

# 海洋中 $\beta$ -二甲基巯基丙酸内盐 降解过程的研究进展\*

刘月<sup>1,2</sup>, 杨桂朋<sup>1,2</sup>, 刘春颖<sup>1,2\*</sup>, 高彩霞<sup>1,2</sup>, 刘欢欢<sup>1,2</sup>

(1. 中国海洋大学 化学化工学院, 山东 青岛 266100; 2. 海洋化学理论与工程技术教育部重点实验室, 山东 青岛 266100)

**摘要:** 二甲基硫(DMS)是海水中一种最重要的、含量最丰富的还原态挥发性生源有机硫化物, 前体  $\beta$ -二甲基巯基丙酸内盐(DMSP)的降解过程受各种因素影响。其中主要包括温度、DMSP 的浓度、氧气、盐度、酸度、颗粒粒度、藻类生长期、季节变化、氧化压力、抑制剂等。它们均与 DMSP 降解速率呈一定的函数关系, 并对 DMSP 的降解产物产生影响。藻类是 DMSP 的主要来源, 因此着重讨论了温度、盐度、酸度等对不同浮游植物细胞内 DMSP 与 DMS 生物生产和转化过程的影响。结合海洋硫循环的研究现状和海洋化学发展的趋势, 探究了用颗粒态 DMSP 与 Chl-*a* 的比率来量化碳和硫通量的方法及 DMSP 裂解酶活性的检验技术。大气中 CO<sub>2</sub> 压力持续增加导致的海洋酸化对藻类中 DMSP 降解过程的影响也是进一步研究的重点。

**关键词:**  $\beta$ -二甲基巯基丙酸内盐(DMSP); 二甲基硫(DMS); 降解过程

中图分类号: P734

文献标识码: A

文章编号: 1671-6647(2015)01-0118-11

在海洋环境中,  $\beta$ -二甲基巯基丙酸内盐(dimethylsulfoniopropionate, DMSP)是一种重要的有机硫化物, 它是海洋中最重要的还原态挥发性二甲基硫(dimethylsulfide, DMS)的前体<sup>[1-3]</sup>。藻类是 DMSP 的主要来源, 尤其是甲藻纲和普林藻纲类<sup>[4]</sup>。浮游植物通过浮游动物摄食或藻类释放溶解态 DMSP(DMSPd), 将还原态硫以 DMSP 的形式传流经食物链, 再被其他浮游植物和异养细菌再利用。通过摄食, 部分藻类 DMSP-S(以 DMSP 的形式存在的还原态硫)被浮游动物同化纳入生物物质或是以颗粒态 DMSP 存留下来<sup>[5]</sup>。浮游动物主要通过摄食破坏藻细胞, 促进 DMSPd 和 DMS 释放到海水中<sup>[6-7]</sup>。大部分的 DMSPd 最终被异养细菌和不生产 DMSP 的浮游植物同化<sup>[8]</sup>, 以此来提供大分子硫并缓解硫酸盐还原反应所造成的能量消耗<sup>[9]</sup>。在亚热带、温带和极地水域, 海洋表层 DMS 浓度有很强的季节性特征<sup>[10-11]</sup>, 每年夏季期间的浓度最高。最近对于西北地中海的研究表明, DMSP 循环动力学也具有季节性特征<sup>[12-13]</sup>。特别是, DMSP 被微生物同化的速率在夏季明显偏高, DMSP 和叶绿素的比率(DMSP : Chl-*a*)也较高。

浮游植物细胞内的 DMSP 可分解产生 DMS<sup>[4]</sup>。微藻也可通过分泌和死亡释放未转换的 DMSP, 这些 DMSPd 可以被细胞外的酶及细菌酶部分地转换成 DMS<sup>[4, 12, 14]</sup>。DMS 通过光化学反应被氧化<sup>[15-16]</sup>, 被异养细菌代谢, 最终只有一部分 DMS 释放到大气中<sup>[17-18]</sup>。DMS 是海洋表层主要的挥发性含硫化合物, 也是海洋对流层中气态硫的主要生物源<sup>[19]</sup>。1980 年, Charlson 等提出了 CLAW 假说<sup>[20]</sup>: 假设在远离大陆的海洋边界层(marine boundary layer, MBL)及人为颗粒物来源中<sup>[20-21]</sup>, 云凝结核(cloud condensation nuclei, CCN)中的大多数是 DMS 派生的 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>。CLAW 假说进一步提出, 由海洋释放的 DMS 增加将会导致 CCN、云滴浓度、云反射率的增加, 继而到达地球表面的太阳辐射量减少, 太阳辐射的减少可能导致物种形成的变化, 及产生 DMSP 的浮游植物的丰度变化, 因此可以在云反射率和海洋表层 DMS 浓度之间建立一个气候反

\* 收稿日期: 2014-04-11

资助项目: 国家自然科学基金——海洋中丙烯酸的产生、分布和迁移转化(41176062); 国家自然科学基金重点基金——中国东海和黄海中生源硫的生产、分布、迁移转化与环境效应(41030858)

作者简介: 刘月(1990-), 女, 山东济南人, 硕士研究生, 主要从事海洋界面化学方向研究. E-mail: 15864718683@163.com

\* 通讯作者, 刘春颖(1972-), 女, 上海人, 博士, 硕士生导师, 主要从事海洋界面化学方向研究. E-mail: roseliu@ouc.edu.cn

(高峻 编辑)

馈回路。但是近年来有研究人员证实<sup>[22]</sup>:非-DMS 是 MBL 中 CCN 的重要来源;DMS 控制海洋生物气候反馈的证据并不充分;DMS 对 CLAW 假说反馈回路中每一步的变化具有较弱的灵敏度。

DMSP 也是海洋微生物食物链中硫和碳通量的重要组成部分<sup>[23]</sup>。对于海洋异养细菌<sup>[7]</sup>、海洋原生动物<sup>[5,7,24]</sup>及不生产 DMSP 的浮游植物<sup>[8]</sup>,DMSP 是其硫和碳的重要来源。在藻细胞内,它可以作为一种渗透压调节剂<sup>[25-27]</sup>、低温防护剂<sup>[28]</sup>和抗氧化剂<sup>[4,29]</sup>,也可以在代谢反应中作为甲基供体,在生长不平衡的情况下具有很强的还原能力<sup>[4]</sup>。DMSP 不稳定,作为重要的碳源和硫源很快被海水中的微生物利用,对生物的新陈代谢系统产生重要影响。海洋中 30%~90% 的 DMSP 被细菌代谢,使 DMSP 脱甲基生成甲硫醇或使 DMSP 裂解生成 DMS<sup>[18,30]</sup>。因而 DMSP 在海洋生态系统和生物地球化学过程中具有重要的作用。

