异养细菌硫代谢及其在海洋硫循环中的作用

胡欣¹, 刘纪化^{1*}, 刘怀伟², 庄光超³, 荀鲁盈²

1. 山东大学海洋研究院, 青岛 266237;

2. 山东大学微生物技术国家重点实验室, 青岛 266237;

3. Department of Marine Sciences, University of Georgia, Athens, GA 30602, USA

* 通讯作者, E-mail: liujihua1982@foxmail.com

收稿日期: 2018-09-05; 收修改稿日期: 2018-09-13; 接受日期: 2018-09-14; 网络版发表日期: 2018-11-01

国家重点研发计划项目(编号: 2016YFA0601103)、国家自然科学基金项目(批准号: 41606134)和山东大学基础研究基金项目资助

摘要 自然界中的硫循环与碳循环、氮循环紧密相关, 它们通过各种生物地球化学过程耦合链接. 海洋微生物由于其丰度高分布广、代谢途径多样、适应性强, 因此在硫循环和碳、氮循环的耦合及相关生物地球化学循环中发挥至关重要的作用. 当前, 许多沿海地区饱受低氧/缺氧等生态灾害的困扰, 其特征之一是有毒硫化氢的产生和积累. 近年来, 一系列研究表明: 异养细菌的异化型硫氧化作用, 对保护海洋生态系统免受硫化氢的毒害具有积极作用. 硫氧化细菌在长期的进化过程中, 形成了极其多样的系统发育和代谢特征, 在不同海洋生境中承担了重要的生态功能. 文章在总结硫氧化微生物类群和代谢多样性研究的基础上, 阐述了硫元素和碳元素通过微生物代谢相互关联, 并影响海洋生态系统的过程和机制. 硫氧化细菌代谢途径的研究, 可洞悉微生物的硫代谢过程, 亦有助于解析环境条件变化对海洋硫循环的影响, 为研究海洋硫循环和碳循环的耦合关系提供理论支撑.

关键词 硫循环, 硫氧化, 异养细菌, 代谢途径

1 引言

硫元素是生物必需的大量元素之一, 约占生物体干重的1%. 海水中具有大量的硫酸盐, 海洋沉积物中硫元素亦储存量巨大, 因此硫很少成为营养限制因子. 然而硫元素不同价态及有机态和无机态之间的转化, 对海洋生态系统和全球生态环境有重要影响(张晓华, 2016). 硫元素与地球生命的起源紧密相关. 在大气氧浓度升高之前, 海洋为无氧或严重低氧的环境, 因此海洋中含有大量硫化物, 即“硫化海洋”(李超等, 2015; 谢

树成等, 2017). 硫元素不仅是微生物生物质中的第六大元素, 更是生命进化的主要驱动者之一. 因此, 硫元素的转化和代谢在全球生物地球化学循环中具有十分重要的意义.

研究表明, 微生物在无机硫和有机硫的相互转化过程中, 发挥了关键作用(Sievert等, 2007). 微生物参与的硫酸盐还原作用和硫歧化作用, 会产生大量的硫化氢(Jørgensen, 1982). 在有机物分解过程中, 微生物也可以通过降解含硫氨基酸(如半胱氨酸、甲硫氨酸)产生硫化氢(Xia等, 2017). 硫氧化细菌(sulfur-oxidizing

中文引用格式: 胡欣, 刘纪化, 刘怀伟, 庄光超, 荀鲁盈. 2018. 异养细菌硫代谢及其在海洋硫循环中的作用. 中国科学: 地球科学, 48: 1540–1550, doi: 10.1360/N072018-00250

英文引用格式: Hu X, Liu J, Liu H, Zhuang G, Xun L. 2018. Sulfur metabolism by marine heterotrophic bacteria involved in sulfur cycling in the ocean. Science China Earth Sciences, 61: 1369–1378, <https://doi.org/10.1007/s11430-017-9234-x>

bacteria, SOB)可以将还原态硫化物部分氧化,生成亚硫酸盐和硫代硫酸盐等中间产物;亦可将其完全氧化,生成硫酸盐,同时产生能量,即“异化型硫氧化作用”.这一过程为硫循环中的关键步骤,它可将硫化物从“还原态”转化为“氧化态”,使其可重新作为厌氧微生物硫代谢的电子受体(Brüser等, 2000).

近年来,人类活动排放了大量工业废水和生活污水到河流、湖泊中,导致水体中氮、磷等营养元素飙升,进而引发藻类等浮游生物迅速繁殖、有机物过量积累、水体溶解氧持续下降等一系列环境问题.水体富营养化在全球范围内频发,导致沿海生态系统生物多样性锐减,生态平衡被打破(Selman等, 2008).目前,季节性缺氧或持续性缺氧现象,在许多沿海水域时有发生,沉积物中的硫酸盐还原细菌在厌氧条件下利用有机物,进行异化硫酸盐还原作用,不断产生并积累硫化氢(H_2S)等有毒气体,使水质恶化(池振明, 2010).低氧区的扩大对沿海生态系统健康和经济发展造成严重威胁,导致渔业损失、水生生物大量死亡以及食物网结构被破坏等一系列问题(Diaz和Rosenberg, 2008).硫氧化细菌在氧化无机硫化物的过程中产生能量,即“异化型硫氧化作用”,可以保护生物体免受硫化物的毒性(Lavik等, 2009).许多海洋生态系统正在遭受缺氧的威胁,例如波罗的海(Baltic Sea)(Grote等, 2008),卡里亚科盆地(Cariaco Basin)(Lin等, 2006)和萨尼奇湾(Saanich Inlet)(Zaikova等, 2009)等,微生物参与的硫循环和碳循环一直是研究的热点.硫氧化细菌群落结构和功能特征的深入研究,能够更好地理解硫元素转化过程中的氧化和还原作用,预测环境变化对碳、硫关键元素循环的影响,对于认识和了解生态系统具有十分重要的意义.本文重点概述了硫化物的来源和归宿,阐述了有机物输入与硫化物形成的内在关系,重点关注参与无机硫化物氧化的微生物的代谢活动和生化途径.

