

影响海水中二甲基硫分布的生物因素*

BIOLOGICAL FACTORS INFLUENCING THE DISTRIBUTION OF DIMETHYLSULFIDE IN SEA WATER

杨桂朋 戚佳琳

(青岛海洋大学化学化工学院 266003)

 二甲基硫 (DMS) 是海水中有有机硫化物的重要组成部分,也是参与硫的生物地球化学循环的重要物质,其海-空通量约为 $0.6 \times 10^{12} \sim 1.6 \times 10^{12}$ mol/a,占海洋中硫释放量的 55%~80%。对 DMS 在海水中的浓度及分布进行分析,是评价其在全球硫循环中所起作用的重要基础。为此,国际上已有不少学者对 DMS 的来源、分布、海-空通量进行了较系统的研究工作。由于充分认识到 DMS 在全球海洋痕量气体的排放中占有举足轻重的地位,并对全球气候变化和酸雨的形成产生重大影响,有关 DMS 的浓度与分布、通量与循环的研究已成为当今国际海洋学的热门研究课题。近年来,作者已经系统研究和报道了影响海水中 DMS 分布的若干化学因素^[1-3],本文主要综述影响海水中 DMS 分布的若干生物因素。

1 影响 DMS 产生的生物因素

1.1 DMS 在海藻中的分布情况

DMS 的前身化合物是 β -二甲巯基丙酸内盐(即 DMSP,其分子式为 $(\text{CH}_3)_2\text{S}^\ominus\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO}^\ominus$),其存在于浮游植物中,为藻类的一种硫代谢产物。Challenger 等人 1948 年首先从海洋红藻 *Polysiphonia fastigiata* 中分离出了 DMSP,之后的研究表明,其也存在于海洋绿藻 *Enteromorpha intestinalis* 以及大量的其他藻类中。DMSP 在藻细胞中的浓度与藻的种类有关,不同藻中

* 国家自然科学基金资助项目 49706070 号和山东省自然科学基金资助项目 Q97E04145 号。

收稿日期:1999-01-19;修回日期:1999-02-16

DMSP 浓度有很大差别。Reed 1983 年发现, 87.5% 以上的绿藻含有 DMSP。Keller 等人(1989)的研究表明, 双鞭甲藻和金藻以及石灰质鞭毛虫等通常含有最高浓度的 DMSP。最大浓度一般为 0.2~0.4 md/L。DMSP 含量较少的海洋浮游植物包括绿藻类、隐藻属 (*Cryptomonads*) 和青紫细菌 (*Cyanobacteria*)。DMSP 在藻细胞中的浓度还与环境条件(特别是盐度)有很大关系。Cooper 等人(1989)发现在一些海洋真核单细胞藻中, 在相同 NaCl 浓度下, DMSP 的浓度变化范围约为一个数量级(3.2~60 mmol/L), 而在不同盐度条件下, 变化约 2 个数量级(3.2~275 mmol/L)。

藻细胞中的 DMSP 含量随着盐度而变化的事实可以说明 DMSP 在细胞内起着调节渗透压的作用。Reed 1983 年的研究表明, DMSP 占了海洋生物渗透压调节物质的 10.4%。Karsten 等 1990 年研究表明, 在南极大藻中 DMSP 的含量随温度的下降而增加, 这说明在极地冷水中浮游植物内的 DMSP 还可能起着防寒作用。

1.2 DMSP 的产生过程

已经表明, DMSP 在海水中普遍存在。这些溶解态的 DMSP 除来自于浮游植物细胞的自然分泌外, 浮游动物对浮游植物的摄食也是 DMSP 进入海水的主要途径。DMSP 在进入海水中后会被分解成 DMS。关于海水中 DMSP 分解成 DMS 的机理还了解得很少, 在海水条件下, DMSP 经化学的分解过程可能不太重要, 因为 Dacey 等人 1987 年的研究已经表明, 在 pH=8.1, 温度 T=10 °C 时, DMSP 和 OH⁻ 反应生成 DMS 的半衰期为 8 a。海水中 DMSP 的生物分解可能更为重要。许多学者已研究了 DMSP 被细菌的分解情况。结果表明, 细菌将 DMSP 分解成为 DMS 的半衰期为几天。DMSP 的分解也可能受到了酶的催化作用。