DMSP 的降解主要有 2 种方式:1)在 DMSP 裂解酶<sup>[31]</sup>或脂肪酰辅<sup>[32]</sup>的作用下裂解为 DMS、丙烯酸盐,产生质子:DMSP  $\rightarrow$  DMS + 丙烯酸盐 + H<sup>+</sup>。2)另一种代谢途径为脱甲基作用,这可能是海洋中 DMSP 降解的主要途径。DMSP 与化合物如甜菜碱的结构具有相似性,因此可以推测 DMSP 的脱甲基过程为 DMSP 脱一个甲基后生成 3-methiolpropionate(MMPA),这种化合物可以被重新甲基化为 DMSP,或进一步脱甲基成为 3-mercaptopropionate(3-MPA),或者裂解为甲硫醇(MeSH)<sup>[33-35]</sup>主要用于合成硫氨基酸和蛋白质<sup>[9]</sup>。Kiene 等认为<sup>[36]</sup>,如果有足够可用的 DMSPd,细菌的硫需求饱和,会引起 DMSP 从脱甲基作用途径向裂解反应途径转化,细菌的 DMS 产量增加。海洋中 DMSP 的消耗是一个极其复杂的生物学和生态学过程,DMSP 的降解是海洋硫循环的关键一环。我们对影响 DMSP 降解过程的研究进展进行了综合分析,以便深入认识海洋中 DMSP 的生物地球化学循环及硫循环过程。

## 1 影响 DMSP 降解过程的各种因素研究

### 1.1 温度的影响

Kiene 和 Service 的研究证实:低温将大大减缓海水中 DMSP 及 DMS 的消耗。海水中 DMSPd 的分解速率是温度的函数,温度为 4 °C 时速率很低,在 16, 23 和 30 °C 时速率逐渐增加,49 °C 时 DMSPd 的新陈代谢速率大大降低<sup>[37]</sup>。而当样品保存在 4 °C 的黑暗条件下时,DMS 的浓度相对稳定<sup>[38]</sup>。DMSP 裂解酶可以使 DMSP 裂解为 DMS,因此裂解酶活性对 DMSP 的降解速率影响很大。对英吉利海峡的赫氏颗石藻(*Emiliania huxleyi*)进行温度培养实验<sup>[39]</sup>,发现 5~38 °C,裂解酶活性稳定增加,之后随着温度升高酶活性急剧下降。大多数温带和极地地区的生物酶的最适温度要高于微生物的最佳温度范围<sup>[40]</sup>。对比体内和体外的 DMSP 裂解酶活性发现,体内活性低于体外活性,这与之前 Steinke 等得到的结论<sup>[41]</sup>一致,主要原因也是体内比体外温度低的缘故。选择赫氏颗石藻作为研究对象的原因是,它在海洋浮游植物大量繁殖时偶尔会占主导地位<sup>[42]</sup>,并且其可以产生大量的 DMSP<sup>[43]</sup>。在低温情况下 DMSP 是一种高效的兼容溶质,并且大型藻类会在其组织内积累 DMSP<sup>[44-46]</sup>。微藻也有类似的反应:赫氏颗石藻<sup>[47]</sup>和亚心形扁藻(*Platymonas subcordiformis*)<sup>[48]</sup>细胞内的 DMSP 数量在低温条件下更高一些。亚心形扁藻在 5~23 °C 的 4 个不同温度培养条件下进行实验,结果发现在这些培养液中,单位细胞 DMSP 的浓度随着温度的降低而增加了 8 倍<sup>[48]</sup>。光和温度都会影响赫氏颗石藻的生长速率和细胞大小,但是细胞内的 DMSP 浓度仅仅取决于温度,低温促进 DMSP 的累积<sup>[49]</sup>。

#### 1) 温度对藻类产生 DMSP 及 DMS 的影响

DMSP 可以作为一种低温防护剂,Marion 发现低温促进 DMSP 在赫氏颗石藻体内的累积<sup>[49]</sup>。在不同温度条件下培养<sup>[50]</sup>,在 18 °C 条件下单细胞 DMS 产量为 0.04 ng · 个<sup>-1</sup>,24 °C 条件培养下高达 0.12 ng · 个<sup>-1</sup>,但在 12 °C 下低温培养的单细胞 DMS 产量仅有 0.02 ng · 个<sup>-1</sup>,变化不大。12 °C 低温下,赫氏颗石藻生长缓慢,DMS 的产量也较低,这很可能是 DMSP 已在细胞内累积,还未释放出来。因为其是冷水种,当它

处在高温环境(24 °C)时,表现出对高温的不耐受性,致使细胞早衰,促进细胞内 DMSP 的释放,在 DMSP 裂解酶和碱性环境的作用下裂解为 DMS。将以上对赫氏颗石藻实验得到的数据转换成 DMSP : C,得到该比率与温度存在一定的关系:在 4~24 °C,DMSP : C 比率随温度升高而降低<sup>[4]</sup>。棕囊藻属中的 *P. globosa* 在 10 °C 及 *P. antarctica* 在 4 °C 下得到的比率与 *E. huxleyi* 的接近<sup>[4]</sup>。但是需要进一步的数据来确定这种关系是否适用于其他生产 DMSP 的物种。

棕囊藻属是一种全球范围内分布的海洋浮游植物,作为海洋和大气之间碳、硫传递的媒介,发挥着关键的作用。棕囊藻属水华会产生高浓度的 DMS,通常 DMS 的浓度在 5~50 nmol · L<sup>-1</sup><sup>[51]</sup>,比开放海域高 10~100 倍。其在全球范围广泛分布,据此认为其是 DMS 的重要来源。研究发现:*P. antarctica* 更适合于在低温下生长,与 *P. pouchetii* 和 *P. globosa* 相比在 -2~2 °C *P. antarctica* 的竞争性更强。高于 10 °C 时 *P. antarctica* 停止生长,*P. pouchetii* 更适应于 5 °C 以下<sup>[52]</sup> 生长。该实验结果反映了 3 种棕囊藻对温度的敏感性,表明温度对藻类生长的影响具有种间差异。

## 2) 温度对 DMSP 分解产生硫最终产物的影响

培养基温度的变化会导致 DMSP 的降解代谢产物发生转变<sup>[53]</sup>。利用<sup>35</sup>S-DMSP 作为示踪物,可以对 DMSP 的硫归宿进行分析。在不同温度条件下微粒中颗粒物所包含的<sup>35</sup>S 占加入的<sup>35</sup>S 总量的百分数依次为 25 °C 时 62%,10 °C 时 36%,7 °C 时 28%,7 °C 时比在 25 °C 时降低了约 50%。低同化可能是由于在较低的温度下细菌的生长速率降低造成的。与此相反,随着温度的降低,<sup>35</sup>S 在挥发物中的积累有升高的趋势,25 °C 时 3%,7 °C 时 10%<sup>[53]</sup>。溶解性非挥发降解产物(DNVS)中<sup>35</sup>S 的积累亦随温度的降低而升高,可能是由于产生的甲硫醇(MeSH)超过了细菌同化的需要,未被同化的 MeSH 可以通过硫酸盐氧化或非生物反应转化为 DNVS。

## 1.2 DMSPd 浓度的影响

海洋环境中 DMS 的实际生产机制取决于 DMSP 裂解酶的活性,DMSP 通过酶催化降解反应裂解为 DMS、丙烯酸酯和一个质子<sup>[54-55]</sup>。藻体内 DMSP 裂解酶活性与 DMSP 浓度之间存在一定的关系。*Ulva curvata*<sup>[56]</sup> 大型海藻产生的 DMSP 裂解酶在衰老过程中降解自身细胞内的 DMSP,在最初的 24 h 内源性 DMSP 裂解酶活性速率先增加然后降低,与细胞内 DMSP 浓度变化相一致。然而,如果给藻类提供外源性 DMSP,那么 DMSP 裂解酶活性率将会居高不下。*U. curvata* 的可溶性 DMSP 裂解酶对 DMSP 显示 Michaelis-Menten 型动力学特点。*U. curvata* 酶对体外 DMSP 的降解速率常数( $K_m$ )的范围与细菌,*Alcaligenes*,*P. doboroffii*<sup>[57]</sup>,*Cryptocodinium cohnii* 藻<sup>[58]</sup> 及 *U. lactuca*<sup>[59]</sup> 的酶活性相一致。