2 海洋生态系统中硫化物的产生

硫元素的化合价态变化很大,从完全还原态(负二价,硫化物)到完全氧化态(正六价,硫酸盐),因此硫元素的循环非常复杂,且每个过程都有对应的微生物参与其中.正因为硫元素多样化的氧化/还原态,含硫化物既可以在硫还原过程中用作电子受体,也可以在

硫氧化过程中作为电子供体(图1).

海水中的硫酸盐丰度高且稳定,是海洋中最普遍的电子受体之一.硫酸盐还原是微生物参与的重要的氧化还原过程,也是海洋硫循环的主要驱动力之一(Bowles等, 2014).在富含有机质的近海沉积物中,微生物的硫酸盐还原是有机质矿化的主要途径之一,在此过程中有大量硫化物产生.硫酸盐和亚硫酸盐的还原作用包括用于合成含硫有机物的同化作用和将硫酸盐作为无氧呼吸电子受体的异化作用(还原为硫化物)(Leloup等, 2009).产生的硫化物可以和金属离子形成非可溶性物质而发生沉积,或氧化为元素硫或硫酸盐(林杞等, 2015).此外,元素硫、亚硫酸盐和硫代硫酸盐也可以在硫歧化细菌的作用下,发生歧化反应,同时产生硫化物和硫酸盐(Thamdrup等, 1993).*Desulfocapsa thiozymogenes*、*Desulfobulbus propionicus* 1pr3和*Desulfocapsa sulfoexigens* sp. nov. 均可将元素硫歧化.它们在系统发育上相关,且具有相同的表型特征(Kai等, 1998).

硫化物的另一来源是有机硫的分解,即“脱硫作用”.海洋异养细菌可代谢有机质,特别是浮游植物分泌或藻类细胞裂解释放的含硫有机物.近年来转录组

图1 微生物参与的硫循环

微生物主要通过异化硫酸盐还原作用(蓝色箭头)和亚硫酸盐、硫代硫酸盐及元素硫的歧化反应(黑色箭头)生成硫化物.蛋白质等含硫有机物的分解过程(紫色箭头)也会产生硫化物.绿色箭头表示同化硫酸盐还原作用.红色箭头表示异化型硫氧化作用,是由硫氧化细菌将硫化物部分氧化为硫烷、亚硫酸盐或硫代硫酸盐等中间产物,或完全氧化生成硫酸盐

学和宏基因组学分析表明: 二甲基巯基丙酸内盐(dimethylsulfoniopropionate, DMSP)和2,3-二羟基丙烷-1-磺酸酯(2,3-dihydroxypropane-1-sulfonate, DHPS)是细菌和浮游植物相互作用中的关键产物(Howard等, 2008; Durham等, 2015). 有机硫化物可以被降解为甲硫醇(CH_3SH ; MeSH), 并进一步代谢为含硫氨基酸(甲硫氨酸、半胱氨酸), 最终分解释放出硫化氢(Xia等, 2017). 海洋中分布广泛、代谢多样的玫瑰杆菌类群, 被认为在有机硫的转化过程中发挥了关键作用(González等, 1999).

多种途径产生的硫化物, 能够被硫氧化细菌氧化成中间代谢产物(亚硫酸盐和硫代硫酸盐)或完全氧化成硫酸盐, 即“异化型硫氧化作用”. 这一过程将还原态硫化物氧化, 使其重新回到氧化态, 进入硫循环(Lenk, 2011). 某些硫化物, 特别是 S^{2-} 和 HS^- , 易与氧元素和重金属离子进行自发反应. 一般而言, 硫氧化细菌对硫化物的生物氧化作用远强于自发的化学反应, 尤其是金属硫化物的沉淀作用(Jørgensen和Nelson, 2004). 热力学和动力学估算结果表明: 硫化物生物氧化的反应速率远大于硫化物的自发化学氧化反应速率(Luther等, 2011).

