

菌的细胞中获得质粒，但不能自发地产生质粒。同一类群的质粒具有不相容性，即属于同一类群的不同质粒不能在同一细胞中稳定共存；属于不同类群的质粒，则可稳定地共存于同一细胞内。

A. M. Chakrabarty 等人在假单胞杆菌中先后发现了 8 种携带操纵降解不同石油烃及其衍生物基因的质粒（表 2），他们把这类质粒统称为降解质粒 (degradative plasmids)。这 8 种降解质粒都具有上述一般细菌质粒的特性：（1）这些降解质粒都以一定频率从细胞里自发消失，而且都能被丝裂霉素 C 所消除。（2）这些降解质粒都可以通过接合作用 (conjugation) 以一定的频率从一个细菌细胞转移到另一些细菌细胞里去（表 3）。其中 CAM, SAL, XAL, TOL 和 NAH 等质粒，无论是在是否存在性因子或其它转移因子时，都能以较高的频率进行自身转移；而 OCT, XYL, MDL 和 QUI 等质粒是不能自身转移的，必须有可转移的 K 因子存在才会被激活而发生转移。（3）这些降解质粒中，除了 CAM 和 OCT 以及 SAL 和 XAL 分别属于同一类群而具有不相容性外，其余的都显示出相容性，即可以通过细菌细胞的接合作用把这些降解质粒转移到同一个细菌细胞中去，从而构成一个新型的多质粒细菌细胞。（4）在这种多质粒细胞中，所有被接合的降解质粒都保持它原先的功能，即在那些相应的石油烃及其衍生物的混合基质存在时，降解途径仍然被诱导出来，每种基质都可同时被降解。这就意味着，当用原油作为唯一碳源和能源时，多质粒细菌就会比单质粒的亲本

细菌具有更高的生长速度和更高的降解能力。

经过多年的研究，A. M. Chakrabarty 等人在 1975 年，把降解脂肪烃辛烷的细菌质粒 OCT、降解芳香烃二甲苯的细菌质粒 XYL、降解萘烃樟脑的细菌质粒 CAM，以及降解多环芳香烃萘的细菌质粒 NAH 接合到一个细菌细胞中去，结果得到了一个具有四个降解质粒的所谓“超级菌” (Superbacteria)。据称，这种“超级菌”能把原油中约 2/3 的烃类分解掉，比目前已知的任何自然菌株的降解能力都高。但是，被接合的质粒在这种多质粒的“超级菌”中的稳定性还比较差，它们在细胞复制过程中容易自发的丢失掉。这就有待于进一步采取有效措施，使这些多质粒在“超级菌”的细胞中稳定地保存下去。

A. M. Chakrabarty 等人进一步设想，如果能把这些石油烃的降解质粒连同细菌的固氮基因 (nif) 一起，通过必要的遗传手段转移到从海洋中分离到的假单胞杆菌细胞中去，并能稳定遗传的话，那么这种新型的细菌将会成为人们同海洋石油污染进行斗争的有力武器。

综上所述，在海洋石油污染的消除中，微生物的降解是一个不可忽视的部分。配合物理的和化学的除油措施，恰当地利用烃利用菌对石油烃类的降解作用来消除局部海域的油污，可能是一种有希望的途径。在这一总课题下，大力开展烃利用菌的自然生态调查和实验生态学的研究，是十分重要的基础工作；而通过遗传学的手段获得高效石油降解菌，并应用于实际（如油船在舱水的除油等），是一个大有希望的新动向。（参考文献略）

研究海洋古温度的重要手段——氧同位素分析法

高 良

(中国科学院海洋研究所)

1946 年诺贝尔奖金获得者、化学家尤里 (H. C. Urey) 在一次有关同位素的演讲中，作了一个水从玻璃杯中蒸发的试验，蒸汽带走较多的轻同位素 O^{16} ，最终在玻璃杯中富集了较

重的同位素 O^{17} 与 O^{18} 。海水比淡水更富集这些重同位素。以后，尤里通过进一步计算表明，在海洋碳酸盐中氧同位素的相对变化，部分地取决于沉淀碳酸盐时的水温。这启发了他，于

1947年提出了“地质温度计”的设想。现在已用到地质学的许多领域，特别是在研究第四纪的古气候、古温度中，成为一种极其重要的手段，所取得的惊人结论向第四纪古气候的传统观念提出了严重的挑战。

