

# 九龙江口水体碱性磷酸酶活性及其对磷循环的影响

李明<sup>1,2</sup>, 陈露<sup>1,2</sup>, 欧光南<sup>1</sup>, 黄水英<sup>3,4</sup>, 何碧烟<sup>2</sup>

(1. 集美大学海洋食品与生物工程学院, 福建 厦门 361021; 2. 集美大学港口与海岸工程学院, 福建 厦门 361021;  
3. 福建省海陆界面生态环境重点实验室, 福建 厦门 361102; 4. 厦门大学环境与生态学院, 福建 厦门 361102)

[摘要] 为揭示富含磷酸盐( $\text{PO}_4^{3-}$ )的河口碱性磷酸酶(alkaline phosphatase, AP)与磷循环的关系, 测定了九龙江口水体中溶解态碱性磷酸酶活性(dissolved alkaline phosphatase activity, DAPA)、颗粒态碱性磷酸酶活性(particulate alkaline phosphatase activity, PAPA)和总碱性磷酸酶活性(total alkaline phosphatase activity, TAPA), 分析了各碱性磷酸酶活性的时空分布特征及其与环境因子、磷营养水平的相关性。结果表明, 九龙江口TAPA空间差异显著, 河口上游显著高于河口下游, 表层略高于底层; TAPA季节变化较为明显, 秋季TAPA介于 $85.5 \sim 876.5 \text{ nmol}/(\text{L} \cdot \text{h})$ , 冬季介于 $7.5 \sim 639.8 \text{ nmol}/(\text{L} \cdot \text{h})$ ; 秋季AP主要以颗粒态存在, PAPA对TAPA的平均贡献率为 $(84.9 \pm 9.5)\%$ , 而冬季PAPA和DAPA对TAPA的贡献率分别为 $(54.1 \pm 26.4)\%$ 和 $(45.9 \pm 26.4)\%$ , 差别不大。统计分析表明, DAPA与溶解态有机磷(dissolved organic phosphorus, DOP)浓度呈现极显著的正相关, 与盐度呈现极显著的负相关, 说明溶解态AP主要由DOP诱导而产生, 并受河-海水混合影响; PAPA与悬浮颗粒物(suspended particulate matter, SPM)浓度呈现极显著正相关, 与叶绿素a(Chl-a)相关不显著, 说明附着在颗粒物上的细菌可能是颗粒态AP的主要来源。上述结果说明, 有机磷的微生物矿化作用可能是富磷河口溶解态无机磷(dissolved inorganic phosphorus, DIP)的重要来源。

[关键词] 碱性磷酸酶; 溶解态无机磷; 溶解态有机磷; 磷循环; 九龙江口

[中图分类号] X 171; X 145

## Alkaline Phosphatase Activity and Its Role in Phosphorus Cycle in the Jiulong River Estuary

LI Ming<sup>1,2</sup>, CHEN Lu<sup>1,2</sup>, OU Guangnan<sup>1</sup>, HUANG Shuiying<sup>3,4</sup>, HE Biyan<sup>2</sup>

(1. College of Ocean Food and Biological Engineering, Jimei University, Xiamen 361021, China;

2. College of Harbour and Coastal Engineering, Jimei University, Xiamen 361021, China;

3. Fujian Provincial Key Laboratory for Coastal Ecology and Environmental Studies, Xiamen 361102, China;

4. College of Environment and Ecology, Xiamen University, Xiamen 361102, China)

**Abstract:** In order to reveal the role of alkaline phosphatase in the  $\text{PO}_4^{3-}$  rich estuaries, the activities of dissolved alkaline phosphatase activity(DAPA), particulate alkaline phosphatase activity (PAPA) and total alkaline phosphatase activity (TAPA) in the Jiulong River Estuary were measured. The spatial and temporal distribution of alkaline phosphatase activity and its correlation with environmental factors and phosphorus nutrition level were studied. The results showed that the TAPA in the upstream of the estuary was significantly higher than that

[收稿日期] 2021-01-06

[基金项目] 国家自然科学基金项目(41576085); 福建省自然科学基金项目(2019J01699)

[作者简介] 李明(1995—), 男, 硕士生, 从事海洋生态研究。通信作者: 何碧烟(1966—), 女, 教授, 从事河口有机碳生物地球化学研究。E-mail: byhe@jmu.edu.cn

in the downstream, and it was slightly higher in the surface layer than in the bottom layer. The range of TAPA in autumn was 85.5-876.5 nmol/(L·h), which was higher than that in winter (7.5-639.8 nmol/(L·h)). In autumn, alkaline phosphatase mainly existed in particulate, and the average contribution of PAPA to TAPA was  $(84.9 \pm 9.5)\%$ . In winter, the contributions of PAPA and DAPA to TAPA were  $(54.1 \pm 26.4)\%$  and  $(45.9 \pm 26.4)\%$ , respectively. Statistical analysis showed that DAPA was significantly positively correlated with dissolved organic phosphorus (DOP) and negatively correlated with salinity. Therefore, it could be speculated that dissolved AP was mainly induced by DOP and controlled by the mixing of river and sea water. PAPA was highly positively correlated with total suspended particulate matter (SPM), indicating that particle-attached bacteria might be the main sources of particulate AP. These results suggested that the microbial mineralization of organic phosphorus in the Jiulong River Estuary may be an important source of dissolved inorganic phosphorus (DIP) besides physicochemical processes.