3 硫氧化细菌的群落结构组成

3.1 硫氧化细菌的多样性

硫氧化细菌在系统发育和生理特性上十分多样, 主要包括自养硫氧化细菌(光合自养硫氧化细菌和化能自养硫氧化细菌)和异养硫氧化细菌. 不产氧的光合细菌主要包括5个系统发育上不同的谱系: (1) 丝状不产氧光合细菌(filamentous anoxygenic phototrophs, FAP), 又名滑行丝状绿硫菌、绿色非硫细菌, 能进行光能异养和兼性能异养生长; (2) 绿色硫细菌(green sulfur bacteria, GSB), 包括Chlorobiaceae科和Chloroflexus属, 可在厌氧条件下以硫元素或硫化物作为电子供体, 进行光合自养生长, 在细胞外形成硫储存颗粒; (3) 太阳杆菌, 包括Heliobacteriaceae科; (4) 紫色细菌(包括 γ -变形菌纲的紫色硫细菌: Chromatiaceae科和Ectothiorhodospiraceae科, 以及 α -和 β -变形菌纲的紫色非硫细菌); (5) 酸杆菌门中的光合嗜酸细菌(Frigaard和Dahl, 2009). 厌氧光合细菌可以将硫化物氧化产生的还原力, 用于二氧化碳的固定和不产氧的光合生长(Gregersen等, 2011).

化能自养硫氧化细菌亦称为无色硫氧化细菌, 其包含的种类在形态学和分类学上各异: 如硫杆菌属Thiobacillus(包括Thiobacillus ferrooxidans、Thiobacillus thioautotrophicus、Thiobacillus denitrificans、Thiobacillus novellus和Thiobacillus thiooxidans), 贝日阿托氏菌属Beggiatoa和发硫菌属Thiothrix等(万云洋和赵国屏, 2017). 这些细菌是革兰氏阴性菌, 即使在同一属中也存在很大差异. 自养反硝化硫氧化细菌可以利用氧化态的氮(硝酸盐或亚硝酸盐)作为电子受体, 进行能量储存和化能营养生长(Lavik等, 2009; Mangold等, 2011), 主要包括Thiobacillus denitrificans、Thiomicrospira denitrificans、Thiobacillus versutus和Thiosphaera pantotropha. 它们能够从多种还原态无机硫(S^{2-} 、 S^0 、 SO_3^{2-})的氧化过程中获得能量, 将无机硫化物氧化为元素硫或硫酸盐, 同时还原硝酸盐或亚硝酸盐产生氮气, 进行反硝化作用(Pokorna和Zabranska, 2015). 如图2所示, 此化能脱氮过程将硫氧化与碳氮代谢紧密结合在一起. 这类细菌多存在于还原态无机硫丰富的环境中, 如海洋沉积物和热液喷口, 其硫氧化作用在全球硫、碳、氮循环中发挥着关键作用(Barton等, 2014).

海洋硫循环中所涉及的微生物类群绝大多数属于细菌域, 参与硫循环的海洋古菌主要存在于高温环境

图2 化能自养硫氧化细菌和硫酸盐还原菌中硫、碳、氮代谢的耦合

化能自养硫氧化细菌可以从多种还原态无机硫化物的氧化过程中获得能量, 并利用氧化态的氮作为电子受体, 从而将硫氧化作用与碳、氮的转化过程联系起来. 硫酸盐还原菌能够与甲烷氧化古菌共存, 将异化硫酸盐还原作用与甲烷氧化作用相偶联, 同时分解有机物用于自身生长代谢

中, 如含硫化物丰富的热泉和深海热液喷口, 包括硫化叶菌目 *Sulfolobales* 等(表1)(Barton等, 2014). 存在于海底沉积物中的甲烷氧化古菌通常与硫酸盐还原菌(sulfate-reducing bacteria, SRB)互养共生. 厌氧甲烷氧化古菌(anaerobic methanotrophic archaea, ANME archaea)可在氧化甲烷的同时, 为硫酸盐还原菌提供电子和还原力; 而硫酸盐还原菌则将硫酸盐还原成硫化物, 某些微生物能够同时还还原亚硝酸盐, 并释放出氮气. 这一过程将异化硫酸盐还原作用与甲烷氧化、有机物的降解以及亚硝酸盐的还原过程耦联起来(图2). 硫酸盐还原菌在海洋沉积物和湿地环境中分布较广且类群多样, 其代谢过程将碳、氮、硫紧密耦合, 在生物地球化学循环中发挥重要作用(Barton和Fauque, 2009; Was-mund等, 2017; Bao等, 2018).

硫氧化细菌在系统发育和代谢功能上十分多样, 其中硫转化作用最突出的类别属于变形菌纲, 包括 α 、 β 和 γ -变形菌(Sievert等, 2007). 贝日阿托氏菌属(*Beggiatoa*)、辨硫菌属(*Thioploca*)和珍珠硫菌属(*Thiomargarita*)中的巨大硫细菌(如纳米比亚珍珠硫菌)是 γ -变形菌纲中最具特色的硫氧化细菌, 其胞内有一个大液泡, 储存有大量的硝酸盐, 可作为硫还原的电子受体, 元素硫多储存于细胞周质中(Schulz和Jørgensen, 2001; Jørgensen, 2010). 贝日阿托氏菌属(*Beggiatoa*)常见于温带近海海洋沉积物中, 如丹加斯特的瓦登海(Dan-gast/Wadden Sea)(Mussmann等, 2003)和埃肯弗德湾的波罗的海(Eckernförde Bay/Baltic Sea)(Preisler等, 2007). 在缺氧的沉积物中, 辨硫菌属(*Thioploca*)可将硝酸盐还原为氨气, 为无氧条件下的氧化作用提供能量, 促进了氮的循环利用(Winkel等, 2014). 海洋中的 ϵ -变形菌纲的细菌多发现于深海热液喷口, 是一类重要的化能自养硫氧化细菌(Sievert等, 2007). 这类细菌中, 硫氧化过程与反硝化作用相耦联以储存能量, 通过反向电子传递产生铁氧还原蛋白, 进行无机碳的固定. 这一类群在缺氧的大洋环境中存在也较为丰富, 在全球硫循环和海洋生态系统中具有重要的作用(Grote等, 2008; Lavik等, 2009).