### 1) DMSP 去除和降解的浓度依赖性

在 Vineyard Sound 和马尾藻海海域中观察到,DMSP 去除和裂解对浓度的依赖性。在马尾藻海域中,DMSP 浓度范围为 2~11 nmol · L<sup>-1</sup>时,DMSP 的去除速率变化范围为 0.06~0.7 nmol · L<sup>-1</sup> · h<sup>-1</sup>,DMSP 的周转时间为 0.4~2.8 d<sup>[60]</sup>。Kiene 和 Service 也观测到河口环境中 DMSP 吸收和裂解的环境依赖性:Duplin River 水样的短期培养实验<sup>[37]</sup> (<2.5 h)表明,添加 DMSPd 可以直接刺激 DMS 的生产,当 DMSP 的添加量为 40,60 或 80 nmol · L<sup>-1</sup>时,DMS 的累积速率是一样的。第 2 天进行同样的实验,DMSP 的添加量为 20,40 和 80 nmol · L<sup>-1</sup>。与 40 nmol · L<sup>-1</sup>相比,20 nmol · L<sup>-1</sup>处理条件下 DMS 累积速率显著降低,而 80 nmol · L<sup>-1</sup>比 40 nmol · L<sup>-1</sup>略微升高,差异并不明显。研究表明,在高于 40 nmol · L<sup>-1</sup>的添加浓度下,由 DMSPd 向 DMS 的生产已经达到饱和。随后的 DMSP 添加实验中,通过向样品中加入氯仿(500 μmol · L<sup>-1</sup>)来抑制 DMS 的代谢,高浓度实验(添加 80 nmol · L<sup>-1</sup> DMSP)中 DMSP 裂解酶活性没有明显的饱和值。DMS 的累积速率及 DMSPd 的净消耗速率与 DMSPd 的初始浓度直接相关。

### 2) DMSPd 的浓度对 DMSP 降解产生硫最终产物的影响

由 DMSP 裂解产生的各种产物的绝对数量均随 DMSPd 浓度的增加而增加<sup>[61]</sup>。虽然不同产物的增加与 DMSPd 浓度之间并非严格的线性函数关系,但是却能表明这些产物的比率是改变的。DMSPd 的浓度对

硫的去向有显著影响。颗粒(细胞)中 $^{35}\text{S}$ 的比例在 DMSP 浓度( $0.5 \text{ nmol} \cdot \text{L}^{-1}$ )最低时达到最大值。浓度为  $2.5$  和  $5.5 \text{ nmol} \cdot \text{L}^{-1}$  时比例明显降低,而在  $5.5 \sim 20.5 \text{ nmol} \cdot \text{L}^{-1}$  内,比例降低的趋势变得平缓<sup>[61]</sup>。DMSP 浓度对细胞内 $^{35}\text{S}$ -DMSP 的比例没有任何影响。在所有 DMSP 测试浓度条件下,DMSP 代谢的主要产物为溶解态非挥发性化合物,其产率从  $0.5 \text{ nmol} \cdot \text{L}^{-1}$  的  $33\%$  增加到  $10.5$  和  $20.5 \text{ nmol} \cdot \text{L}^{-1}$  时的  $48\%$ 。DMSP 转变为挥发性产物的比例随 DMSP 浓度的增加成双曲线增加。综上所述,增加 DMSP 的浓度,将会导致颗粒物尤其是三氯乙酸(TCA)不溶性产物向挥发性和非挥发性产物的转变。通过细菌分离使 DMSP 发生新陈代谢的实验<sup>[61]</sup>中得到了类似的变化趋势:生成的挥发性产物(占添加的 DMSP 的分数)随 DMSP 浓度的增加而增加。该结果可能是由于 DMSP 裂解酶的诱导作用造成的。DMSPd 浓度实验得到的结果表明,当可用的 DMSPd 超过了细菌的硫需求时,其生物地球化学的命运将会发生改变,未超过需求时,细菌将硫同化为生物量。超过需求时,则变为产生长寿命挥发物和 DNVS。

### 1.3 盐度的影响

盐度的升高将会导致藻类细胞内 DMSP 的平衡浓度增加,但是对于短期的盐度变化,DMSP 浓度并没有明显的升高或降低的规律<sup>[62]</sup>。经过长时间的培养过程后,在一些微藻和大藻物种中发现,DMSP 的浓度随盐度的升高而增加<sup>[26-27]</sup>。

#### 1) 盐度对棕囊藻(*Phaeocystis*)产生 DMSP 及释放 DMS 的影响

棕囊藻培养液中盐度由  $25$  增加到  $50$ ,导致细胞内 DMSP 浓度的指数增加<sup>[62]</sup>。对球形棕囊藻香港株和汕头株进行实验得到了相同的结果<sup>[63]</sup>,盐度升高对球形棕囊藻细胞合成与积累 DMSP 有显著的促进作用,藻细胞释放到培养液中的 DMS 数量也明显升高。在对 *Hymenomonas carterae* 的研究中发现:随着培养基中盐度的增加,细胞内 DMSP 浓度与 DMS 排放速率都增加<sup>[26]</sup>,现场海水研究结果也表明水体中 DMS 浓度与盐度呈正相关<sup>[64]</sup>。已有研究表明棕囊藻细胞内 DMSP 裂解酶的存在,并且随内源性 DMSP 浓度的增加酶活性也会升高。因此盐度升高会导致 DMSP 酶裂解作用增强继而导致 DMS 浓度增加<sup>[56]</sup>。

#### 2) 盐度对 *E. huxleyi* 产生 DMSP 及释放 DMS 的影响

盐度对 *E. huxleyi* 释放 DMS 有一定的影响,但不是单纯的线性关系。在生长最好的盐度  $35$  条件下培养,DMS 产量不高,变化不大,但过高和过低的盐度都促进了 DMS 的释放<sup>[37]</sup>。在 *Ulva* 中 DMSP 可能是一种渗透压调节剂<sup>[65-67]</sup>,DMSP 裂解酶通过调节细胞 DMSP 的浓度从而对盐度的变化作出响应。当环境盐度升高时,藻细胞内必然会合成并积累更多的 DMSP 来维持体内渗透压平衡,而在盐度下降时,细胞会将高浓度的 DMSP 释放到体外。内源性 DMSP 裂解酶活性速率与细胞内 DMSP 浓度变化相一致,因此盐度变化使 DMSP 浓度增大继而裂解酶活性增强,DMS 浓度也升高了<sup>[56]</sup>。

