发现,东湖碱性磷酸酶的  $K_m$  值(米氏常数)与 UVSP 之间呈明显的正相关关系( $P < 0.01, n = 12, r = 0.7510$ ),若取  $K_m$  值对 UVSP 与可酶解磷的比值作图,则相关系数更大( $P < 0.01, n = 10, r = 0.8411$ ).这种关系在酶动力学上的含义是,UVSP 为碱性磷酸酶的竞争性抑制剂.为了进一步证实这一推论,在主要包含 UVSP 的组分与对照的样品中加入碱性磷酸酶试剂(Sigma).统计分析表明,UVSP 的介入明显增大了酶的  $K_m$  值(从 27.55 增至 282.61,  $P < 0.01$ ).由此可见,在连续模型中,除了铁和腐殖质等间接因素之外,磷的非生物转化过程中的关键组分(UVSP)能直接调节相应的生物转化过程,其生态学意义是,在 UVSP 存在时,浮游生物将充分利用太阳能,以节省酶解反应所耗用的生物能量<sup>[19]</sup>.

然而,最近的研究表明,紫外光并非是导致 UVSP 从 DHM-P 复合体中释放的直接因素<sup>[20]</sup>.湖水中 o-P 浓度的增加,并非是紫外光降解 DHM-P 复合体的直接结果,而是受一种

包含磷酸酶在内的更为复杂的机制所支配,其有效性可能为湖水中能可逆地络合磷酸酶的腐殖质所调节<sup>[20]</sup>。腐殖质络合磷酸酶使其活性在腐殖质-磷酸酶复合体中暂受非竞争性的抑制,这一复合体可随湖水的运动而转移到其它湖区,若受到紫外光的照射,则可解离出具有活性的磷酸酶,并参与到磷的再循环过程中去<sup>[9,21]</sup>。

综上所述,UVSP是淡水生态系统中一种潜在的磷营养源,它不仅作为外能量的关键中介,而且还与铁、腐殖质和酶等相互作用,从而构成错综复杂的生态系统中不容忽视的链环与调节因素,且能产生重要的生态效应,对UVSP的深入研究将有助于全面揭示淡水生态系统的结构与功能。

### 参 考 文 献

- 1 Wetzel R G. *Limnology*. 2nd Edition. Philadelphia; Saunders College Publishing, 1983. 858
- 2 Francko D A, Heath R T. Functionally distinct classes of complex phosphorus compounds in lake water. *Limnol & Oceanogr.* 1979, **24**:463-473
- 3 Gjessing F T. Influence of ultraviolet radiation in aquatic humus. *Vatten* 1970, **2**:144-145
- 4 Il'in N P, Orlov D S. Photochemical destruction of humic acids. *Soviet Soil Sci.* 1973, **13**:75-83
- 5 Francko D A, Heath R T. UV-sensitive complex phosphorus: Association with dissolved humic materials and iron in a bog lake. *Limnol & Oceanogr.* 1982, **27**:564-569
- 6 Stevens R J, Stewart B M. Concentration, fractionation and characterization of soluble organic phosphorus in river water entering Lough Neagh. *Wat Res.* 1982, **16**:1505-1519
- 7 De Haan H, de Boer T. Geochemical aspects of aqueous iron, phosphorus and dissolved organic carbon in the humic lake Tjeukemeer, The Netherlands. *Freshwat Biol.* 1986, **16**:661-672
- 8 Steinberg C, Baltus G F. Influence of metal compounds on fulvic acid/molybdenum blue reactive phosphate associations. *Arch Hydrobiol.* 1984, **100**:61-71
- 9 Koenings J P, Hooper F F. The influence of colloidal organic matter on iron and iron-phosphorus cycling in an acid bog lake. *Limnol & Oceanogr* 1976, **21**:684-696
- 10 Stewart A J, Wetzel R G. Influence of dissolved humic materials on carbon assimilation and alkaline phosphatase in natural algal-bacterial assemblages. *Freshwater Biol.* 1982, **12**:369-380
- 11 De Haan H, Jones R I, Salonen K. Abiotic transformations of iron and phosphate in humic lake water, revealed by double isotopic labelling and gel filtration. *Limnol & Oceanogr.* 1990, **35**:491-497
- 12 Francko D A, Heath R T. Abiotic uptake and photodependent release of phosphate from high-molecular-weight humic-iron complexes in bog lake. In: Christman R F, *et al.*, eds. Aquatic and Terrestrial humic materials. Ann Arbor Sci, 1983. 467-480
- 13 Heath R T. Dissolved organic phosphorus compounds; Do they satisfy planktonic phosphate demand in the summer? *Can J Fish Aquat Sci.* 1986, **43**:343-350
- 14 Francko D A. Epilimnetic phosphorus cycling; Influence of humic materials and iron on coexisting major mechanisms. *Can J Fish Aquat Sci.* 1986, **43**:302-310
- 15 Bradford M E, Peters R H. The relationship between chemically analyzed phosphorus fractions and bioavailable phosphorus. *Limnol & Oceanogr.* 1987, **32**:1124-1137
- 16 Jones R I, Salonen K, De Haan H. Phosphorus transformations in the epilimnion of humic lakes; abiotic interactions between dissolved humic materials and phosphate. *Freshwat Biol.* 1988, **19**:357-369
- 17 Steinberg C, Munster U. Geochemistry and ecological role of humic substance in lake water. In: Aiken G R, McKnight K R, Wershaw R L, *et al.*, eds. Humic substances in soil, sediment and water: geochemistry, isolation and characterization. New York. Wiley, 1985. 104-145

- 18 Cotner J B Jr, Heath R T. Iron redox effects on photosensitive phosphorus release from dissolved humic materials. *Limnol Oceanogr*, 1990, **35**:1175—1181
- 19 Zhou Yiyong. UV-sensitive P compounds: Release mechanism, seasonal fluctuation and inhibitory effects on alkaline phosphatase activity in a shallow Chinese freshwater lake (Donghu Lake). *Hydrobiologia*, 1996, **335**:55—62
- 20 Wetzel R G. Extracellular enzymatic interactions: Storage, redistribution, and interspecific communication. In: Chrost R J, ed. *Microbial Enzymes in Aquatic Environments*. Berlin: Springer-Verlag, 1991. 6—28
- 21 Boavida M J, Wetzel R G. Inhibition of phosphatase activity by dissolved humic substances and hydrolytic reactivation by natural ultraviolet light. *Freshwat Biol*, 1998, **40**:285—293

## A Brief Review on UV-sensitive Compounds in Freshwater Ecosystems

ZHOU Yiyong    FU Yongqing    LI Jianqiu

*(Institute of Hydrobiology, the Chinese Academy of Sciences, Wuhan 430072, China)*

### Abstract

In freshwater ecosystems, some kinds of widely distributed UV-sensitive P compounds (UVSP) can release orthophosphate when irradiated by UV or sunlight. The formation and release mechanisms of UVSP, their ecological implications coupled with the regulation of release by iron, humic matter as well as enzymes were briefly reviewed in this paper.

**Key Words** UV-sensitive P compounds, freshwater ecosystems, P cycling