3.2 海洋中的异养硫氧化细菌

有氧条件下, 部分海洋异养细菌可通过含硫氨基酸(如半胱氨酸、甲硫氨酸)的代谢, 产生硫化物. 其中, 某些细菌具有硫醌氧化还原酶(sulfide:quinone oxi-

表1 硫氧化过程中的关键微生物类群和模式生物

微生物类群	硫氧化过程
<i>Archaea</i>	
<i>Acidianus ambivalens</i> / <i>Sulfolobales</i>	$\text{H}_2\text{S}/\text{HS}^- / \text{S}^{2-} \rightarrow \text{S}^0 \rightarrow \text{SO}_4^{2-}$ $\text{S}_2\text{O}_3^{2-} \rightarrow \text{SO}_4^{2-}$
<i>Chlorobi</i> (Green sulfur bacteria)	
<i>Chlorobaculum tepidum</i> / <i>Chlorobiaceae</i>	$\text{H}_2\text{S}/\text{HS}^- / \text{S}^{2-} \rightarrow \text{S}^0 \rightarrow \text{SO}_4^{2-}$ $\text{S}_2\text{O}_3^{2-} \rightarrow \text{SO}_4^{2-}$
<i>Alphaproteobacteria</i>	
<i>Paracoccus pantotrophus</i> / <i>Rhodobacterales</i>	$\text{S}_2\text{O}_3^{2-} \rightarrow \text{SO}_4^{2-}$
<i>Rhodovulum sulfidophilum</i> / <i>Rhodobacterales</i>	$\text{H}_2\text{S}/\text{HS}^- \rightarrow \text{S}^0$ $\text{S}_2\text{O}_3^{2-} \rightarrow \text{SO}_4^{2-}$
<i>Ruegeria pomeroyi</i> DSS-3/ <i>Roseobacter</i> clade	$\text{H}_2\text{S}/\text{HS}^- / \text{S}^{2-} \rightarrow \text{S}^0 \rightarrow \text{SO}_4^{2-}$ $\text{S}_2\text{O}_3^{2-} \rightarrow \text{SO}_4^{2-}$ DMSP→DMS或MeSH DMS→DMSO
<i>Gammaproteobacteria</i>	
<i>Allochromatium vinosum</i> / <i>Chromatiaceae</i>	$\text{H}_2\text{S} / \text{HS}^- / \text{S}^{2-} \rightarrow \text{S}^0 \rightarrow \text{SO}_4^{2-}$ $\text{S}_2\text{O}_3^{2-} \rightarrow \text{SO}_4^{2-}$
<i>Thiocapsa roseopersicina</i> / <i>Chromatiaceae</i>	$\text{H}_2\text{S}/\text{HS}^- / \text{S}^{2-} \rightarrow \text{S}^0 \rightarrow \text{SO}_4^{2-}$ $\text{S}_2\text{O}_3^{2-} \rightarrow \text{SO}_4^{2-}$
<i>Halorhodospira halophila</i> / <i>Ectothiorhodospiraceae</i>	$\text{H}_2\text{S}/\text{HS}^- / \text{S}^{2-} \rightarrow \text{S}^0 \rightarrow \text{SO}_4^{2-}$ $\text{S}_2\text{O}_3^{2-} \rightarrow \text{SO}_4^{2-}$
<i>Thiomargarita</i> / <i>Beggiatoaceae</i>	$\text{H}_2\text{S}/\text{HS}^- / \text{S}^{2-} \rightarrow \text{S}^0 \rightarrow \text{SO}_4^{2-}$ $\text{S}_2\text{O}_3^{2-} \rightarrow \text{SO}_4^{2-}$
<i>Thioploca</i> / <i>Beggiatoaceae</i>	$\text{H}_2\text{S}/\text{HS}^- / \text{S}^{2-} \rightarrow \text{S}^0 \rightarrow \text{SO}_4^{2-}$ $\text{S}_2\text{O}_3^{2-} \rightarrow \text{SO}_4^{2-}$

doreductase, SQR)或黄素细胞色素 c -硫化物脱氢酶(flavocytochrome c -sulfide dehydrogenase, FccAB), 能够氧化自身所产生的硫化物(表2). 而不具有硫氧化酶的细菌则会在胞内产生并积累硫化物. 硫化物浓度达到一定阈值后, 会释放出硫化氢气体. 例如, 玫瑰杆菌类群(*Roseobacter* clade bacteria, RCB)是 α -变形菌纲中的单系分支, 普遍存在于表层海水中, 通常带有SQR、亚硫酸盐氧化酶和SOX系统(Sulfur oxidation system), 可以将硫化物、亚硫酸盐和硫代硫酸盐完全氧化为硫酸盐(Lenk等, 2012).