**Keywords:** alkaline phosphatase; dissolved inorganic phosphorus; dissolved organic phosphorus; phosphorus cycle; Jiulong River Estuary

## 0 引言

自然水体中的磷循环深受研究者关注,因为磷是所有生物进行能量传输和生长所必需的营养元素,但是磷营养的过剩也会导致水体富营养化,破坏生态系统平衡。水体中磷的存在形态包括颗粒态总磷(particulate total phosphorus, PTP)和溶解态总磷(dissolved total phosphorus, DTP)。PTP主要来源于外源输入<sup>[1]</sup>,DTP主要来源于外源输入和内源释放,可细分为DOP和DIP。长期以来,对河口、近岸水体磷循环的研究主要集中在磷的源-汇平衡<sup>[2]</sup>以及物理化学过程对不同形态的磷之间分布的影响,包括颗粒物对磷酸盐的吸附-解吸<sup>[3]</sup>、金属氢氧化物还原过程中磷酸盐的释放<sup>[4]</sup>以及沉积物-水界面磷酸盐的扩散和通量等<sup>[5-6]</sup>。相对而言,对DOP的生物有效性及其在河口、近岸系统中的循环研究仍然较少<sup>[7]</sup>。

水体中的AP以外向酶和胞外酶2种形式存在于水环境中。外向酶是一种和细胞膜结合的酶,其活性中心位于细胞的外表面,指向细胞外空间,在细胞外水解底物,常以颗粒态存在;胞外酶则是被释放到周围环境中的酶<sup>[8]</sup>,多以溶解态存在。AP是水生微生物合成的一类分解代谢酶,其合成受底物或最终产物调控<sup>[9]</sup>。当水体磷营养缺乏时,藻类、细菌等经诱导作用分泌出更多的AP,水解有机磷释放 $\text{PO}_4^{3-}$ ,补给营养,供其生长繁殖<sup>[10]</sup>。因此,碱性磷酸酶活性(alkaline phosphatase activity, APA)常被作为衡量水体中浮游植物磷限制的指标<sup>[11-12]</sup>。研究表明,当水体中 $\text{PO}_4^{3-}$ 浓度低于 $0.05 \mu\text{mol/L}$ 时,水生生物将会诱导AP的合成,使水体中APA显著升高<sup>[13]</sup>。而当 $\text{PO}_4^{3-}$ 浓度高于 $0.2 \mu\text{mol/L}$ 时,APA则显著降低<sup>[14-15]</sup>。由于多数河口中 $\text{PO}_4^{3-}$ 浓度均在 $0.3 \mu\text{mol/L}$ 以上<sup>[16]</sup>,因此,河口的AP活性及其在DOP转化成DIP的作用很少受到研究者的关注,这可能会导致富磷河口微生物对有机磷的矿化作用长期被低估<sup>[9]</sup>。

九龙江口位于台湾海峡西侧,属于东西走向的沉溺河口,是一个典型的亚热带河口系统。近些年来,人类活动极大改变了九龙江磷的来源、循环和输出<sup>[17]</sup>,使九龙江口磷营养盐浓度增加2~3倍<sup>[18]</sup>。目前,对九龙江口各种形态磷的分布特征和输入通量已有许多报道<sup>[19-22]</sup>,但对APA的研究仅限于九龙江口临近DIP浓度较低的海域<sup>[23-24]</sup>,对DIP浓度较高的九龙江口水体APA的研究尚未见报道,对高DIP河口AP在磷循环中的作用尚不清楚。因此,本文以富含 $\text{PO}_4^{3-}$ 的九龙江口作为研究区域,选择在营养盐和溶解性有机碳(dissolved organic carbon, DOC)浓度较高的枯水期(秋季和冬季)测定水体中的DAPA、PAPA和TAPA,分析水体APA的空间分布特征和季节变化规律,探讨APA与DOP、DIP之间的关系,评估了有机磷的微生物矿化作用对河口DIP再生的重要程度。

## 1 材料与方法

### 1.1 样品采集

搭乘厦门大学科考船“海洋 2 号”，分别于 2018 年 11 月（秋季）和 2019 年 2 月（冬季）对九龙江口水域进行了 2 个航次的调查，沿着盐度梯度设置 10 个站位（见图 1）采集水样，选择代表性站位 A5、A6、A7、A8 采集表层（距水面 0.5 m）和底层（距水底 0.5 m）水样，其余站位只采集表层水样。水样使用 5 L Niskin 采水器采集，装于塑料采样瓶中（瓶子经稀盐酸浸泡过夜，然后用超纯水淋洗到中性，之后于 50 ℃ 烘干），置于 4 ℃ 冷藏，运回实验室后马上进行后续处理。温度（ $T$ ）通过 SBE-917 自容式 CTD 在原位测定，盐度（ $S$ ）采用便携式多参数水质分析仪（WTW Multi 340i/SET）现场测定。用于溶解态 APA 测定的水样经 0.45  $\mu\text{m}$  醋酸纤维素滤膜过滤后冷藏，一周内完成分析。DOP 和 DIP 测定所用的水样经 0.45  $\mu\text{m}$  醋酸纤维素滤膜过滤后，滤液在 -20 ℃ 冷冻保存，一个月内完成测定。

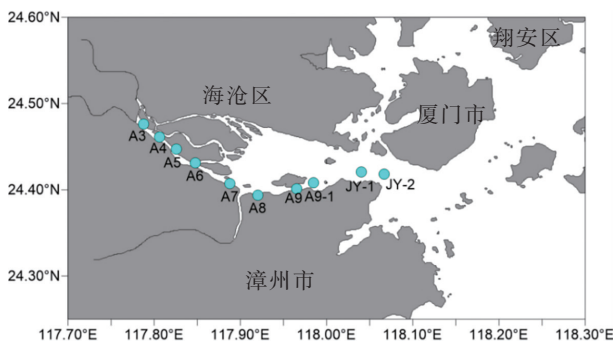


图 1 九龙江口采样站位图

Fig.1 Sampling stations in the Jiulong River Estuary

### 1.2 样品测定

#### 1.2.1 DAPA、PAPA 和 TAPA 的测定

TAPA 采用 Kwon 等<sup>[25]</sup>的分光光度法进行测定，过程如下：取 20 mL 未经过滤的海水，加入 1 mL 1 mol/L Tris-HCl 缓冲溶液和 0.5 mL 10 mmol/L 磷酸苯二钠溶液，置于 37 ℃ 水浴反应 6 h。再加入 1 mL 质量分数为 0.3% 安替吡啉溶液和 1 mL 质量分数为 0.5% 铁氰化钾溶液，继续反应 15 min，定容至 25 mL，离心分离，上清液在 510 nm 处测定从磷酸苯二钠水解释放的苯酚含量，以单位时间单位体积内苯酚的产量作为评定 APA 的指标，从而计算得出酶的活性。DAPA 用经过 0.45  $\mu\text{m}$  的滤膜过滤的滤液，采用同样的方法进行测定。PAPA 通过 TAPA 减去 DAPA 求得。