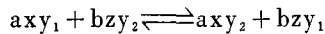
一、氧同位素测古温度的基本原理

氧是地壳中分布最广的元素，有六种同位素，其中 O^{16} 、 O^{17} 与 O^{18} 为稳定同位素，其丰度如表1所示。

表1 氧同位素丰度表

同位素	空气 (%)	蒸馏水 (%)
O^{16}	99.759	99.76
O^{17}	0.0374	0.042
O^{18}	0.2039	0.198

研究表明，各种元素大多是各种同位素的混合物。同一元素的同位素比值是各不相同的。说明在自然界中发生着同位素的分离过程，其中化学交换反应则是最常见的一种形式。同位素交换反应方程式为：



式中： x 、 y 、 z ——参于反应的原子； y_1 、 y_2 —— y 原子的二种同位素； a 、 b ——分子参于的数量。

式中 y_1 与 y_2 在 xy 与 zy 分子间进行交换，经过一定时间达到平衡，其平衡常数为：

$$K = \frac{[xy_2]^a \cdot [zy_1]^b}{[xy_1]^a \cdot [zy_2]^b} = \frac{[(xy_2/xy_1)]^a}{[(zy_2/zy_1)]^b}$$

同位素平衡通常用分馏系数(或交换系数) α 表示，它等于二个交换物质 xy 与 zy 在平衡时元素同位素 y 的相对含量的比值。即：

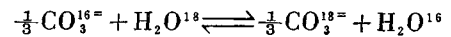
$$\alpha = \frac{(y_1/y_2)_{xy}}{(y_1/y_2)_{zy}}$$

由于只是单一原子间发生交换，平衡常数也就是分馏系数。 α 式中为直接测定的二个物质的同位素成分值，而 K 式中则是同位素交换至一定程度的分子浓度。

表2 碳酸盐-水系统的平衡常数K的理论值

绝对温度(K°)	0	273.1	298.1	400	500	600
平衡常数(K)	∞	1.033	1.026	1.011	1.004	1.0004

在古温度的研究中，主要是研究海相化石的碳酸盐骨骼与周围海水在平衡条件下进行沉淀的问题，其反应式为：



对于碳酸盐-水系统的平衡常数表达为：

$$K = \frac{(CO_3^{18})^{1/3} \cdot (H_2O^{16})}{(CO_3^{16})^{1/3} \cdot (H_2O^{18})} = \frac{(CO_3^{18})^{1/3} / (CO_3^{16})^{1/3}}{(H_2O^{18} / H_2O^{16})}$$

K 是碳酸盐离子中氧同位素比值与水中氧同位素比值的商，即矿物中氧同位素 O^{18}/O^{16} 比值为水中氧同位素比值的几倍。

尤里根据分子的摆动能量资料利用统计力学的方法，计算出了碳酸盐-水系统的交换反应在几个温度下的平衡常数理论值(表2与图1)。

从图1可以得出几点认识：

1. 交换反应时的温度与矿物中 O^{18} 含量成负相关。温度越高，同位素分馏越小，矿物中的 O^{18} 含量越少，与水中的氧同位素成分愈益接近。反之亦然。

2. 交换反应时的平衡常数略大于1，这说明矿物中的 O^{18} 比水中更为富集，约大

表3 在自然界中 O^{18} 含量变化表

物 体	δO^{18} 1) (‰)
雨、雪	-50—10
河、湖水	-20—30
海水(表层)	-0.6—2
海水(深层)	-0.45—0.14
月岩	2.8—7.2
玄武岩	6—7
花岗岩与火成岩	7—12
碳酸岩与硅酸岩(沉积岩)	7—38

1) δO^{18} 为相对于某一标准样的 O^{18}/O^{16} 的变化，详见下述。

2.2‰²⁾。

3. 在一般海洋条件下(0—30℃), 曲线段几乎近于直线。据尤里计算, 0—25℃的平衡常数的差值约等于0.0043, 温度每改变1℃, 矿物以及水中的O¹⁸/O¹⁶的差值改变0.172‰。