#### 3) 盐度对河口沉积物中 DMS 及 MeSH 形成的影响

在 Ave 河口所有站点进行盐处理实验<sup>[68]</sup>发现,DMS 累积速率均随盐度的增加而逐渐降低。Visscher 等通过研究不同盐度的超盐度池中微生物的生长,分析盐度对进入大气的 DMS 通量的调节作用,结果表明,与较高的盐度池相比,较低盐度池内的 DMS 累积量更多<sup>[69]</sup>。2 个实验结果一致,表明低盐度刺激 DMS 生产。这些说明盐度影响细胞外 DMSP 和蛋氨酸(甲硫氨酸)的降解速率。DMS 的累积速率随盐度的变化关系可以归因于,在低盐度条件下,由 DMSP 和蛋氨酸转化生成的 DMS 增多或抑制了 DMS 的分解。盐度同样影响 MeSH(甲硫醇)的净生产,随着盐度的增加,MeSH 的累积速率增加。该结果表明<sup>[68]</sup>,由 DMSP 分解产生的 MeSH 只占 MeSH 生产总量的一小部分。

### 1.4 酸度的影响

Del Valle 等<sup>[70]</sup>研究了 DMSP 在不同酸度条件下的降解情况。体积分数为  $0.5\%$ (同下)的  $\text{H}_2\text{SO}_4$  处理后,总 DMSP 的浓度在前  $5 \text{ min}$  降低了  $31\%$ ,在之后的  $2 \text{ h}$  内没有进一步损耗。 $0.013\%$   $\text{H}_2\text{SO}_4$  处理后,总 DMSP 的浓度前  $5 \text{ min}$  降低了  $61\%$ ,并且以较慢的速度继续消耗  $25 \text{ min}$ ,达稳定时总 DMSP 的浓度降低了

68%。一般来说,酸的浓度越高,总 DMSP 的损耗量越小。但对于  $\text{H}_2\text{SO}_4$  而言,酸的体积分数由 0.013% 升高至 0.5%,总 DMSP 的消耗量逐渐减少,但当酸的体积分数增加至 1% 时,总 DMSP 的消耗量与 0.5% 时大致相等。

关于不同类型酸对 DMSP 分解的影响,分别用  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_4$  和 TCA 在不同浓度条件下对培养液进行酸化,酸化 2 h 后,总 DMSP 浓度均明显降低,发现 DMSP 分解与酸的类型无关<sup>[70]</sup>。

研究发现<sup>[70]</sup>,不同海域海水中,酸对 DMSP 分解的影响不同。酸化使罗斯海海水样品中的 DMSP 大幅度分解消耗,与未酸化的样品相比,DMSP 浓度降低 84%。南极半岛西部的 Palmer Station 附近的海水样品经酸化后,同样导致 DMSP 浓度降低,但是并非每个样品都降低,且 DMSP 的损失没有罗斯海的严重。相反,墨西哥湾北部的 Mobile Bay 中的海水样品酸化不会引起 DMSP 浓度的变化。通过培养浮游植物实验来分析其原因,测试的几种浮游藻类中,只有 *Phaeocystis* 属中的 DMSP 在酸化后严重损失。由此判定 *Phaeocystis* 属造成了不同海域酸效应的不同。

对于不同浮游植物种类,酸对 DMS 的产生和总 DMSP 消耗有不同的影响。用体积分数为 0.5% 的  $\text{H}_2\text{SO}_4$  作为酸处理标准,从 5 种不同的生物群落(Cryptophytes, Diatoms, Dinoflagellates, Pelagophytes 和 Prymnesiophytes)中选取 14 种不同的浮游植物进行酸化实验,检测 DMS 的产生和总 DMSP 的损耗。酸化后产生 DMS 的只有 *P. antarctica* (CCMP1871), *P. globosa* (CCMP627) 和 *E. huxleyi* (CCMP373)。在 *P. antarctica* 和 *P. globosa* 的群体生活中,DMSP 发生损耗。尽管在单细胞 *P. globosa* 中有很高的裂解酶活性,但却并未发生 DMSP 的损耗<sup>[66]</sup>。

酸对不同存在形态 DMSP 分解有影响。酸化处理后,溶解态 DMSP 没发生转变。通过气相色谱仪分析得到的酸化后 DMSP 的损耗主要来自于颗粒态的 DMSP(细胞内的 DMSP),并且这种转化是以细胞为媒介的。以上研究结果都表明:酸的浓度大小、浮游植物种类和 DMSP 的存在形态均会对酸化条件下 DMSP 的降解造成影响<sup>[70]</sup>。

### 1.5 颗粒粒度的影响

同 DMSPd 浓度条件下,未过滤样品中的 DMSPd 消耗速率比过滤样品要快。两者相比较,总的 DMSPd 消耗动力学不同。未过滤样品中 DMSPd 消耗动力学曲线(包括 DMSP 的分解和脱甲基化)显示的  $K_m$  值,比过滤样品的表观  $K_m$  值高出近一个数量级。因为过滤过程移除了颗粒态有机物质(浮游植物细胞和伴生细菌),这表明与颗粒物伴生的 DMSP 裂解酶适应较高浓度的 DMSPd。过滤后的样品中 DMS 生产由浮游细菌和自由酶所支配其表观  $K_m$  值较低,表明其适应较低浓度的 DMSPd<sup>[71]</sup>。

总 DMSP 的消耗包括 DMSPd 的吸收、分解和脱甲基作用。DMSPd 的分解通常为总 DMSP 消耗量的 5%~30%,有时可能高达 60%。DMSPd 的分解分数在过滤样品中为 5%,在未过滤样品中为 28%,表明与浮游细菌相比,在部分生物群落中更易发生 DMSP 的裂解过程。DMSPd 的分解分数随 DMSPd 浓度的升高而升高,表明这种效应可能与 DMSPd 的丰度有关,当细菌暴露于高的 DMSPd 浓度下时,DMSPd 仅仅作为一种碳源被利用,因为它们的硫需求已经达到满足<sup>[67]</sup>。

### 1.6 藻类生长期对 DMSP 转化的影响

对 *Phaeocystis* sp. 进行批处理培养,在 *Phaeocystis* sp. 不同的细胞生长阶段,由 DMSP 转化为 DMS 的速率变化范围为  $0.65\sim 14.2 \text{ nmol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ ,较高值出现在细胞的早期指数增长阶段,较低值出现在细胞的稳定阶段,16 d 以后的细胞衰老期为  $0.31 \text{ nmol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ 。在 *Phaeocystis* sp. 衰老培养液中,由于细胞数不断减少并且细胞基本上不活跃,所以 DMSP 的转化速率降低<sup>[72]</sup>。

*Phaeocystis* sp. 分批培养液指数增长阶段末期,细胞活性下降,至少部分是因为参与 DMSP 转化的酶系统整体亲和力下降。没有证据证明是由于介质中抑制化合物的积累或酶的部分不活跃。或许,从指数增长期向稳定期转换期间,细胞生理学改变从而导致 DMSPd 穿过细胞膜的速率下降并且细胞内 DMSP 浓度调

节机制发生改变,因此 DMSPd 的转换减少了<sup>[70]</sup>。

### 1.7 季节变化对 DMSP 周转的影响

对 Vineyard Sound 海水进行不同季节的研究,发现 DMSP 去除和裂解动力学参数存在显著差异<sup>[70]</sup>。4 月下旬 DMS 生产速率平均占 DMSP 去除速率的 20%,但是一个月以后增加到 35%~67%。这种变化表明 DMSP 向 DMS 转化效率大幅增加。在 Vineyard Sound 进行的动力学分析表明:由 DMSP 形成 DMS 的分数是一个动态的量。虽然海洋表面的细菌总量随季节的变化很小<sup>[73]</sup>,但是某些海洋细菌的亚种群可能具有高度的季节依赖性,正如对温带沿海水域的 *Synechococcus* spp. 进行观察所得到的结果一致<sup>[74]</sup>。