#### 1.2.2 DTP 和 DIP 的测定

1) DTP 的测定 采用过硫酸钾加热消解，把有机磷转化为正磷酸盐，所生成的磷酸盐浓度采用钼酸铵分光光度法测定<sup>[26]</sup>。基本步骤如下：水样经 0.45  $\mu\text{m}$  滤膜过滤后，取 25 mL 滤液加入 350  $\mu\text{L}$  50 g/L 的过硫酸钾溶液，在 95 ℃ 水浴锅中恒温消解 3 h，取出水样冷却至室温，再依次加入 0.5 mL 100 g/L 的抗坏血酸溶液和 0.5 mL 钼酸铵混合液，振荡均匀，测得的是 DTP。

2) DIP 的测定 取 25 mL 滤液，未经消解直接测定，测得的是 DIP。

DOP 由 DTP 减去 DIP 得出。每一个样品重复 3 次，取平均值。

### 1.3 数据处理

采用 SPSS 17.0 软件中斯皮尔曼相关系数分析 APA 与各环境参数之间的相关性。使用 Excel 2007 中的单因素方差分析法比较秋季和冬季各组参数测定值之间的差异，采用  $F$  检验的方法判断两者的差异性程度。

## 2 结果

### 2.1 水环境参数的变化

航次调查期间九龙江口水环境参数见表 1。根据九龙江多年平均径流量数据<sup>[27]</sup>，11 月和 2 月的月平均径流量分别为 176.8  $\text{m}^3/\text{s}$  和 183.6  $\text{m}^3/\text{s}$ ，二者相差不大，同处枯水期。2018 年 11 月（秋季）和 2019 年 2 月（冬季）航次调查期间，九龙江口水体的盐度变化范围分别为 0 ~ 30.2 和 0.1 ~ 27.0。河口上游，2 个季节的盐度差别不大；河口下游，秋季盐度高于冬季，2 个季节的盐度差异主

要是受潮汐影响。秋季和冬季的水温变化范围分别为 20.5 ~ 21.8 ℃ 和 16.9 ~ 18.8 ℃, 秋季温度明显高于冬季。秋季和冬季的 Chl-a 质量浓度变化范围分别为 1.5 ~ 11.5 mg/m<sup>3</sup> 和 2.4 ~ 6.7 mg/m<sup>3</sup>, 除了 A5 站底层 Chl-a 浓度秋季明显高于冬季外, 其余站位 2 个季节差别不显著。秋季和冬季的 SPM 变化范围分别为 21.7 ~ 636.7 mg/L 和 17.4 ~ 68.7 mg/L, 秋季显著高于冬季, 这可能是因为秋季采样期间是大潮, 强烈的潮汐作用导致沉积物再悬浮, 使得秋季 SPM 显著高于冬季。

表 1 航次调查期间九龙江口水体温度、盐度、SPM、Chl-a、细菌丰度和径流量的变化范围  
Tab. 1 Range of temperature, salinity, SPM, Chl-a, bacterial abundance and river discharges in the Jiulong River Estuary during the cruises

时间 Time	T/℃	S	$\rho$ (SPM) /(mg · L <sup>-1</sup> )	$\rho$ (Chl-a) /(mg · m <sup>-3</sup> )	细菌丰度 Bacterial abundance <sup>b</sup> /(10 <sup>6</sup> cells · mL <sup>-1</sup> )	径流量 Discharge <sup>a</sup> /(m <sup>3</sup> · s <sup>-1</sup> )
2018 - 11	20.5 ~ 21.8	0 ~ 30.2	21.7 ~ 636.7	1.5 ~ 11.3	10.1 ~ 45.9	176.8
2019 - 02	16.9 ~ 18.8	0.1 ~ 27.0	17.4 ~ 68.7	2.4 ~ 6.7	7.5 ~ 17.1	183.6

a 表示径流量为浦南水文站和郑店水文站多年月平均径流量之和, 引自文献 [27]; b 表示细菌丰度为 2014 年秋季和冬季相同区域的数据, 引自文献 [28]

a indicated that river discharge was the sum of the average monthly discharge of Punan and Zhengdian hydrological station, which is cited from literature [27]; b indicated that the data of bacterial abundance in the same area in autumn and winter 2014 were cited from literature [28]

2.2 磷浓度的时空分布

九龙江口表层水体 DTP、DIP 和 DOP 浓度变化如图 2 所示。由图 2 可见: 秋季 DTP 的浓度范围介于 1.34 ~ 3.21 μmol/L, 平均值为 (2.16 ± 0.57) μmol/L, 其浓度沿河口下游方向先升高, 在 A4 站浓度达到峰值, 之后浓度逐渐下降, 到河口下游的 JY2 站浓度降至最低值; 冬季 DTP 的浓度范围介于 1.17 ~ 4.01 μmol/L, 平均值为 (2.61 ± 0.96) μmol/L, 略高于秋季, 但 DTP 浓度的分布特征与秋季基本一致。九龙江口秋季和冬季 DTP 的主要成分都是 DIP, 秋季 DIP 平均占 DTP 的 (89.6 ± 2.7)%, 冬季占 (77.3 ± 7.3)%, 远远高于 DOP 的含量 (秋季为 (10.4 ± 2.6)%, 冬季为 (22.7 ± 7.3)%)。DIP 的浓度范围秋季在 1.19 ~ 3.04 μmol/L, 冬季在 1.12 ~ 2.95 μmol/L, 明显高于陈水土等<sup>[19]</sup>在该区域的测定值, 但与颜秀利等<sup>[18]</sup>报道的数值相近, 说明九龙江口 DIP 的浓度比 30 年前有显著的升高。DOP 的浓度比 DIP 低得多, 其浓度范围秋季为 0.15 ~ 0.30 μmol/L, 冬季为 0.05 ~ 1.06 μmol/L, 与 30 年前的测定值相比变化不明显<sup>[19]</sup>。