玫瑰杆菌在海洋中分布极为广泛, 从近海到外

表 2 异化硫代谢中主要的硫氧化酶和蛋白^{a)}

硫氧化酶	基因	硫转化过程	生理功能	参考文献	UniProt ID
硫脒氧化还原酶	<i>sqr</i>	$H_2S/HS^-/S^{2-} \rightarrow S^0$, $HS_n^- + \text{还原态脒}$	催化硫化物氧化为 S^0 或 HS_n^-	Schütz等, 1997	Q4W5U9
黄素细胞色素c-硫化物 脱氢酶	<i>fccAB</i>	$H_2S/HS^-/S^{2-} \rightarrow S^0, HS_n^-$	催化硫化物氧化为 S^0 或 HS_n^-	Dolata等, 1993	Q06529
SOX系统, 亚基XA	<i>soxXA</i>	$S_2O_3^{2-} + SoxY \rightarrow [SoxY \text{ 蛋白}]$ -硫代半胱氨酸-S- SO_4^{2-}	帮助 $S_2O_3^{2-}$ 与 $SoxY$ 的一个半 胱氨酸残基结合	Bamford等, 2002	Q9LCV0, O33434
SOX系统, 亚基YZ	<i>soxYZ</i>	$S_2O_3^{2-} + SoxY \rightarrow [SoxY \text{ 蛋白}]$ -硫代半胱氨酸-S- SO_4^{2-}	结合硫以形成 $[SoxY \text{ 蛋白}]$ -硫代半胱氨酸-S- SO_4^{2-} 结构	Quentmeier等, 2003	Q9LCU9, Q9LCU8
SOX系统, 亚基B	<i>soxB</i>	$[SoxY \text{ 蛋白}]$ -硫代半胱氨酸 -S- $SO_4^{2-} \rightarrow [SoxY \text{ 蛋白}]$ -S- 硫代半胱氨酸+ SO_4^{2-}	水解磺酸基团, 释放 SO_4^{2-}	Quentmeier和 Friedrich, 2001	P72177
SOX系统, 亚基CD	<i>soxCD</i>	$[SoxY \text{ 蛋白}]$ -S-硫代半胱氨酸 酸 $\rightarrow [SoxY \text{ 蛋白}]$ -L-半胱氨酸 -S- $SO_4^{2-} + 6$ 还原态细胞色素c	继续氧化 $[SoxY \text{ 蛋白}]$ -S-硫代半胱 氨酸, 传递6个电子给细胞色素c	Bardischewsky 等, 2005	A1B9M5, O07819
亚硫酸盐氧化酶	<i>soeABC</i>	$SO_3^{2-} \rightarrow SO_4^{2-}$	催化 SO_3^{2-} 氧化为 SO_4^{2-} ; SO_3^{2-} 从有机硫化物产生后的 解毒作用	Lenk等, 2011	D3RNN8
亚硫酸盐受体氧化还原酶	<i>sorAB</i>	$SO_3^{2-} \rightarrow SO_4^{2-}$	催化 SO_3^{2-} 氧化为 SO_4^{2-} ; SO_3^{2-} 从有机硫化物产生后的 解毒作用	Kappler等, 2000	Q9LA16

a) 改自Wasmund等(2017)

海、从海水表层到海底沉积物、从温带到极地海洋, 无处不在。特别是在近海与极地海洋中, 其丰度最高, 约占整个浮游细菌群落的15~25%(Brinkhoff等, 2008)。近海沉积物的16S rRNA基因序列分析表明, 玫瑰杆菌占细菌群落的3~11%(González和Moran, 1997)。虽然它们系统发育相近, 但生理代谢功能却极其多样, 包含超过40个不同的细菌种属。玫瑰杆菌比传统意义上的异养细菌具有更加多样的代谢途径, 在海洋碳和硫循环中发挥重要的作用(Moran等, 2003)。它们是海洋中好氧不产氧光合细菌(aerobic anoxygenic phototrophic bacteria, AAPB)的主要类群, 在低价态无机物包括一氧化碳(CO)和无机硫化物的转化、代谢藻类来源的二甲基巯基丙酸内盐(DMSP)产生二甲基硫(dimethyl sulfide, DMS)的过程中发挥了重要作用(Wagner-Döbler和Biebl, 2006; Moran等, 2007)。纯培养研究表明, 多种玫瑰杆菌具备氧化无机硫化物的能力, 如硫代硫酸盐、硫化物和亚硫酸盐。分离自黑海氧-硫界面的专性异养细菌*Citricella thiooxidans*能够在有氧条件

下, 氧化硫化物和硫代硫酸盐(Sorokin等, 2005)。 *Silicibacter pomeroyi*分离自近海水体, 能够降解DMSP, 在有氧条件下氧化硫代硫酸盐, 同时氧化无机硫产生的能量用于生长代谢(González等, 2003)。

海洋细菌通过两种生化代谢途径降解DMSP, 一种是去甲基化途径, 即催化DMSP脱甲基生成甲硫醇和丙烯酸盐, 这是DMSP的主要降解途径; 另一种是裂解途径, 即产生DMS(Curson等, 2011; Bullock等, 2017)。DMS是海水中含量最丰富的还原态挥发性生源有机硫化物。表层海水中的DMS处于高度过饱和状态, 可通过海-气界面进入大气。DMS在大气中的氧化产物, 可吸收和反射太阳光辐射, 有助于形成云凝结核, 对全球气候变化和酸雨形成具有重要调节作用。