在一个广泛的亚热带温带及亚寒带水域范围内<sup>[29]</sup>,从冬天到夏天表层海水的 DMS : Chl-*a* 比值增加了 10~50 倍。这种季节模式与使用 DMS 作为生长基质<sup>[75]</sup> 的细菌的紫外光抑制及 DMS 光降解率<sup>[76]</sup> 的波动有关;但是,这种模式也可能是由于在更高的太阳紫外压力下,有更多的藻类 DMSP 生产且溶解生成的 DMS 增加。

### 1.8 氧化压力的影响

DMSP 及其分解产物(DMS、丙烯酸、二甲基亚砷和甲烷亚磺酸)容易清除羟基自由基和其他活性氧,因此可以作为一种抗氧化系统,通过 DMSP 的酶催化裂解反应进行部分调节<sup>[29]</sup>。在海洋藻类培养中,氧化压力如太阳紫外线辐射<sup>[77]</sup>、CO<sub>2</sub> 限制<sup>[78]</sup>、Fe 限制及高浓度的 Cu<sup>2+</sup> 和 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 会大大的增加细胞 DMSP 浓度并且促使其裂解为 DMS。这都表明,海洋浮游植物中 DMSP 及 DMS 动力学与这些压力因素之间存在直接联系。

生物一般通过调节抗氧化系统来适应氧化压力<sup>[75,79]</sup>。紫外氧化压力可以促进抗氧化系统的新陈代谢感应<sup>[75]</sup>,并且消耗细胞抗氧化剂(DMSP 和 DMS)。DMS 累积的最高值发生在中等水平的紫外压力下。当暴露于太阳紫外辐射下时,DMS 和 DMSP 与 Chl-*a* 的比值增加,因为在更高的太阳紫外压力下,有更多的藻类 DMSP 生产而且溶解生成的 DMS 也增加。硅藻 *Thalassiosira pseudonana* 在 CO<sub>2</sub> 受限和铁受限的情况下,细胞 DMSP 浓度增加了 20~60 倍,DMS : 细胞数比值增大。通过实验测量 2 种 Chlorophyte 大型藻类 (*Ulva lactuca* 和 *U. clathrata*) 中 DMS 的生产与 *p*CO<sub>2</sub> 的关系,了解 *p*CO<sub>2</sub> 对海洋大型藻类的影响,发现随着 *p*CO<sub>2</sub> 的增加 DMS 的生产速率明显下降<sup>[80]</sup>。CO<sub>2</sub> 和铁受限对其他物种有类似的效应。*E. Huxleyi* 暴露于另外 2 种氧化压力下(高 Cu<sup>2+</sup> 及 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) 时,DMS : 细胞数比值增加了 9~15 倍。

### 1.9 抑制剂对 DMSP 降解的影响

研究表明,抗生素 CAP 及 TET 不能完全有效地阻止 DMSP 降解。样品中加入 CAP-TET 以后,颗粒态 DMSP 的浓度大幅下降而 DMSPd 基本保持不变<sup>[81]</sup>。该结论亦被其他一些研究证实。CAP-TET 只是部分抑制 DMSPd 向 DMS 的生产<sup>[82]</sup>,但是它却能强烈抑制 DMS 的消耗。研究各种化学抑制剂包括 CHCl<sub>3</sub>、叠氮化物和一些抗生素均很难完全阻止 DMSP 分解为 DMS。高压灭菌法是唯一可以消除河口水样 DMS 生产活动的方法<sup>[80]</sup>。抗生素可以抑制真核微生物<sup>[83]</sup>。因为实验中并没有隔离 DMSP 降解细菌,所以 CAP-TET 的部分抑制作用可能是由于细菌参与了 DMSP 的降解。

CHCl<sub>3</sub> 对 DMSP 降解或细菌生产几乎没有影响<sup>[81]</sup>,这与 Kiene 的结论<sup>[82]</sup> 一致。另一方面,CHCl<sub>3</sub> 是 DMS 移除的强有力的抑制剂,氯仿抑制法可以对 DMS 的转换率给出合理估计。因为 DMS 的继续消费受阻,所以 DMS 的积累速度就是对 DMS 消除速率的估计。

Kiene 和 Gerard<sup>[84]</sup> 研究发现,DMSP 结构类似物 GBT<sup>[85]</sup> 与其他类似物 DMSP 结构类似物(如胆碱 choline、脯氨酸、二肉碱 carnitine、甲基甘氨酸 dimethylglycine) 相比,能更有效地抑制 DMSPd 的降解。与 Kiene 和 Service 的研究结果<sup>[86]</sup> 一致,500 nmol · L<sup>-1</sup> GBT 能部分抑制海水中 DMSPd 的降解,短时间内浓度为 1~50  $\mu$ mol · L<sup>-1</sup> 的 GBT 能够有效地抑制 DMSPd 降解,对 DMSP 降解的酶活性及甲基化途径也有明

显的抑制作用。目前 GBT 抑制剂法是测定 DMSPd 消费速率的一种重要方法。

## 2 展 望

DMSP 及其降解产物 DMS 是海洋微生物食物链的碳和硫通量的重要组分,海洋 DMS 释放对全球硫循环至关重要。综上所述,温度、盐度、 $p\text{CO}_2$ 、溶解氧等是影响 DMSP 降解的重要因素,它们之间呈函数关系。关于生态系统中控制 DMSP 生物降解途径的环境因素,可用的数据和资料很有限。尤其是 DMSP 及其产物在藻细胞内的生理功能还不明确。结合海洋硫循环的研究现状和海洋化学发展的趋势,今后可进一步拓展研究的方向:1)研究量化 DMSP 和 DMS 对碳和硫通量的贡献。目前有研究人员用颗粒态 DMSP 与 Chl-*a* 的比率来量化碳和硫通量,这种计算方法有不确定性,因此对于生态环境中 DMSP 及其降解过程的方法研究仍需继续创立。2)DMSP 的酶裂解反应是其重要的降解途径之一,因此其酶活性的探索至关重要。顶空分析法是一种快速和有效的技术,用以估计和比较不同来源的 DMSP 裂解酶活性及 DMS 的生产速率。但截至目前还未对其测量 DMSP 裂解酶活性进行严格检验,不能有效判定其局限性。因此,应对 DMSP 裂解酶进一步研究并且建立标准方案,使未来 DMSP 裂解酶活性的测量更有对比性。3)经过海洋生物学、大气化学、气候科学领域研究人员花费 25 a 时间研究海洋硫排放对气候的生物调节作用,对 CLAW 假说提出了新的发展和挑战。CLAW 假说能否经受住时间的考验,还需要对 DMSP 降解产生 DMS 的过程进行深入研究,从而对硫排放有更透彻地了解。4)海洋酸化是大气中  $\text{CO}_2$  压力持续增加的必然结果,工业革命前平均 pH 为 8.2,目前已降为 8.1,预计到 2100 年 pH 会降到 7.8。研究发现 DMSP 和 DMS 的代谢受  $p\text{CO}_2$  的影响很大,因此未来  $p\text{CO}_2$  的增加对藻类中 DMSP 的降解过程的影响也是进一步研究的重点。