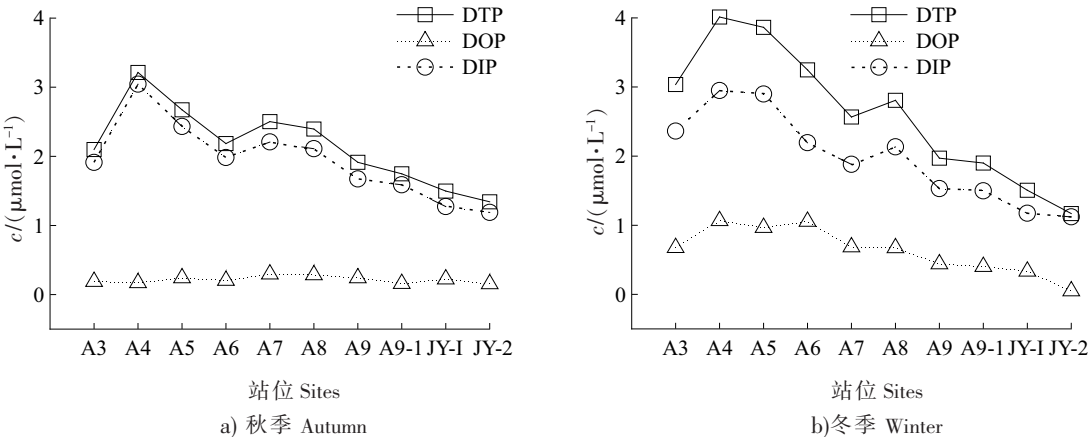


图 2 九龙江口秋季和冬季 DTP、DIP 和 DOP 的空间分布和季节变化  
Fig.2 Spatiotemporal distribution and seasonal variation of DTP,DIP and DOP in the Jiulong River Estuary in autumn and winter



2.3 APA 的时空分布

九龙江口表层水体 TAPA 的空间变化显著 (见图 3), 整体上呈现河口上游高、下游低的变化趋势。秋季 TAPA 在  $85.5 \sim 755.4 \text{ nmol}/(\text{L} \cdot \text{h})$ , 最高值出现在河口上游的 A5 站, 最低值出现在河口中游的 A9 站, 在河口下游的 JY1 站有所升高。冬季 TAPA 在  $7.5 \sim 639.8 \text{ nmol}/(\text{L} \cdot \text{h})$ , 其分布模式与秋季基本相似, 最高值也出现在 A5 站, 最低值出现在河口下游的 JY2 站。从垂直分布 (见图 4) 来看, 秋季除了 A6 站底层 TAPA ( $876.5 \text{ nmol}/(\text{L} \cdot \text{h})$ ) 明显高于表层 ( $261.3 \text{ nmol}/(\text{L} \cdot \text{h})$ ) 外, 其余站位相差无明显; 冬季 4 个站位表层 TAPA 均略高于底层, 但总体上差异不显著 ( $P > 0.05$ )。从季节变化看, 秋季 TAPA 平均值为  $(339 \pm 242) \text{ nmol}/(\text{L} \cdot \text{h})$ , 冬季平均值为  $(259 \pm 194) \text{ nmol}/(\text{L} \cdot \text{h})$ , 秋季整体高于冬季, 但差异不显著 ( $P > 0.05$ )。

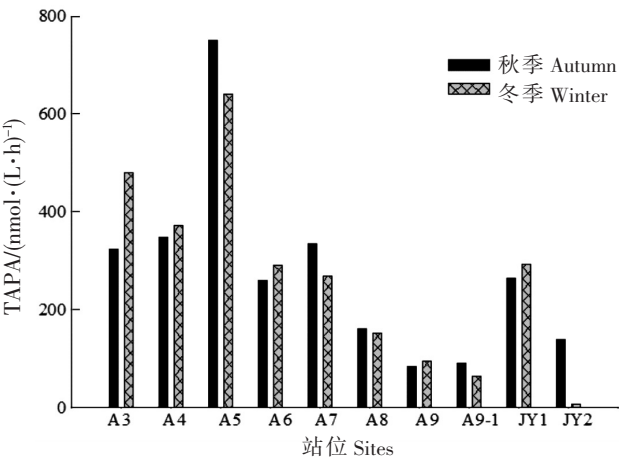


图 3 九龙江口表层水体的 TAPA 时空分布  
Fig.3 Spatiotemporal distribution of the TAPA in the surface water of Jiulong River Estuary