DMS可作为自养细菌、异养细菌和光合细菌的碳源、硫源和能源(Kappler和Schäfer, 2014)。部分自养硫杆菌类群(如*Thiobacillus thioparus* Tk-m和*Thiobacillus thioparus* T5)可在有氧脱氮的条件下降解DMS。不产氧光合细菌, 如紫色硫细菌和绿色硫细菌, 能够将

Zone, SMTZ)等厌氧环境中(Wasmund等, 2017)。另一方面, 异养细菌能够利用有机硫并在有氧条件下释放 H_2S 。产生的硫化物可能积累到较高水平, 危害细菌的生长代谢。许多异养细菌通过一系列酶的协同作用, 将硫化物氧化为亚硫酸盐和硫代硫酸盐, 避免了硫化物的积累(Liu等, 2014; Xin等, 2016; Li等, 2017)。

硫化物氧化的第一步, 主要涉及两种酶: 硫醌氧化还原酶(SQR)和黄素细胞色素 c -硫化物脱氢酶(FccAB)(表2)。硫醌氧化还原酶(SQR), 是在进化上很古老的膜结合单亚基黄素蛋白, 也是生物体中常见的硫化物氧化酶, 普遍存在于化能自养细菌、厌氧光合细菌、无脊椎动物和哺乳动物中(Reinartz等, 1998)。SQR属于谷胱甘肽还原酶家族, 广泛分布于自养和异养细菌中, 数十年来已经进行了全面深入的研究, 其中, 在蓝细菌*Oscillatoria limnetica*和光合细菌*Rhodobacter capsulatus*中的研究较为系统(Frigaard和Dahl, 2009)。在这两株细菌中, *sqr*基因分别被克隆、测序并在大肠杆菌中异源表达。在*Rhodobacter capsulatus*中发现, SQR结合在膜上, 其活性位点位于周质空间(Griesbeck等, 2002)。SQR的第一个X射线结构(分辨率 $2.6\text{\AA}$)表明, 该酶具有两个氧化还原活性位点, 并与黄素腺嘌呤二核苷酸(FAD)共价结合, 相邻有一对半胱氨酸残基(Brito等, 2009)。SQR催化硫化物的氧化, 以泛醌为电子受体, 将电子传递给有氧呼吸过程中的电子转运系统, 为ATP的产生提供质子动力, 最终生成硫酸盐(如多硫化物)(Schütz等, 1999)。

黄素细胞色素 c -硫化物脱氢酶(FccAB)也可以将硫化物氧化成硫酸盐。该酶主要存在于光合硫氧化细菌和化能无机硫氧化细菌中, 其分布不如SQR广泛(Lü等, 2017)。与SQR不同, flavocytochrome c 通常以可溶性周质蛋白或膜结合蛋白两种形式存在, 由小亚基细胞色素 c 蛋白FccA(约20kDa)和大亚基黄素蛋白FccB(可结合硫化物)组成(Barton等, 2014)。来源于*Alc. vinosum*的FccA大小为21kDa, 结合两个血红素 c 亚基; 而在绿硫细菌(GSB)中, FccA仅为10kDa, 结合单个血红素亚基(Verté等, 2002)。在某些化能自养细菌中, FccA和FccB的基因通常位于参与硫代硫酸盐氧化的保守Sox基因簇中, 因此也被称为SoxE和SoxF(Gregersen等, 2011)。当*soxE*不在*soxF*旁边时, 编码SoxF同源片段的基因也被称为*soxJ*。纯化的SoxF单体蛋白在体外发挥两种功能: (1) 氧化硫化物; (2) 增强Sox系统氧化硫代

硫酸盐的活性(Ogawa等, 2010)。在体外, flavocytochrome c 可以催化硫化物氧化为零价硫, 并将电子传递给不同种类的细胞色素 c , 如*Alc. vinosum*细胞色素 $c550$ 。而SQRs通过泛醌将电子从硫化物氧化传递到电子传递链。Flavocytochrome c 的生理作用目前依然存在争议: 若flavocytochrome c 确实在体内氧化硫化物, 绿硫细菌和紫硫细菌中显然有替代性的硫化物氧化酶, 如SQR, 其储能作用可能更加高效。然而, flavocytochrome c 可能对于硫化物的亲和性更高, 并且可以将电子最终提供给光合反应中心, 特别是在低浓度硫化物下, 将对细菌更有利。