二、氧同位素

在现代海洋中的分布特征

目前不同作者已公布了许多有关地球上的不同水体、岩石及天体物质的氧同位素组成的测量结果。为了对O¹⁸含量的变化范围有一总认识, 把结果归纳为表3。

世界原子能委员会(IAEA)曾组织世界上十二个同位素实验室分别测定了同样的三个水样, 并算得这三种类型水的δO¹⁸的平均值, 以后又补充了另外两个实验室的数据, 列入表4。

海水的氧同位素组成比较稳定, 但也有局部变化。如距河口与水源较近, O¹⁸含量降低; 洋面海水强烈蒸发, 使表层海水O¹⁸增

表4 各类型水的δO¹⁸平均值

类型	取 样 点	平均δO ¹⁸
冰川水	格陵兰	-29.39
淡水	土壤水	-9.11
海水	北海的卡特加特海峡与波罗的海的混合水(表层)	+0.19

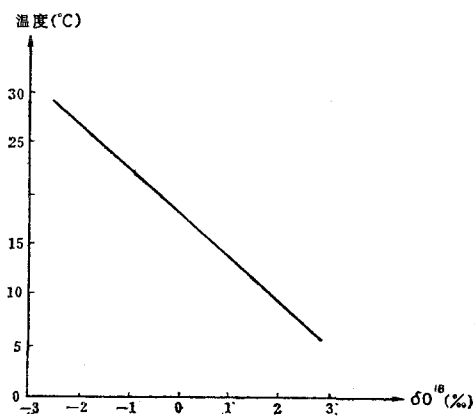


图1 碳酸盐中O¹⁸浓度随温度的变化

加。艾泼斯坦(Epstein)等还查明海水盐度与其δO¹⁸含量成线性关系(图2), 即盐度增加, δO¹⁸也随之增加。尽管如此, 对整个大洋的影响并不显著。艾泼斯坦等测定了世界各大洋不同水深的氧同位素组成(表5)。

表5 世界大洋各层海水的氧同位素成分

取 样 地 点				盐度(‰)	水深(米)	平均δO ¹⁸ (‰)		
大 西 洋								
北 纬	30°47'	西	25°25'	37.4	10	0.90		
	30°43'		25°25'	35.4	1000	0.05		
	26°25'		34°00'	34.9	5000	-0.28		
南 纬	00°13'	西	18°26'	35.5	25	0.48		
	00°13'		18°26'	35.0	500	-0.13		
	00°13'		18°26'	35.6	2500	-0.27		
	00°13'		18°26'	34.7	7500	-0.47		
北 纬	28°05'	经	60°49'	36.8	25	0.96		
	28°05'		60°49'	36.3	500	0.48		
	28°05'		60°49'	35.0	2000	-0.05		
	28°05'		60°49'	34.9	6000	-0.18		
	43°04'		00°40'	35.9	25	0.43		
	43°04'		00°40'	35.0	2000	-0.01		
南 纬	43°04'	经	00°40'	34.9	6000	-0.22		
	太 平 洋							
	北 纬		10°41'	西	00°15'	34.4	0	0.02
10°41'		00°15'	34.5		766	0.10		
10°41'		00°15'	34.6		1507	-0.07		
南 纬	14°15'	经	71°02'	36.0	0	0.92		
	02°52'		88°20'	34.4	20	-0.09		
	02°52'		88°20'	34.6	1000	-0.34		
	13°25'		149°30'	35.8	0	-0.34		
南 纬	13°25'	经	149°30'	34.6	1000	-0.20		
	13°25'		149°30'	34.7	4000	-0.48		
印 度 洋								
北 纬	10°06'	东	52°45'	35.5	20	0.27		
	10°06'		52°45'	35.0	500	-0.06		
南 纬	07°45'	经	120°30'	34.5	10	0.70		
	07°45'		120°30'	34.6	1000	-0.36		

2) 尤里等对碳酸盐-水平衡系统作了补充计算, 得到K_(0℃) = 1.022, K_(25℃) = 1.0176。

从分析各层海水的结果中得出结论, 在远离冰源及大陆的开阔大洋中, 水深在 500—2000 米内的氧同位素成分变化不大, 因此在分析其它物体的氧同位素成分时, 可把这种深层大洋水作为标准样来应用。

三、氧同位素测古温度的条件

测古温度的氧同位素法的基本依据是: 在海水中的氧和在海水中生成的含氧化合物(主要是碳酸盐类)的氧之间, O^{18} 的平衡分布取决于含氧化合物生成时的海水温度, 并且这种原始的氧同位素成分能在含氧化合物中完整地保存下来。