### 参考文献 (References):

- [1] KELLER M D, BELLOWS W K, GUILLARD R R L. Dimethyl sulfide production in marine phytoplankton[J]. *Biogenic Sulfur in the Environment*, 1989, 393: 167-182.
- [2] KARSTEN U, KÜCK K, DANIEL C, et al. A method for complete determination of dimethylsulphoniopropionate (DMSP) in marine macroalgae from different geographical regions[J]. *Phycologia*, 1994, 33(3): 171-176.
- [3] MATRAI P A, KELLER M D. Total organic sulfur and dimethylsulphoniopropionate in marine phytoplankton; intracellular variations[J]. *Marine Biology*, 1994, 119(1): 61-68.
- [4] MTEFELS J, STEINKE M, TURNER S, et al. Environmental constraints on the production and removal of the climatically active gas dimethylsulphide (DMS) and implications for ecosystem modelling[J]. *Biogeochemistry*, 2007, 83(1-3): 245-275.
- [5] TANG K W, SIMÓ R. Trophic uptake and transfer of DMSP in simple planktonic food chains[J]. *Aquatic Microbial Ecology*, 2003, 31(2): 193-202.
- [6] ARCHER S D, STELFOX-WIDDICOMBE C E, BURKILL P H, et al. A dilution approach to quantify the production of dissolved dimethylsulphoniopropionate and dimethyl sulphide due to microzooplankton herbivory[J]. *Aquatic Microbial Ecology*, 2001, 23(2): 131-145.
- [7] SIMO R, ARCHER S D, GILPIN L, et al. Coupled dynamics of dimethylsulphoniopropionate and dimethylsulphide cycling and the microbial food web in surface waters of the North Atlantic[J]. *Limnology and Oceanography*, 2002, 47(1): 53-61.
- [8] VILA-COSTA M, DEL VALLE D A, GONZÁLEZ J M, et al. Phylogenetic identification and metabolism of marine dimethylsulphide-consuming bacteria[J]. *Environmental Microbiology*, 2006, 8(12): 2189-2200.
- [9] KIENE R P, LINN L J, GONZÁLEZ J, et al. Dimethylsulphoniopropionate and methanethiol are important precursors of methionine and protein-sulfur in marine bacterioplankton[J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 1999, 65(10): 4549-4558.
- [10] DACEY J W H, HOWSE F A, MICHAELS A F, et al. Temporal variability of dimethylsulphide and dimethylsulphoniopropionate in the Sargasso Sea[J]. *Deep-Sea Research Part I*, 1998, 45(12): 2085-2104.
- [11] SIMÓ R, PEDRÓS-ALIÓ C. Role of vertical mixing in controlling the oceanic production of dimethyl sulphide[J]. *Nature*, 1999, 402(6760): 396-399.
- [12] VILA-COSTA M, PINHASSI J, ALONSO C, et al. An annual cycle of dimethylsulphoniopropionate-sulfur and leucine assimilating bacterioplankton in the coastal NW Mediterranean[J]. *Environmental Microbiology*, 2007, 9(10): 2451-2463.

- [13] VILA-COSTA M, KIENE R P, SIMÓ R. Seasonal variability of the dynamics of dimethylated sulfur compounds in a coastal northwest Mediterranean site[J]. *Limnology and Oceanography*, 2008, 53(1): 198-211.
- [14] HOWARD E C, SUN S, BIERS E J, et al. Abundant and diverse bacteria involved in DMSP degradation in marine surface waters[J]. *Environmental Microbiology*, 2008, 10(9): 2397-2410.
- [15] BRIMBLECOMBE P, SHOOTER D. Photo-oxidation of dimethylsulphide in aqueous solution[J]. *Marine Chemistry*, 1986, 19(4): 343-353.
- [16] TOOLE D A, KIEBER D J, KIENE R P, et al. Photolysis and the dimethylsulfide (DMS) summer paradox in the Sargasso Sea[J]. *Limnology and Oceanography*, 2003, 48(3): 1088-1100.
- [17] SIMÓ R. Production of atmospheric sulfur by oceanic plankton: biogeochemical, ecological and evolutionary links[J]. *Trends in Ecology & Evolution*, 2001, 16(6): 287-294.
- [18] VILA-COSTA M, SIMÓ R, HARADA H, et al. Dimethylsulfoniopropionate uptake by marine phytoplankton[J]. *Science*, 2006, 314(5799): 652-654.
- [19] BATES T S, LAMB B K, GUENTHER A, et al. Sulfur emissions to the atmosphere from natural sources[J]. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 1992, 14(1-4): 315-337.
- [20] CHARLSON R J, LOVELOCK J E ANDREAE M O, et al. Oceanic phytoplankton, atmospheric sulphur, cloud albedo and climate[J]. *Nature*, 1987, 326(6114): 655-661.
- [21] SHAW G E. Bio-controlled thermostasis involving the sulfur cycle[J]. *Climatic Change*, 1983, 5(3): 297-303.
- [22] QUINN P K, BATES T S. The case against climate regulation via oceanic phytoplankton sulphur emissions[J]. *Nature*, 2011, 480(7375): 51-56.
- [23] KIENE R P, LINN L J, BRUTON J A. New and important roles for DMSP in marine microbial communities[J]. *Journal of Sea Research*, 2000, 43(3): 209-224.
- [24] SIMÓ R. From cells to globe: approaching the dynamics of DMS (P) in the ocean at multiple scales[J]. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*, 2004, 61(5): 673-684.
- [25] DICKSON D M, JONES R G W, DAVENPORT J. Steady state osmotic adaptation in *Ulva lactuca*[J]. *Planta*, 1980, 150(2): 158-165.
- [26] VAIRAVAMURTHY A, ANDREAE M O, IVERSON R L. Biosynthesis of dimethyl sulfide and dimethyl propiothetin by *Hymenomonas carterae* in relation to sulfur source and salinity variations[J]. *Limnology and Oceanography*, 1985, 30: 59-70.
- [27] VISSCHER P T, VAN GEMERDEN H. Production and consumption of dimethylsulfoniopropionate in marine microbial mats[J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 1991, 57: 3237-3242.
- [28] KIRST G O, THIEL C, WOLFF H, et al. Dimethylsulfoniopropionate (DMSP) in icealgae and its possible biological role[J]. *Marine Chemistry*, 1991, 35(1): 381-388.
- [29] SUNDA W, KIEBER D J, KIENE R P, et al. An antioxidant function for DMSP and DMS in marine algae[J]. *Nature*, 2002, 418(6895): 317-320.
- [30] HOWARD E C, HENRIKSEN J R, BUCHAN A, et al. Bacterial taxa that limit sulfur flux from the ocean[J]. *Science*, 2006, 314(5799): 649-652.
- [31] CURSON A R J, ROGERS R, TODD J D, et al. Molecular genetic analysis of a dimethylsulfoniopropionate lyase that liberates the climate-changing gas dimethylsulfide in several marine  $\alpha$ -proteobacteria and *Rhodobacter sphaeroides*[J]. *Environmental Microbiology*, 2008, 10(3): 757-767.
- [32] TODD J D, ROGERS R, LI Y G, et al. Structural and regulatory genes required to make the gas dimethyl sulfide in bacteria[J]. *Science*, 2007, 315(5812): 666-669.
- [33] MOPPER K, TAYLOR B F. Biogeochemical cycling of sulfur; thiols in coastal marine sediments[C] // ACS Symposium Series. New York: Oxford University Press, 1986, 305: 324-339.
- [34] KIENE R P, TAYLOR B F. Biotransformations of organosulphur compounds in sediments via 3-mercaptopropionate[J]. *Nature*, 1988, 332: 148-150.
- [35] KIENE R P, TAYLOR B F. Demethylation of dimethylsulfoniopropionate and production of thiols in anoxic marine sediments[J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 1988, 54(9): 2208-2212.
- [36] KIENE R P, LINN L J. Distribution and turnover of dissolved DMSP and its relationship with bacterial production and dimethylsulfide in the Gulf of Mexico[J]. *Limnology and Oceanography*, 2000, 45(4): 849-861.
- [37] KIENE R P. Decomposition of dissolved DMSP and DMS in estuarine waters; dependence on temperature and substrate concentration[J]. *Marine Ecology Progress Series*, 1991, 76: 1-11.
- [38] ANDRENE M O, BARNARD W R. Determination of trace quantities of dimethyl sulfide in aqueous solutions[J]. *Analytical Chemistry*,