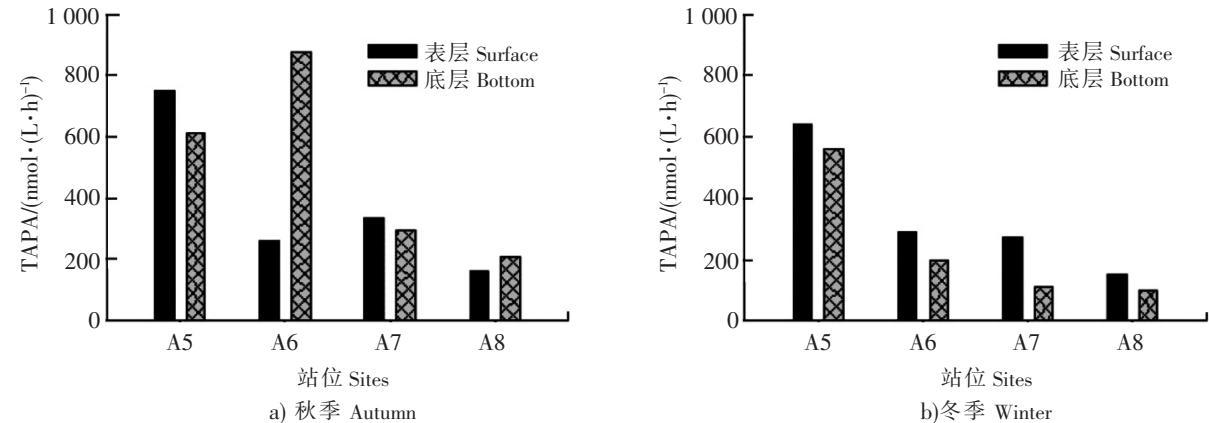


图 4 九龙江口表层和底层水体 TAPA 对比  
Fig.4 Comparison of TAPA in surface and bottom water of the Jiulong River Estuary

为了解 AP 的来源, 分别测定了颗粒态 ( $>0.45 \mu\text{m}$ ) 和溶解态 ( $<0.45 \mu\text{m}$ ) APA, 结果见图 5。由

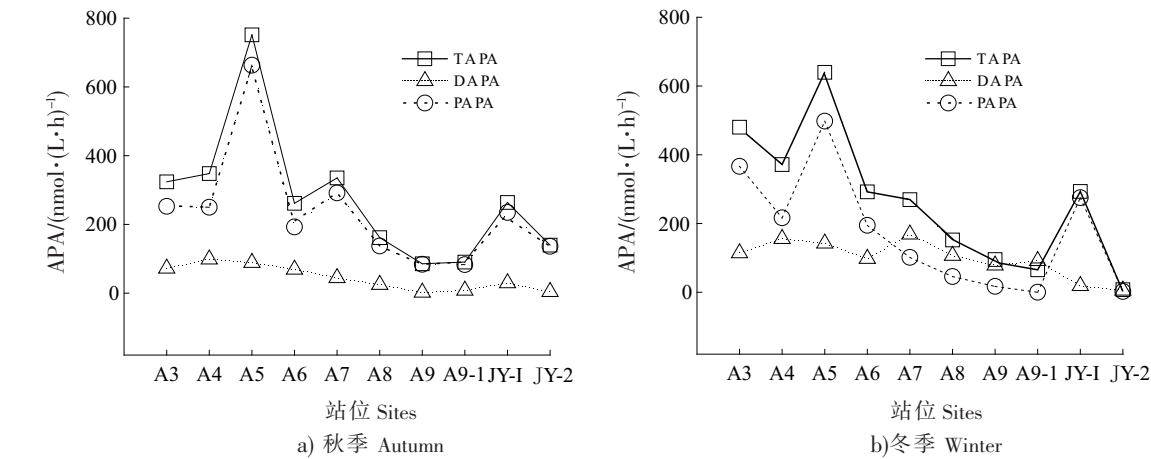


图 5 九龙江口表层水体秋季和冬季 DAPA、PAPA、TAPA 的分布

Fig.5 Distribution of DAPA,PAPA and TAPA in the surface water of the Jiulong River Estuary in autumn and winter

图5可见, 秋季九龙江口水体中AP主要以颗粒态存在, PAPA对TAPA的贡献率最小值为70.1%, 最大值达到97.3%, 平均为 $(84.9 \pm 9.5)\%$ 。冬季情况比较特殊, 在河口的上游以PAPA为主, 而在河口中下游则以DAPA为主, 冬季整个河口PAPA的平均贡献率为 $(54.1 \pm 26.4)\%$ , DAPA的平均贡献率为 $(45.9 \pm 26.4)\%$ 。秋季PAPA对TAPA的贡献明显高于冬季, 可能主要是因为秋季九龙江口悬浮颗粒物SPM的浓度显著高于冬季, 且细菌丰度也显著高于冬季(见表1), 使得附着在颗粒物上的细菌对TAPA的贡献明显高于冬季。

2.4 APA与环境因子的相关性

DAPA、PAPA与各环境因子间的斯皮尔曼相关性结果见表2。由表2可见, DAPA与DOP、DIP呈极显著正相关, 与盐度呈极显著负相关, 与Chl-a正相关但不显著, 与SPM不相关; PAPA与DIP、SPM呈显著正相关, 与盐度呈极显著负相关, 与Chl-a正相关但不显著, 与DOP不相关。综上分析, DAPA和PAPA都与DIP呈极显著正相关, 可见DIP浓度升高并没有抑制AP的合成。相反, 由于DIP浓度升高刺激藻类和细菌的生长繁殖, 反而导致合成更多的AP。由此可见, 环境因子对DAPA、PAPA的影响不尽相同。如前所述, 由细菌和藻类分泌的碱性磷酸酶有2种形式: 一种是外向酶, 它是一种与细胞膜结合的酶, 即与酶的生产者保持紧密联系<sup>[9]</sup>, 常以颗粒态存在; 另一种是释放到周围环境中胞外酶, 它主要以溶解态存在。可见, PAPA主要反映的是外向酶的活性(虽然颗粒物的表面也可能吸附溶解态的酶), 因此与颗粒物SPM关系紧密。

表2 九龙江口PAPA、DAPA与环境参数的斯皮尔曼相关性  
Tab.2 Spearman correlation coefficient of PAPA and DAPA with environmental parameters in the Jiulong River Estuary

指标 Index	Chl-a	DOP	DIP	DAPA	PAPA	SPM	S
Chl-a	1.000	-0.056	0.299	0.380	0.284	0.340	-0.669**
DOP		1.000	0.433*	0.706**	0.070	-0.360	-0.186*
DIP			1.000	0.656**	0.406*	0.345	-0.662**
DAPA				1.000	0.201	-0.180	-0.659**
PAPA					1.000	0.507**	-0.597**
SPM						1.000	-0.403*
S							1.000

说明: 进行相关性分析的样品数  $n = 26$ , 包括秋季和冬季表层和底层的全部样品。统计的显著性: \*  $P < 0.05$ , \*\*  $P < 0.01$ 。

Notes:  $n = 26$  samples were used for correlation analysis, including both surface and bottom water samples in autumn and winter. Statistical significance: \*  $P < 0.05$ , \*\*  $P < 0.01$ .