为了确信含氧化合物的温度记录的正确性及稳定性, 必须满足以下条件:

(一) 含氧化合物与水必须是在平衡条件下相互交换它们的氧的同位素。

现在初步查明, 能用来测定古温度的动物壳体有: 大部分软体动物, 拟软体动物的腕足类, 原生动物的有孔虫与棘皮动物的海胆等。在软体动物中应用最广的是箭石(Belemnoidea), 箭石出现于二迭纪至始新世, 中生代最普遍。箭石的鞘结构致密, 原始氧同位素成分保存良好, 它是测定中生代古温度的最好对象, 现在国外积累的大量古温度资料大部分是按中生代的箭石鞘得到的。第四纪的古温度则主要是由有孔虫及其它软体动物得到的。

(二) 预先知道海水的同位素组成, 并且确信在地质历史时期内它的这一组成基本没有变化。

在海水中生成的矿物的氧同位素组成, 取决于二个条件, 一是海水的氧同位素组成, 二是生成矿物时的海水温度。如若按在实验室中测得的矿物的 O^{18} 含量来确定生成矿物时的海水温度, 则必须知道海水的 O^{18} 含量及其在地质历史时期内的稳定性。

(三) 含氧化合物与海水平衡交换之后所取得的氧同位素含量必须完整地保存下来。

有机碳酸盐在成岩过程中可能改变原始的 O^{18}/O^{16} 比值的途径有三种: 再交换、再结晶

和污染。

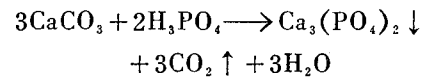
四、氧同位素测古温度的技术

(一) 化学处理技术

测定方法通常是从碳酸盐中分离出 CO_2 气体, 再将 CO_2 气体送入质谱仪测定氧同位素成分。

从碳酸盐制备 CO_2 通常是用酸分解的方法实现的。

研究表明, 最理想的酸要算是磷酸, 其反应式为:



在反应之前, 需对碳酸盐与磷酸作预处理, 以便取得纯净的 $CaCO_3$ 与 100% 的磷酸。在麦克雷(McCrea)的研究基础之上, 由艾泼斯坦等人制定的最终处理过程如下:

1. 碳酸盐的提纯过程 首先氮气以 0.4 毫升/秒的速度通过温度达 $500^\circ C$ 的充满 Cu 的加热炉, 以便清洗氮气。然后氮气通过用液氮冷却的充满活性碳的收集器之后, 入焙烧炉。在接通焙烧炉之前连续吹氮 20 分钟并重复六次, 这样从炉中清除全部空气。当炉中温度小于 $200^\circ C$ 时, 把粉末状的碳酸盐样品置入白金坩埚中放入炉内, 在炉温 $500^\circ C$ 下连续加热 30 分钟, 同时继续吹氮, 以便去掉从碳酸盐中加热分解的有机质的挥发产物, 同时在样品上造成惰性空气。最后得到灰色的 $CaCO_3$ 。

2. 100% 的磷酸制备过程 把 3 份(重量计)五氧化磷(分析纯)加入 7 份(重量计)85%的正磷酸之中。然后加入少量铬酐(CrO_3)至溶液略带黄色。溶液在 $200^\circ C$ 下加热 7 小时, 变为绿色。再加入约 3 毫升的 H_2O_2 , 并继续在 $220^\circ C$ 下加热 4.5 小时。

100% 的磷酸比重约 1.9, 如溶液为这一值时, 把酸冷却, 置入瓶中密封以防稀释。

3. CO_2 的制备过程 将 30 毫克纯 $CaCO_3$ 加入 5 毫升 100% 的 H_3PO_4 , 在 $25^\circ C$ 的恒温下真空中氧化三天, 得到 CO_2 , 经冷凝提纯, 并

收集至样品管中，作质谱分析。

(二) 制定经验温标

上述 CaCO_3 的氧同位素成分随温度的变化曲线，是在理论计算的基础上得到的，不够精确，也有待检验与补充。

根据 CaCO_3 的氧同位素成分来确定它沉淀时的温度，必须建立二者之间比较精确的经验关系。这有二个途径：一是无机途径，二是有机途径。前者首次由麦克雷所完成，最终得到的温度与 δO^{18} 的关系式为：