- 1983,55(4):608-612.
- [39] STEINKE M, MALIN G, TURNER S M, et al. Determinations of dimethylsulphoniopropionate (DMSP) lyase activity using headspace analysis of dimethylsulphide (DMS)[J]. *Journal of Sea Research*, 2000, 43(3):233-244.
- [40] KIRST G O, WIENCKE C. Ecophysiology of polar algae[J]. *Journal of Phycology*, 1995, 31(2):181-199.
- [41] STEINKE M, WOLFE G V, KIRST G O. Partial characterisation of dimethylsulphoniopropionate (DMSP) lyase isozymes in 6 strains of *Emiliania huxleyi*[J]. *Marine Ecology-Progress Series*, 1998, 175:215-225.
- [42] BROWN C W, YODER J A. Coccolithophorid blooms in the global ocean[J]. *Journal of Geophysical Research; Oceans (1978-2012)*, 1994, 99(C4):7467-7482.
- [43] KELLER M D. Dimethyl sulfide production and marine phytoplankton; the importance of species composition and cell size[J]. *Biological Oceanography*, 1989, 6(5-6):375-382.
- [44] NISHIGUCHI M K, SOMERO G N. Temperature and concentration dependence of compatibility of the organic osmolyte  $\beta$ -dimethylsulphoniopropionate[J]. *Cryobiology*, 1992, 29(1):118-124.
- [45] KARSTEN U, KÜCK K, VOGT C, et al. Dimethylsulphoniopropionate production in phototrophic organisms and its physiological function as a cryoprotectant[M]. New York: Springer US, 1996:143-153.
- [46] GRÖNE T, KIRST G O. Aspects of dimethylsulphoniopropionate effects on enzymes isolated from the marine Phytoplankter *tetraselmis subcordiformis* (Stein)[J]. *Journal of Plant Physiology*, 1991, 138(1):85-91.
- [47] MEYERDIERKS D. Ecophysiology of the dimethylsulphoniopropionate (DMSP) content of temperate and polar phytoplankton communities in comparison with cultures of the coccolithophore *Emiliania huxleyi* and the Antarctic diatom *Nitzschia lecontei*[J]. *Ber Polarforsch Berliner Geographische Studien*, 1997:233.
- [48] SHEETS E B, RHODES D. Determination of DMSP and other onium compounds in *Tetraselmis subcordiformis* by plasma desorption mass spectrometry[M]. New York: Springer US, 1996:55-63.
- [49] VAN RIJSSEL M, GIESKES W W C. Temperature, light, and the dimethylsulphoniopropionate (DMSP) content of *Emiliania huxleyi* (Prymnesiophyceae)[J]. *Journal of Sea Research*, 2002, 48(1):17-27.
- [50] OUYANG L J, GAO Y H, LIN R C, et al. The production of DMS by *Emiliania huxleyi* (Haptophyceae) under different salinity and temperature conditions[J]. *Journal of Xiamen University; Nature Science*, 2006, 45:221-224. 欧阳丽佳, 高亚辉, 林荣澄, 等. 球石藻在不同温度和盐度下产二甲基硫(DMS)的研究. *厦门大学学报:自然科学版*, 2006, 45:221-224.
- [51] LISS P S, MALIN G, TURNER S M, et al. Dimethyl sulphide and Phaeocystis: a review[J]. *Journal of Marine Systems*, 1994, 5:41-53.
- [52] BUMA A G J, BANO N, VELDHUIS M J W, et al. Comparison of the pigmentation of two strains of the Prymnesiophyte *Phaeocystis* sp. Neth[J]. *Journal of Sea Research*, 1991, 27:173-182.
- [53] KIENE R P, LINN L J. The fate of dissolved dimethylsulphoniopropionate (DMSP) in seawater; tracer studies using  $^{35}\text{S}$ -DMSP[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2000, 64(16):2797-2810.
- [54] DACEY J W H, BLOUGH N V. Hydroxide decomposition of dimethylsulphoniopropionate to form dimethylsulphide[J]. *Geophysical Research Letters*, 1987, 14(12):1246-1249.
- [55] DE SOUZA M P, YOCH D C. Purification and characterization of dimethylsulphoniopropionate lyase from an alcaligenes-like dimethyl sulphide-producing marine isolate[J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 1995, 61(1):21-26.
- [56] DE SOUZA M P, CHEN Y P, YOCH D C. Dimethylsulphoniopropionate lyase from the marine macroalga *Ulva curvata*: purification and characterization of the enzyme[J]. *Planta*, 1996, 199(3):433-438.
- [57] DE SOUZA M P, YOCH D C. Comparative physiology of dimethyl sulphide production by dimethylsulphoniopropionate Lyase in *Pseudomonas doboroffii* and *Alcaligenes* sp. Strain M3A[J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 1995, 61(11):3986-3991.
- [58] KADOTA H, ISHIDA Y. Effect of salts on enzymatical production of dimethyl sulphide from *Gyrodinium cohnii*[J]. *Bulletin of the Japanese Society of Scientific Fisheries*, 1968, 34:512-518.
- [59] DIAZ M R, TAYLOR B F. Comparison of dimethylsulphoniopropionate (DMSP) lyase activity in a prokaryote and a eukaryote[C]// 94th General Meeting of the American Society for Microbiology. Washington DC: American Society Microbiology, 1994:319.
- [60] KATHLEEN M, LEDYARD K M, JOHN W H, DACEY J W H. Microbial cycling of DMSP and DMS in coastal and oligotrophic seawater[J]. *Limnology and Oceanography*, 1996, 41(1):33-40.
- [61] GONZALEZ J M, KIENE R P, MORAN M A. Transformation of sulfur compounds by an abundant lineage of marine bacteria in the alpha-subclass of the class Proteobacteria[J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 1999, 65:3810-3819.
- [62] STEFELS J. Physiological aspects of the production and conversion of DMSP in marine algae and higher plants[J]. *Journal of Sea Research*, 2000, 43:183-197.