3 讨论

3.1 九龙江口AP的来源

AP通常被认为是无机磷缺乏时细胞为了利用有机磷而诱导产生的<sup>[10]</sup>, 因此常被作为水体磷缺乏的指示物<sup>[11-12]</sup>。通常认为, DIP缺乏时可以诱导生物产生或分泌胞外酶, 而DIP充足时则会抑制胞外酶的产生或分泌, 即所谓的“诱导-抑制”机制。九龙江口上游DIP的浓度普遍高于 $2.0 \mu\text{mol/L}$ , 远远高于文献报道的诱导产生碱性磷酸酶的DIP阈值, 据此可以推测, 九龙江口APA理应很低。然而, 本研究却在九龙江口上游观测到异常高的APA, 冬季TAPA最大值高达 $639.8 \text{ nmol}/(\text{L} \cdot \text{h})$ , 秋季高达 $876.5 \text{ nmol}/(\text{L} \cdot \text{h})$ , 这显然无法用“诱导-抑制”机制加以解释。此外, 九龙江口APA与磷浓度、环境因子的相关性分析(见表2)表明, DAPA与DOP、DIP呈现极显著正相关( $r = 0.706, P < 0.01; r = 0.656, P < 0.01$ ), 与盐度呈现极显著的负相关( $r = -0.659, P < 0.01$ ), 说明溶解态碱性磷酸酶主要受DOP诱导而产生, 并受河-海水混合影响。PAPA与DIP成显著正相关( $r = 0.406, P < 0.05$ ), 与DOP没有相关性。这个结果也与磷限制水体的研究结果相反<sup>[29]</sup>, 但与欧洲一些富磷河口

的研究结果相似,如:Labry 等<sup>[9]</sup>在欧洲埃隆河口 (Elorn estuary) 观测到水体 DAPA 与 DOP、DIP 呈显著和极显著的正相关, PAPA 与 DIP 呈极显著正相关, 与 DOP 不相关; Nausch<sup>[13]</sup>在波罗的海南部波美拉尼亚湾 (Pomeranian Bight) 研究发现, 当  $\text{PO}_4^{3-}$  浓度超过  $0.2 \mu\text{mol/L}$  时, APA 与  $\text{PO}_4^{3-}$  浓度无关。可见, 在富营养水平的河口和海湾, DIP 不是影响 AP 分泌的主要因素。

Bogé 等<sup>[30]</sup>在研究水体中的磷对 AP 分泌的调控作用中指出, 仅凭 DIP 的浓度高低来判断抑制或促进 AP 分泌过于笼统, 还应考虑水体中 DOP 浓度的影响。越来越多的研究表明<sup>[31-33]</sup>, APA 不仅与磷营养水平有关, 还与有机碳、氮的供给有关, 并受氮磷比值 (N/P) 的控制, 在高 N/P 比值的水体中往往观测到相应高的 APA。此外, 一系列的培养实验也证明, 添加无机氮和有机氮能显著影响细菌 APA 活性和 DOP 的降解<sup>[32]</sup>。九龙江口上游溶解无机氮浓度很高, 枯水期其浓度超过  $300 \mu\text{mol/L}$ , 且 DIN/DIP 比值高达  $100 \sim 150$ <sup>[18]</sup>, 水体处于富营养水平, 磷在富营养化水体中处于快速产生和快速消耗的循环状态, 需要大量的 AP 促进磷循环, 这可能是导致九龙江口上游 DAPA 和 PAPA 异常高的原因。另外, 九龙江口上游水体有机物含量高<sup>[34]</sup>, 为细菌提供了丰富的碳源, 从而促进了细菌分泌更多的 AP 来降解利用有机物。可见, 在富营养水平的河口, 底物 DOP 对 AP 的诱导作用比产物 DIP 的抑制作用可能更为重要。

由九龙江口 APA 与环境因子的相关性分析 (见表 2) 还可以看出, PAPA 与 Chl-a 呈不显著正相关 ( $r=0.284, P>0.05$ ), 与 SPM 呈极显著正相关 ( $r=0.507, P<0.01$ )。说明, 与浮游植物相比, 附着在颗粒物上的微生物可能是 PAPA 更重要的贡献者, 这一推论可以从九龙江口相对较高的细菌丰度得到印证<sup>[28]</sup>。

### 3.2 AP 与磷循环的关系

以前的研究普遍认为, 河口磷的迁移转化主要受控于悬浮/沉降颗粒物的吸附-解析过程, 因此相关的研究也主要集中在矿物颗粒对 DIP 的吸附-解吸作用以及金属氢氧化物还原过程中 DIP 的释放<sup>[2-3, 35]</sup>, 而微生物矿化有机磷对河口 DIP 再生的潜在贡献长期以来都没有受到足够的重视<sup>[9]</sup>。从 DIP 的分布 (见图 2) 可以看出, 在九龙江口上游的 A4 ~ A5 站存在 DIP 的明显添加, 颜秀丽等<sup>[18]</sup>也曾报道九龙江口活性磷 (即本文中的 DIP) 在中低盐度区存在明显的添加, 并利用物质收支模型估算出九龙江口 DIP 的添加量约占河流输入总量的 30%。河口 DIP 的添加可能受多种过程调控。首先, 从河流到河口, 随着水体离子强度不断增大, 吸附在淡水颗粒物上的无机磷在淡水和海水的混合边界不断被解吸出来。文献报道<sup>[3, 36]</sup>, 在吉伦德河口和塞纳河口, 这一过程主要发生在盐度为  $5 \sim 15$  区域。然而, 在九龙江口, SPM 与 DIP 并没有相关性 (见表 2), 这表明颗粒磷的解吸可能不是九龙江口 DIP 添加的主要过程。其次, 由潮汐和河流径流驱动的沉积物的再悬浮也可能刺激颗粒态磷的吸附-解吸过程, 并可能诱导附着在悬浮沉积物上的细菌增强 AP 的合成<sup>[37]</sup>。此外, 九龙江口 DIP 与 DAPA 呈现极显著 ( $P<0.01$ ) 的正相关关系 (见表 2), 说明微生物通过 AP 催化 DOP 矿化, 可能对九龙江口 DIP 的添加有重要贡献。