$$t = 18 - 5.44\delta\text{O}^{18}$$

其中 t 为沉淀 CaCO_3 时的温度($^{\circ}\text{C}$)； δO^{18} 为样品的 O^{18} 相对丰度相对于标准样的 O^{18} 相对丰度的变化，以‰表示。 δO^{18} 按下式计算：

$$\delta\text{O}^{18} = \frac{(\text{O}^{18}/\text{O}^{16})_{\text{样品}} - (\text{O}^{18}/\text{O}^{16})_{\text{标准}}}{(\text{O}^{18}/\text{O}^{16})_{\text{标准}}} \times 1000$$

艾泼斯坦等选择了用有机途径制定经验温标，这是目前大多数研究工作者所采用的一个温标。最终导出的经验温标公式如下(图3)。

$$t = 16.5 - 4.3\delta\text{O}^{18} + 0.14(\delta\text{O}^{18})^2$$

其中 16.5 为所采用的标准样的温度；4.3 为 δO^{18} 的系数，为温度-同位素直线的斜率，即相当于 1°C 时的 δO^{18} 值。

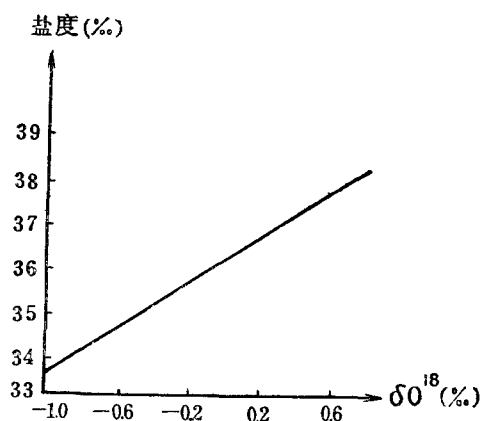


图2 盐度与 δO^{18} 的关系 (引自 Epstein, 1951)

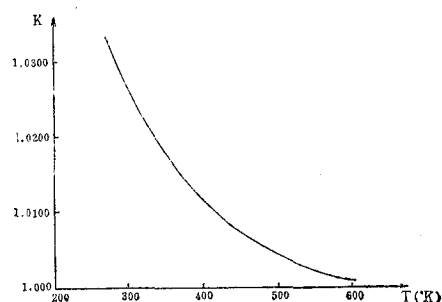


图3 温度与 δO^{18} 的关系

(三) 关于标准样的问题

一般测定碳酸盐的氧同位素成分时，用另一种碳酸盐作为“工作标准”来比较，但是不同作者的资料要比较的话，就要改算为多数作者所接受的标准。标准样有二：一是“平均海水”，常用水的氧同位素成分的表达之中；二是“PDB”标准，用在碳酸盐样品的氧同位素成分的表达之中。

“平均海水”首先由艾泼斯坦等人提出采用，但是没有一个是统一的用来分析的样品，所以克雷格(Craig)把“平均海水”改称为“标准平均海水”(SMOW)，并且与一个具体水样联系起来，这就是美国国家标准局同位素样品1号(NBS-1)。NBS-1是指取自 Patomac 河的水样制备的蒸馏水样。“SMOW”与“NBS-1”之间换算式如下：

$$\text{O}^{18}/\text{O}^{16}(\text{SMOW}) = 1.008 \text{O}^{18}/\text{O}^{16}(\text{NBS-1})$$

“PDB”标准样有时也称为“芝加哥标准”，这是因为首先在美国芝加哥大学尤里的实验室中所采用。这一标准已在世界各地普遍采用。

艾泼斯坦等研究了这二个标准之间的关系，并为碳酸盐样品得出下列换算式：

$$\delta_{\text{SMOW}} = \delta_{\text{PDB}} \cdot 1.0295 + 29.5\text{‰}$$

除此之外，各实验室又采用了各自的工作标准，都与“PDB”标准建立了联系。因此，若要采用新的工作标准，只要与上述同“PDB”已建立联系各工作标准之间发生关系就可以了，为此克雷格给出了把同位素分析资料改算为相对于“PDB”的方程式如下：

海洋维生素 B₁₂ 供求变化及其生态意义*

陈 皓 文

(中国科学院海洋研究所)