- [63] WANG Y, QI Y Z, SHEN P P, et al. Effects of temperature and salinity on DMSP production in *Phaeocystis globosa* [J]. Acta Hydrobiologica Sinica, 2003, 27(4): 367-371. 王艳, 齐雨藻, 沈萍萍, 等. 温度和盐度对球形棕囊藻细胞 DMSP 产量的影响 [J]. 水生生物学报, 2003, 27(4): 367-371.
- [64] IVERSON R L, NEARHOOF F L, ANDREAE M O. Production of dimethyl sulfonium propionate and dimethylsulfide by phytoplankton in estuarine and coastal waters [J]. Limnology and Oceanography, 1989, 34: 53-67.
- [65] DICKSON D M, JONES R G W, DAVENPORT J. Steady state osmotic adaptation in *Ulva lactuca* [J]. Planta, 1980, 150(2): 158-165.
- [66] VAIRAVAMURTHY A, ANDREAE M O, IVERSON R L. Biosynthesis of dimethyl sulfide and dimethyl propiothetin by *Hymenomonas carterae* in relation to sulfur source and salinity variations [J]. Limnology and Oceanography, 1985, 30: 59-70.
- [67] DICKSON D J J, KIRST G O. Osmotic adjustment in marine eukaryotic algae: The role of inorganic ions, quaternary ammonium, tertiary sulfonium and carbohydrates solutes: II. Prasinophytes and haptophytes [J]. New Phytologist, 1987, 106: 657-666.
- [68] VISSCHER P T, BAUMGARTNER L K, BUCKLEY D H, et al. Dimethyl sulphide and methanethiol formation in microbial mats: potential pathways for biogenic signatures [J]. Environmental Microbiology, 2003, 5(4): 296-308.
- [69] KIENE R P. Microbial cycling of organosulfur gases in marine and freshwater environments [J]. International Version Theory Angewandte Limnology, 1996, 25: 137-151.
- [70] DEL VALLE D A, SLEZAK D, SMITH C M, et al. Effect of acidification on preservation of DMSP in seawater and phytoplankton cultures: Evidence for rapid loss and cleavage of DMSP in samples containing *Phaeocystis* sp. [J]. Marine Chemistry, 2011, 124(1): 57-67.
- [71] SCARRATT M, CANTIN G, LEVASSEUR M, et al. Particle size-fractionated kinetics of DMS production: where does DMSP cleavage occur at the microscale [J]. Journal of Sea Research, 2000, 43(3): 245-252.
- [72] VAN BOEKEL J S W H M. Production of DMS from dissolved DMSP in axenic cultures of the marine phytoplankton species *Phaeocystis* sp. [J]. Marine Ecology Progress Series, 1993, 97: 11-18.
- [73] FOGG G E. Review lecture: picoplankton [J]. Proceedings of the Royal Society of London (Series B) - Biological Sciences, 1986, 228(1250): 1-30.
- [74] WATERBURY J B, WATSON S W, VALOIS F W, et al. Biological and ecological characterization of the marine unicellular cyanobacterium *Synechococcus* [J]. Canadian Bulletin of Fisheries and Aquatic Sciences, 1986, 214: 71-120.
- [75] SIMÓR, PEDRÓS-ALIÓC. Role of vertical mixing in controlling the oceanic production of dimethylsulphide [J]. Nature, 1999, 402(6760): 396-399.
- [76] DACEY J W H, HOWSE F A, MICHAELS A F, et al. Temporal variability of dimethylsulfide and dimethylsulfoniopropionate in the Sargasso Sea [J]. Deep-Sea Research Part I, 1998, 45(12): 2085-2104.
- [77] LESSER M P, SHICK J M. Effects of irradiance and ultraviolet radiation on photoadaptation in the zooxanthellae of *Aiptasiapallida*: primary production, photoinhibition, and enzymic defenses against oxygen toxicity [J]. Marine Biology, 1989, 102(2): 243-255.
- [78] BUTOW B, WYNNE D, SUKENIK A, et al. The synergistic effect of carbon concentration and high temperature on lipid peroxidation in *Peridinium gatunense* [J]. Journal of Plankton Research, 1998, 20(2): 355-369.
- [79] OKAMOTO O K, PINTO E, LATORRE L R, et al. Antioxidant modulation in response to metal-induced oxidative stress in algal chloroplasts [J]. Archives of Environmental Contamination and Toxicology, 2001, 40(1): 18-24.
- [80] KERRISON P, SUGGETT D J, HEPBURN L J, et al. Effect of elevated  $p\text{CO}_2$  on the production of dimethylsulphoniopropionate (DMSP) and dimethylsulphide (DMS) in two species of *Ulva* (Chlorophyceae) [J]. Biogeochemistry, 2012, 110(1-3): 5-16.
- [81] RONALD P, KIENE. Dynamics of dimethylsulfoniopropionate in oceanic water Samples [M]. Marine Chemistry, 1992, 37: 29-52.
- [82] KIENE R P. Dimethyl sulfide production from dimethylsulfoniopropionate in coastal seawater samples and bacterial cultures [J]. Applied and Environmental Microbiology, 1990, 56(11): 3292-3297.
- [83] SHERR B F, SHERR E B, ANDREW T L, et al. Investigation of the trophic interactions between heterotrophic protozoa and bacterioplankton in estuarine water using selective metabolic inhibitors [J]. Marine Ecology Progress Series, 1986, 32: 169-179.
- [84] KIENE R P, GERARD G. Evaluation of glycine betaine as an inhibitor of dissolved dimethylsulfoniopropionate degradation in coastal waters [J]. Marine Ecology Progress Series, 1995, 128: 121-131.
- [85] KING G M. Distribution and metabolism of quaternary amines in marine sediments // BLACKBURN T H, SORENSEN J, eds. Nitrogen cycling in coastal coastal environments [M]. New York: John Wiley, 1988: 143-173.
- [86] KIENE R P, SERVICE S K. The influence of glycine betaine on dimethyl sulfide and dimethylsulfoniopropionate concentrations in seawater // ORENLAND R S, ed. The biogeochemistry of global change: radiatively important trace gases [M]. New York: Chapman and Hall, 1993: 654-671.

## Research Progress on the Degradation Process of the Dimethylsulfoniopropionate in Ocean

LIU Yue, YANG Gui-peng, LIU Chun-Ying, GAO Cai-Xia, LIU Huan-huan

( 1. *College of Chemistry and Chemical Engineering, Ocean University of China, Qingdao 266100, China;*

2. *Key Laboratory of Marine Chemistry Theory and Technology, Ministry of Education, Qingdao 266100, China*)

**Abstract:** Dimethylsulfide (DMS) is one of the most important and abundant biogenic volatile organic sulfides. The degradation process of its precursor, dimethylsulfoniopropionate (DMSP), has been received widespread attention. This paper reviews the various factors affecting the degradation process of DMSP, including temperature, concentrations of DMSP, oxygen, salinity, pH, particle size, algae growth phase, seasonal changes, oxidative stress, inhibitors, etc. These factors showed a certain functional relationship with DMSP degradation rate and impacted the degradation products of DMSP. The algae is the main source of DMSP, therefore the effects of temperature, salinity, acidity, etc on the biological production and transformation process of DMSP and DMS in different phytoplankton cells were emphatically discussed. Combined with the research status of marine sulfur cycle and the development trend of marine chemistry, the method of using the ratio of particulate DMSP and Chl-*a* to quantify the flux of carbon and sulfur, and the inspection technology of DMSP lyase activity were explored. The impacts of ocean acidification caused by the increased atmospheric CO<sub>2</sub> pressure on the degradation process of the algae DMSP would also be the focus of further studies.

**Key words:** dimethylsulfoniopropionate (DMSP); dimethylsulfide (DMS); degradation process

**Received:** April 11, 2014