## 4 结论

1) 九龙江口 TAPA 的空间分布特征表现为河口上游淡水端高, 河口下游海水端低, 表层水体略高于底层水体。TAPA 季节变化规律表现为秋季高于冬季。

2) 秋季 AP 主要以颗粒态存在, PAPA 对 TAPA 的贡献占绝对优势, 冬季溶解态 AP 和颗粒态 AP 共存, PAPA 和 DAPA 对 TAPA 的贡献率相当。

3) 溶解态 AP 主要受 DOP 诱导而产生, 并受河-海水混合影响, 颗粒态 AP 除了来自浮游植物外, 附着在颗粒物上的细菌可能是更重要的来源。

4) 在 DIP 浓度显著高于通常认为抑制 AP 合成阈值的九龙江口, AP 的活性仍可以达到相当高的水平。可以推测, 在富营养水平的河口, 底物 DOP 对 AP 的诱导作用比产物 DIP 的抑制作用可能更为

重要,预示着有机磷的微生物矿化作用可能是河口 DIP 的重要来源。

### 致谢

感谢国家自然科学基金(41576085)、福建省自然科学基金(2019J01699)对本研究的支持。感谢福建省海陆界面生态环境重点实验室(厦门大学)组织的九龙江河口-厦门湾共享航次提供的样品采集的平台。感谢厦门大学海洋监测与信息服务中心提供论文分析所需的温度、盐度、叶绿素 a、总悬浮颗粒物数据的整编和共享服务。

### [ 参考文献 ]

- [1] ELLISON M E, BRETT M T. Particulate phosphorus bioavailability as a function of stream flow and land cover [J]. Water Research, 2006, 40(6): 1258-1268. DOI:10.1016/j.watres.2006.01.016.
- [2] BENITEZ-NELSON C R. The biogeochemical cycling of phosphorus in marine systems [J]. Earth-Science Reviews, 2000, 51(1/4): 109-135. DOI:10.1016/S0012-8252(00)00018-0.
- [3] DEBORDE J, ANSCHUTZ P, CHAILLOU G, et al. The dynamics of phosphorus in turbid estuarine systems: example of the Gironde estuary (France) [J]. Limnology and Oceanography, 2007, 52: 862-872. DOI:10.4319/lo.2007.52.2.0862.
- [4] ANDRIEUX-LOYER F, PHILIPPON X, BALLY G, et al. Phosphorus dynamics and bioavailability in sediments of the Penze Estuary (NW France): in relation to annual P-fluxes and occurrences of *Alexandrium minutum* [J]. Biogeochemistry, 2008, 88: 213-231. DOI:10.1007/s10533-008-9199-2.
- [5] LIN P, CHEN M, GUO L D. Speciation and transformation of phosphorus and its mixing behavior in the Bay of St. Louis estuary in the northern Gulf of Mexico [J]. Geochim Cosmochim Acta, 2012, 87: 283-298. DOI:10.1016/j.gca.2012.03.040.
- [6] JIANG S, LU H L, LIU J C, et al. Influence of seasonal variation and anthropogenic activity on phosphorus cycling and retention in mangrove sediments: a case study in China [J]. Estuarine, Coastal and Shelf Science, 2017, 202: 134-144. DOI:10.1016/j.ecss.2017.12.011.
- [7] DYHRMAN S T, RUTTENBERG K C. Presence and regulation of alkaline phosphatase activity in eukaryotic phytoplankton from the coastal ocean: implications for dissolved organic phosphorus remineralization [J]. Limnology and Oceanography, 2006, 51(3): 1381-1390. DOI:10.4319/lo.2006.51.3.1381.
- [8] LABRY C, DELMAS D, YOUENOU A, et al. High alkaline phosphatase activity in phosphate replete waters: the case of two macrotidal estuaries [J]. Limnology and Oceanography, 2016, 61(4): 1513-1529. DOI:10.1002/lno.10315.
- [9] KOCH M S, KLETOU D C, TURSI R. Alkaline phosphatase activity of water column fractions and seagrass in a tropical carbonate estuary, Florida Bay [J]. Estuarine, Coastal and Shelf Science, 2009, 83(4): 403-413. DOI:10.1016/j.ecss.2009.04.007.
- [10] HOPPE G H. Phosphatase activity in the sea [J]. Hydrobiologia, 2003, 493(1): 187-200. DOI: 10.1023/A:1025453918247.
- [11] CAO X Y, SONG C L, ZHOU Y Y. Limitations of using extracellular alkaline phosphatase activities as a general indicator for describing P deficiency of phytoplankton in Chinese shallow lakes [J]. Journal of Applied Phycology, 2010, 22(1): 33-41. DOI:10.1007/s10811-009-9422-0.
- [12] MO Y, OU L J, LIN L Z, et al. Temporal and spatial variations of alkaline phosphatase activity related to phosphorus status of phytoplankton in the East China Sea [J]. Science of the Total Environment, 2020, 731(4): 139192. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2020.139192.
- [13] NAUSCH M. Alkaline phosphatase activities and the relationship to inorganic phosphate in the Pomeranian Bight (southern Baltic Sea) [J]. Aquatic Microbial Ecology, 1998, 16: 87-94. DOI:10.1023/a:1003178502883.
- [14] LABRY C, DELMAS D, HERBLAND A. Phytoplankton and bacterial alkaline phosphatase activities in relation to phosphate and DOP availability within the Gironde plume waters (Bay of Biscay) [J]. Journal of Experimental Marine Biology & Ecology, 2005, 318(2): 213-225. DOI:10.1016/j.jembe.2004.12.017.
- [15] KANG W, WANG Z H, LIU L, et al. Alkaline phosphatase activity in the phosphorus-limited southern Chinese coastal