维生素 B₁₂ 是一类积极参与生理活动的物质, 在细胞营养和机体代谢中起着重要作用。人们长期缺乏 B₁₂, 会导致多种疾病。

B₁₂ 作为海洋中的一种生态因子, 活跃在海洋生物生产力和食物链中, 影响着海洋生物的盛衰和种群的连续。研究海洋中的 B₁₂ 也能加深理解海洋生物、物理、化学的某些现象及其相互关系。

海洋中的 B₁₂ 是由生物合成的, 其中又以细菌等微生物为主。海洋中有着丰富的各类 B₁₂ 产生菌。

本文主要从微生物角度论述海洋维生素 B₁₂ 的分布变化、B₁₂ 的供求以及某些环境因子对 B₁₂ 的影响。

一、海洋中 B₁₂ 的分布、 变化及测定法

近几年来, 人们调查了太平洋北部、日本近海和欧美沿岸的大西洋及其内海等水的 B₁₂, 发现不同海区的 B₁₂ 浓度差异很大, 其范围是 0—26.0ng/l (如太平洋西北部)。在北海是 0.13—2.00ng/l (Cowey, 1956), 北极圈附近太平洋海域是 0—3.39ng/l, 日本福山湾是 0.42—6.43ng/l^[2], 而不列颠哥伦比亚沿岸水域则是 0—18.7ng/l (Cattell, 1973)。

近海 B₁₂ 浓度常高于外海。加利福尼亚沿岸水, 其 B₁₂ 浓度高达 0.4—6.5ng/l, 而大西洋中部表水 B₁₂ 浓度平均只有 0.1ng/l^[3]。不同

水域的悬浮颗粒和碎屑的 B₁₂ 浓度, 一般也是沿岸的高于外海的, 如美国乔治亚州 Sapelo 岛沿岸的大西洋和 Duplin 河一带, B₁₂ 的最高值出现在该河上游水中, 而此处正位于肥沃的 Spartira 沼泽地带。Doboy 海峡则次之。离岸较远的大洋水, 其悬浮颗粒和碎屑中的 B₁₂ 往往最低 (Starr, 1956)。

海底沉积物中 B₁₂ 含量常比海水的含量高。日本相模湾和骏河湾底泥, 有的样品含 B₁₂ 高达 1.14ng/g (湿泥), 日本舞鹤湾沉积物及其表层的 B₁₂ 含量比海水则高得多^[1]。

B₁₂ 在海水中的垂直分布趋势是上层少下层多。在透光层, B₁₂ 浓度非常低。如马尾藻海, 100 米以上的海水, B₁₂ 一般只 0.01—0.1ng/l; 200 米和 200 米以下, 则高于表层; 近 500 米处高达 1.5ng/l。

B₁₂ 浓度的分布还有一定的季节变化。日本相模湾表水中, B₁₂ 在初春最低, 夏季最高, 秋末冬初接近最低 (Cohwada 等, 1972)。这种状况因不同海区而异, 且与浮游植物密切相关。美国长岛海峡水, B₁₂ 浓度在冬季最高, 达 16.0 ng/l; 随着晚冬硅藻藻花的出现, B₁₂ 明显下降; 到初春时, 硅藻的繁殖激减, B₁₂ 最少, 仅 3.4ng/l; 从春至夏再增 (Vishniac 等, 1961)。

B₁₂ 浓度及其分布的变化首先决定于 B₁₂ 产生菌的种类和数量, 而这两者又受磷酸盐、温度、叶绿素和浮游生物等环境因子的制约。

* 本文承吴超元、纪明侯、孙国玉等同志热情指导, 谨致谢忱。

$$\delta_{(X-PDB)} = \delta_{(X-B)} + \delta_{(B-PDB)} + 10^{-3} \delta_{(X-B)} \delta_{(B-PDB)}$$
式中: X-PDB 为相对于“PDB”标准的样品 X; X-B 为相对于派生标准 B 的样品 X; B-PDB 为相对于“PDB”标准的标准样 B; δ 为以千分数表示 (‰)。

把氧同位素分析技术应用到古气候领域具有十分重要的意义。研究古气候不仅要给出定性评价, 而且还要求达到定量的目的, 这是科学家们的宿愿, 现在氧同位素分析技术给他们提供了解决这一问题的手段。