4.2 硫代硫酸盐的氧化

硫代硫酸盐是硫氧化细菌中普遍存在的硫源。硫氧化系统(Sulfur oxidation system, SOX)是存在于周质空间中的多酶复合体, 能够将硫代硫酸盐氧化为硫酸盐(表2; 图3)。SOX系统首先在 α -变形菌*Paracoccus* (*Pc.*) *versutus*和*Pc. Pantotrophus*中被发现, 它们均为兼性化能营养型菌, 并利用硫代硫酸盐作为唯一能源(Friedrich等, 2001)。SOX系统在多种系统发生谱系(α -, β -, γ -, *Epsilonproteobacteria*)的硫代硫酸盐氧化菌株中均被发现, 表明其对于硫代硫酸盐的氧化是必需的(Friedrich等, 2005)。*sox*基因簇包含15个基因(*soxRSVWXYZABCDEFGH*), 其核心基因是*soxXYZABCD*, 编码四个周质蛋白SoxAX、SoxYZ、SoxB和Sox(CD)₂。SoxAX是一个异源二聚体 c 型细胞色素, 由SoxX和SoxA组成, 通过催化底物(如硫代硫酸盐)与保守半胱氨酸的结合来启动Sox复合体的反应循环(Kappler和Maher, 2013)。SoxYZ复合体不含任何辅因子和金属离子, 并将多种氧化态的硫化物共价结合到保守的半胱氨酸残基上(Quentmeier和Friedrich, 2001)。SoxB单体蛋白含有双核锰簇(Epel等, 2005), 已被证明与SoxYZ复合物可相互作用, 催化蛋白上巯基结合的磺酸基团水解形成硫酸盐(Quentmeier等, 2003)。Sox(CD)₂复合体, 是一个由SoxC和SoxD形成的异源四聚体($\alpha_2\beta_2$); SoxC是一个以“钼”为辅因子的亚基; SoxD是一个含有2个血红素的 c 型细胞色素。绿硫细菌和部分海洋 γ -变形菌门的硫氧化细菌中并非都含有Sox(CD)₂(Quentmeier等, 2000)。缺少SoxCD的细菌通过rDSR途径氧化硫酸等中间产物。rDSR途径中的酶, 在硫酸等中间体的氧化中发挥主要作用, 替代了

该类细菌中SoxCD的功能(Frigaard和Dahl, 2009).

5 总结与展望

硫是海洋中重要的生态因子, 是微生物进化的主要驱动力之一. 无机硫化物可以作为微生物的电子受体或供体以获取能量. 硫循环通过微生物介导的氧化还原过程与碳、氮循环相耦联(谢树成等, 2017). 微生物已进化出极其多样的遗传和代谢特征, 以实现其在复杂海洋环境中的生态功能(刘阳等, 2018). 宏基因组分析方法极大地促进了对不可培养细菌的研究. 分子生物学方法和其他“组学”技术的整合, 将为揭示硫代谢细菌的代谢功能和潜力提供新的思路和视野. 围隔实验体系已经广泛应用于生态系统层面的研究, 通过生态系统水平的原位自然条件模拟, 提高了我们对海洋中生物地球化学相关过程机制的认识. 海洋环境模拟实验体系(Marine Environmental Chambers System, MECS)是最近提出的多参数可控的实验系统, 它可以为研究海洋中的复杂过程提供一个更为先进的平台, 特别是对于模拟特定条件下碳循环、硫循环及其相互作用的研究(Jiao等, 2010, 2014; Legendre等, 2018).

目前, 季节性或持续性缺氧现象在近海蔓延, 导致沉积物中硫化氢的产生和积累, 对近海生态系统和经济造成严重威胁. 异养细菌的硫氧化作用可将硫化氢完全氧化为硫酸盐, 保护海洋生物免受硫化氢的危害. 海洋微生物介导的生物硫化氢解毒技术的开发和应用, 将对近海生态系统的保护具有重要意义. 随着分析检测技术的进步, 我们已经对硫循环的过程和所涉及的微生物群落有了更多的了解, 但对硫代谢细菌生理生化机制的研究依然不够深入. 生物地球化学循环中含硫化合物转换率的影响因素依然不甚明了, 许多重要科学问题亟需研究. 对于未知硫代谢酶和生化途径的深入研究, 将有助于我们更好地阐释硫代谢细菌在海洋硫和碳循环中的基本功能和生态地位.

致谢 感谢评审者对本文提供的宝贵意见. 感谢焦念志院士等对本项研究工作的指导.

参考文献

池振明. 2010. 现代微生物生态学(第2版). 北京: 科学出版社. 217
李超, 程猛, Algeo T J, 谢树成. 2015. 早期地球海洋水化学分带的理

- 论预测. 中国科学: 地球科学, 45: 1829–1838
林杞, 王家生, 付少英, 陆红锋, 卜庆涛, 林荣骁, 孙飞. 2015. 南海北部沉积物中单质硫颗粒的发现及意义. 中国科学: 地球科学, 45: 1747–1756
刘阳, 姜丽晶, 邵宗泽. 2018. 硫氧化细菌的种类及硫氧化途径的研究进展. 微生物学报, 58: 191–201
万云洋, 赵国屏. 2017. 原核微生物的硫功能菌. 微生物学通报, 44: 1471–1480
谢树成, 陈建芳, 王风平, 荀鲁盈, 汤凯, 翟卫东, 刘纪化, 马文涛. 2017. 海洋储碳机制及区域碳氮硫循环耦合对全球变化的响应. 中国科学: 地球科学, 47: 378–382
张晓华. 2016. 海洋微生物学(第2版). 青岛: 中国海洋大学出版社. 216
Bamford V A, Bruno S, Rasmussen T, Appia-Ayme C, Cheesman M R, Berks B C, Hemmings A M. 2002. Structural basis for the oxidation of thiosulfate by a sulfur cycle enzyme. *Embo J*, 21: 5599–5610
Bao P, Li G X, Sun G X, Xu Y Y, Meharg A A, Zhu Y G. 2018. The role of sulfate-reducing prokaryotes in the coupling of element biogeochemical cycling. *Sci Total Environ*, 613–614: 398–408
Bardischewsky F, Quentmeier A, Rother D, Hellwig P, Kostka S, Friedrich C G. 2005. Sulfur dehydrogenase of *Paracoccus pantotrophus*: The heme-2 domain of the molybdoprotein cytochrome *c* complex is dispensable for catalytic activity. *Biochemistry*, 44: 7024–7034
Barton L L, Fardeau M L, Fauque G D. 2014. Hydrogen sulfide: A toxic gas produced by dissimilatory sulfate and sulfur reduction and consumed by microbial oxidation. *Met Ions Life Sci*, 14: 237–277
Barton L L, Fauque G D. 2009. Biochemistry, physiology and biotechnology of sulfate-reducing bacteria. *Adv Appl Microbiol*, 68: 41–98
Boden R, Borodina E, Wood A P, Kelly D P, Murrell J C, Schafer H. 2011. Purification and characterization of dimethylsulfide monooxygenase from *Hyphomicrobium sulfonivorans*. *J Bacteriol*, 193: 1250–1258
Bowles M W, Mogollón J M, Kasten S, Zabel M, Hinrichs K U. 2014. Global rates of marine sulfate reduction and implications for sub-sea-floor metabolic activities. *Science*, 344: 889–891
Brinkhoff T, Giebel H A, Simon M. 2008. Diversity, ecology, and genomics of the Roseobacter clade: A short overview. *Arch Microbiol*, 189: 531–539
Brito J A, Sousa F L, Stelter M, Bandejas T M, Vonnheim C, Teixeira M, Pereira M M, Archer M. 2009. Structural and functional insights into sulfide: Quinone oxidoreductase. *Biochemistry*, 48: 5613–5622
Brüser T, Lens P N L, Truper H G. 2000. The biological sulfur cycle. In: Lens P N L, Pol L, eds. *Environmental Technologies to Treat Sulfur Pollution*. London: IWA Publishing