在藻细胞内, DMSP 也可直接分解成 DMS, 只是速率较慢, 但在外部条件作用下, 如盐度变化、物理扰动或暴露到大气中其分解速率会大大提高。此外, 浮游植物的生理状态也会影响 DMS 的放出速率, 如在衰老期间, 放出的 DMS 数量最多。许多学者在实验室里模拟研究了浮游植物释放 DMS 的情况。Lovelock 1974 年发现与 *Polysiphonia lanosa* (红藻类) 平衡的海水中 DMS 的含量是大洋海水中的 10⁶ 倍。Andreae 等人 1980, 1983 年的研究表明, 球石藻类的 *Cicosphaem carteni* 释放的 DMS 量最多, 其浓度为 1.3 × 10³ μg/L; 而硅藻 *Thalassiosira fluviatilis* 和 *Skeletonema costatum* 培养器中的 DMS 含量很低, 分别为 0.24 和 0.70 μg/L。这说明浮游植物的种类不同, DMS 的产生速率会有很大差异, 有时差好几个数量级。浮游植物直接释

放 DMS 的机理还不清楚, 一般认为是由于新陈代谢、衰老、酶促分解综合作用的结果。除了直接释放外, 浮游动物对浮游植物的摄食也会明显加快 DMS 的释放速率。Wakeham 等人 1989 年的研究表明, 浮游动物存在时, 浮游植物释放 DMS 的速率是浮游动物不存在时的 10 倍。Leck 等人 1990 年发现在波罗的海中, DMS 的浓度和总浮游动物生物量存在重大相关性。Belviso 等人 1990 年在对取自地中海西北部的水样进行分级过滤的研究说明, 微小的浮游动物对浮游植物的摄食对于 DMS 和 DMSP 的释放起着重大作用。Wakeham 等人 1989 年已定量评价了浮游动物对浮游植物的摄食对于海水中 DMS 的循环所产生的重要影响。结果表明, 被浮游动物摄入的藻体中 DMSP 总量的 1/3 会变成海水中自由的 DMS。如果每天有超过 3% 的能产生 DMSP 的浮游植物被浮游动物吃掉的话(事实上完全可能), 那么由浮游动物的摄食所产生的 DMS 数量会超过浮游植物直接释放的量。由此可见, 浮游动物对 DMS 的产生起着重要作用。关于浮游动物的摄食会加快 DMS 的释放速率的机制还不够清楚, 它可能是由于摄食加快了浮游植物细胞分裂过程和 DMSP 的酶促分解过程, 也可能由于 DMSP 在进入浮游动物消化系统后 DMSP 的分解速率大大增加的缘故。

由于不同藻类之间的差异以及海洋环境条件的多变性, DMS 在海水中的总生产速率还难以测定。迄今为止, 人们仅对个别藻类的 DMS 释放速率进行了研究。如双鞭甲藻 *Proocentrum micans* 产生 DMS 的速率为 2.1 × 10⁻¹⁰ μmol/(个·d), 相当于细胞内 DMSP 的周转速率(即分解成 DMS)为 0.26%/d。可见, 浮游植物释放的 DMS 只占其细胞中 DMSP 的很小一部分。

1.3 DMS 与叶绿素 a 相关性的研究

为进一步了解 DMS 和浮游植物的相关情况, 许多学者研究了 DMS 在海水中的垂直分布情况, 以及 DMSP 和叶绿素 a 的垂直分布情况。DMS 来源于浮游植物的事实说明, DMS 主要存在于海洋真光层中。但在真光层中, 由于不同的藻类产生 DMS 的速率相差很大, 使得 DMS 的垂直分布并非与浮游植物的分布以及叶绿素 a 的分布完全同步。如 Wakeham 等人 1989 年的研究表明, DMS 的最大浓度出现在 20~50 m, 叶绿素 a 和 DMSP(细胞内)的最大含量均出现在 50 m, 而溶解态 DMSP 的最大含量却出现在海表面。

海水中 DMS 与叶绿素 a 之间的关系一直是人们普遍感兴趣的问题。因为海水中叶绿素 a 的浓度容易测定, 还可通过卫星或飞机的遥感而估计出, 这样如叶绿素 a 和 DMS 存在简单关系的话, 通过遥感技术