- waters [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2019, 86: 38-49. DOI:10.1016/J. JES. 2019. 04. 026.
- [16] CAI Y, GUO L. Abundance and variation of colloidal organic phosphorus in riverine, estuarine, and coastal waters in the Northern Gulf of Mexico [J]. *Limnology and Oceanography*, 2009, 54(4): 1393-1402.
- [17] YUAN X, KROM M D, ZHANG M, et al. Human disturbance on phosphorus sources, processes and riverine export in a subtropical watershed [J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 769: 144658.
- [18] 颜秀利, 翟惟东, 洪华生, 等. 九龙江口营养盐的分布、通量及其年代际变化 [J]. *科学通报*, 2012, 57(17): 1575-1587.
- [19] 陈水土, 吴丽云, 吴佳伟. 九龙江口海域中磷的化学形态分布 [J]. *热带海洋*, 1994(1): 69-75.
- [20] 陈淑美, 卢美鸾, 傅天保. 九龙江口水体中各形态磷的行为 [J]. *台湾海峡*, 1997, 16(3): 299-305.
- [21] 杨逸萍, 胡明辉, 陈海龙, 等. 九龙江口生物可利用磷的行为与入海通量 [J]. *台湾海峡*, 1998, 17(3): 269-274.
- [22] LIN P, GUO L D, CHEN M, et al. Distribution, partitioning and mixing behavior of phosphorus species in the Jiulong River Estuary [J]. *Marine Chemistry*, 2013, 157: 93-105. DOI:10.1016/j. marchem. 2013. 09. 002.
- [23] 洪华生, 戴民汉, 郑效成. 海水中碱性磷酸酶活力的测定及其在磷的循环中的作用初探 [J]. *海洋与湖沼*, 1992, 23(4): 415-420.
- [24] 黄邦钦, 洪华生, 薛雄志. 厦门西海域水体中碱性磷酸酶活力分布及其影响因子分析 [J]. *海洋学报*, 2000, 22(1): 62-68.
- [25] KWON H K, OH S J, YANG H. Ecological significance of alkaline phosphatase activity and phosphatase-hydrolyzed phosphorus in the northern part of Gamak Bay, Korea [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2011, 62(11): 2476-2482.
- [26] MA J, YUAN Y, ZHOU T, et al. Determination of total phosphorus in natural waters with a simple neutral digestion method using sodium persulfate [J]. *Limnology and Oceanography: Methods*, 2017, 15(4): 372-380. DOI:10.1002/lom3.10165.
- [27] 黄秀琴. 九龙江流域水文特性 [J]. *水利科技*, 2008(1): 16-17.
- [28] 林俊琪. 九龙江河口湾和长江冲淡水区浮游植物群落磷胁迫研究 [D]. 厦门: 厦门大学, 2018.
- [29] 高光, 秦伯强, 朱产伟, 等. 太湖梅梁湾中碱性磷酸酶的活性及其与藻类生长的关系 [J]. *湖泊科学*, 2004, 16(3): 245-251. DOI:10.3321/j. issn:1003-5427. 2004. 03. 009.
- [30] BOGÉ G, LESPILETTÉ M, JAMET D, et al. Role of DOP on the alkaline phosphatase activity of size fractionated plankton in coastal waters in the NW Mediterranean Sea (Toulon Bay, France) [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2017, 117(1/2): 264-273. DOI:10.1016/j. marpolbul. 2016. 11. 037.
- [31] 姜经梅, 赵慧, 沈铭能, 等. 长江口潮滩表层沉积物中碱性磷酸酶活性及其影响因素 [J]. *环境科学学报*, 2011, 31(10): 2233-2239.
- [32] NEDDERMANN K, NAUSCH M. Effects of organic and inorganic nitrogen compounds on the activity of bacterial alkaline phosphatase [J]. *Aquatic Ecology*, 2004, 38(4): 475-484. DOI:10.1007/s10452-004-5666-6.
- [33] MYKLESTAD S, SAKSHAUG E. Alkaline phosphatase activity of *Skeletonema costatum* populations in the Trondheimsfjord [J]. *Journal of Plankton Research*, 1983, 5(4): 557-564.
- [34] 谢建明, 高春柏, 欧光南, 等. 九龙江口浮游生物群落呼吸速率及其影响因素 [J]. *集美大学学报 (自然科学版)*, 2019, 24(5): 343-351.
- [35] VAN DER ZEE C, ROEVROS N, CHOU L. Phosphorus speciation, transformation and retention in the Scheldt estuary (Belgium/The Netherlands) from the freshwater tidal limits to the North Sea [J]. *Marine Chemistry*, 2007, 106(1): 76-91. DOI:10.1016/j. marchem. 2007. 01. 003.
- [36] NÉMERY J, GARNIER J, LAFITE R, et al. Typical features of particulate phosphorus in the Seine estuary (France) [J]. *Hydrobiologia*, 2007, 588(1): 271-290. DOI:10.1007/s10750-007-0669-7.
- [37] ZHOU J, HAN X X, QIN B Q, et al. Responses of alkaline phosphatase activity to wind-driven waves in a large, shallow lake: implications for phosphorus availability and algal blooms [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2021, 99: 143-150. DOI:10.1016/j. jes. 2020. 06. 022.

(责任编辑 马建华 英文审校 刘静雯)