便可估算出表层海水中的 DMS 浓度,进而计算出 DMS 的海-空通量,但迄今为止所做的研究表明,DMS 和叶绿素 a 并非存在简单的关系,不同研究者所得到的结论不尽一致。作者在对中国东海和南海的调查研究发现,无论在水平方向还是垂直方向,DMS 与叶绿素 a 均存在显著的相关性^[4,5]。但其他研究者认为^[6-8],DMS 与浮游植物生物量或叶绿素 a 的相关情况并不好。其原因可能由于 DMS 的产生与藻的种类有很大关系,并且不同的海区中占优势地位的藻的种类也不同。如 Barnard 等人 1984 年认为在白令海(Bering)中高浓度的 DMS 主要来自于海藻 *Phaeocystis pouchetti* 的释放,两者之间存在显著的相关性($r=0.81, n=79$),但在垂直方向上不存在相关性。Turner 等人 1988 年发现英吉利海峡中的 DMS 与双鞭甲藻 *Gyrodinium aureolum* 存在显著的相关性。Andreae 1990 年的研究表明,在营养盐缺乏的生产力水平较低的马

尾藻海,却发现 DMS 的浓度很高。其原因是由于此海域中含有较多的能盛产 DMS 的藻类。而浮游植物密度很高的 Cape Hatteras 附近海域,DMS 含量并不高,其原因是由于这一海域的优势藻类为硅藻,它几乎不产生 DMS。根据近十几年来的研究结果,现将 DMS 与叶绿素 a 相关性的情况总结于表 1。

2 影响 DMS 转化的生物因素

海水中的 DMS 一旦生成会立刻受到各种各样的作用而被转化、降解或进入到大气中去。目前已经熟知,这些作用过程既有生物方面的,也有化学和物理方面的。迄今为止人们了解最多的是生物方面的作用。Andreae 1985 年和 Wakeham 等人 1984 年建议在缺氧的海盆中和间隙水中会发生 DMS 被细菌消耗的过程。Kiene 1988 年在沉积物中进行的 DMS 厌氧分解的研究中发现,SO₄²⁻ 还原菌以及甲烷生成菌可以移去

表 1 DMS 与叶绿素 a 相关性的研究

研究海域(年.月)	相关情况	研究者
秘鲁沿岸上升流(1982.67)	相关	Andreae 1985 年
北半球海洋	相关, $r^2=0.3, n > 1\ 000$	Andreae 1990 年
大西洋(1980.1011)	相关, $r=0.574, n > 150$	Andreae 等 1984 年
马尾藻海(1981.9)	不相关, $r = -0.168, n = 51$	Andreae 等 1984 年
大西洋(1980.1011)	相关, $r=0.67, n = 135$	Barnard 等 1982 年
赤道太平洋(1982)	相关	Cline 等 1983 年
波罗的海(1987.11988.6)	不相关, $r = 0.06$	Leck 等 1990 年
西地中海(1993.61994.7)	不相关, $r^2 = 0.142, n = 52$	Simo 等 1997 年 ^[8]
大西洋沿岸(1978.101986.6)	相关	Thompson 等 1990 年
英国沿海(1985)	不相关	Turner 等 1989 年
东中国海(1994.8): 黑潮区域	不相关, $r^2 = 0.15$	Uzuka 等 ^[6]
长江口	相关, $r^2 = 0.94$	
东北太平洋(1988.78)	不相关, $r^2 = 0.03, n = 33$	Watanabe 等 ^[7]
东中国海(1994.10)	相关, $r = 0.801, n = 32$	Yang 等 ^[5]
南中国海(1993.1112)	相关, $r = 0.503, n = 102$	Yang 等 ^[4]

海洋沉积物中的 DMS 和 DMSP。Zeyer 等人 1987 年发现,DMS 可被细菌氧化成 DMSO,但在海洋中的假单胞菌生物如 *Sewanella* sp. 的缺氧呼吸过程中 DMSO 又可被还原成 DMS。这两种路径可构成 DMS/ DMSO 在海水中的循环。此外 DMS 和 DMSO 也可被用作需氧细菌的碳源和能源,这种代谢过程在海水中是不可逆的,其最终的氧化产物可能为硫酸盐。Andreae 1990 年根据秘鲁陆架上升流区域中的 DMS 浓度以及 SO₄²⁻ 的吸收资料,估计了这一区域中 DMS 的生产、消耗和挥发的速率。结果表明,被浮游植物同化还原的硫约 1% 会生成 DMS,通过挥发和细菌消耗而失去

的 DMS 量差不多相等。Wakeham 等人 1987 年在对近岸一池塘中甲基硫化物进行的循环研究得出结论,通过微生物的作用而失去的 DMS 是通过海-空扩散失去的 8 倍。Kiene 等人 1990 年研究了热带东太平洋中的 DMS 被生物过程移去的速率以及其海-空扩散速率。结果表明,DMS 的海-空扩散周转时间($\tau_{海-空}$)是其生物周转时间($\tau_{生物}$)的 3~430 倍。由此可见,与海-空扩散相比,生物消耗过程是控制海水中 DMS 浓度更为重要的因素。

又有一些学者研究了海水中 DMS 被微生物转化的情况。Taylor 等人 1993 年的研究表明,在含氧环境

中, DMS 可被以甲基化合物营养的生丝微菌属和自养的硫杆菌属所氧化;在缺氧环境中, DMS 会被细菌氧化成 CO_2 , 并且也可被甲烷生成菌所代谢。Wolfe 1993 年用 ^{14}C 标记的放射性同位素法研究了海洋透光层中 DMS 的生物消耗。结果认为, CO_2 和颗粒物是初级产物, 这说明 DMS 是以甲基化合物为营养的细菌的主要食物来源。Wolfe 1993 年估计 DMS 的现场消耗速率 $< 0.1 \sim 0.5 \text{ nmol} / \text{L} \cdot \text{d}$, 其生物周转时间为 $3 \sim 70 \text{ d}$, 比 Kiene 等人 1990 年的研究结果高得多。尽管如此, 此消耗速率仍比其海-空释放速率快。这说明在海洋上层水中产生的 DMS 大部分被用于海水中的生物化学过程, 释放到大气中去的 DMS 只占很小一部分。最近, Gabric 等人 1993 年的研究又进一步证实了这一点。

3 小结

综合上述, 人们对于影响海水中 DMS 分布的若干生物因素已有了比较深入的了解。一方面, 海水中 DMS 的产生不仅与浮游植物的生物量有关, 还与浮游植物的种类组成、浮游动物对浮游植物的摄食程度直接相关;另一方面, 微生物的降解被认为是 DMS 在海水中迁移变化的主要途径。但这些研究大部分是在实验室中模拟进行的, 其与海洋现场的真实情况还有一定的差距, 特别是人们对于海水中 DMS 的总浮游

植物释放速率和总生物消耗速率尚了解不够。为与国际地圈生物圈研究计划(IGBP)接轨, 我国的一些海洋科学工作者正对中国海区中 DMS 的分布与影响因素进行研究, 随着研究的不断深入, 人们必将会对影响中国海区中 DMS 分布的生物因素进行全面的了解。由于我国的陆架海域十分辽阔, 海-陆相互作用非常强烈, 这方面的工作将对全球气候变化和酸雨的形成研究作出我国独特的贡献。🌿

参考文献

- 1 杨桂朋, 张正斌等。南沙群岛海区化学过程研究。北京: 科学出版社, 1996。87 ~ 96
- 2 杨桂朋, 张正斌等。青岛海洋大学学报, 1997, 27(2): 225 ~ 232
- 3 杨桂朋, 张正斌。海洋科学, 1996, 2: 26 ~ 28
- 4 Yang Gui-Peng, Liu Xin-Tong. *J. Mar. Res.*, 1999, 57(1): 189 ~ 211
- 5 Yang Gui-Peng, Zhang Zheng-Bin et al.. *Chin. J. Oceanol. Limnol.*, 1996, 14: 141 ~ 147
- 6 Uzuka, N., Watanabe, S., Tsunogai, S.. *J. Oceanogr.*, 1996, 52: 313 ~ 321
- 7 Watanabe, S., Yamamoto, H., Tsunogai, S.. *Mar. Chem.*, 1995, 51: 253 ~ 259
- 8 Simo, R., Gilmert, J. O., Albaiges, J.. *Deep Sea Res. II*, 1997, 44: 929 ~ 950