- Bullock H A, Luo H, Whitman W B. 2017. Evolution of dimethylsul-foniopropionate metabolism in marine phytoplankton and bacteria. *Front Microbiol*, 8: e0127288
- Curson A R J, Todd J D, Sullivan M J, Johnston A W B. 2011. Catabolism of dimethylsulphoniopropionate: Microorganisms, en-zymes and genes. *Nat Rev Microbiol*, 9: 849–859
- Diaz R J, Rosenberg R. 2008. Spreading dead zones and consequences for marine ecosystems. *Science*, 321: 926–929
- Dolata M M, Van Beeumen J J, Ambler R P, Meyer T E, Cusanovich M A. 1993. Nucleotide sequence of the heme subunit of flavocyto-chrome c from the purple phototrophic bacterium, *Chromatium vinosum*. A 2.6-kilobase pair DNA fragment contains two multi-heme cytochromes, a flavoprotein, and a homolog of human ankyrin. *J Biol Chem*, 268: 14426–14431
- Durham B P, Sharma S, Luo H, Smith C B, Amin S A, Bender S J, Dearth S P, Van Mooy B A S, Campagna S R, Kujawinski E B, Armbrust E V, Moran M A. 2015. Cryptic carbon and sulfur cycling between surface ocean plankton. *Proc Natl Acad Sci USA*, 112: 453–457
- Epel B, Schäfer K O, Quentmeier A, Friedrich C, Lubitz W. 2005. Multifrequency EPR analysis of the dimanganese cluster of the putative sulfate thiohydrolase SoxB of *Paracoccus pantotrophus*. *J Biol Inorg Chem*, 10: 636–642
- Friedrich C G, Bardischewsky F, Rother D, Quentmeier A, Fischer J. 2005. Prokaryotic sulfur oxidation. *Curr Opin Microbiol*, 8: 253–259
- Friedrich C G, Rother D, Bardischewsky F, Quentmeier A, Fischer J. 2001. Oxidation of reduced inorganic sulfur compounds by bacteria: Emergence of a common mechanism? *Appl Environ Microbiol*, 67: 2873–2882
- Frigaard N U, Dahl C. 2009. Sulfur metabolism in phototrophic sulfur bacteria. *Adv Microb Physiol*, 54: 103–200
- González J M, Covert J S, Whitman W B, Henriksen J R, Mayer F, Scharf B, Schmitt R, Buchan A, Fuhrman J A, Kiene R P, Moran M A. 2003. *Silicibacter pomeroyi* sp. nov. and *Roseovarius nubini-hens* sp. nov., dimethylsulfonylpropionate-demethylating bacteria from marine environments. *Int J Syst Evol Microbiol*, 53: 1261–1269
- González J M, Kiene R P, Moran M A. 1999. Transformation of sulfur compounds by an abundant lineage of marine bacteria in the α -Subclass of the class proteobacteria. *Appl Environ Microbiol*, 65: 3810–3819
- González J M, Moran M A. 1997. Numerical dominance of a group of marine bacteria in the alpha-subclass of the class *Proteobacteria* in coastal seawater. *Appl Environ Microbiol*, 63: 4237–4242
- Gregersen L H, Bryant D A, Frigaard N U. 2011. Mechanisms and evolution of oxidative sulfur metabolism in green sulfur bacteria. *Front Microbiol*, 2: 116
- Griesbeck C, Schütz M, Schödl T, Bathe S, Nausch L, Mederer N, Vielreicher M, Hauska G. 2002. Mechanism of sulfide-quinone reductase investigated using site-directed mutagenesis and sulfur analysis. *Biochemistry*, 41: 11552–11565
- Grote J, Jost G, Labrenz M, Herndl G J, Jürgens K. 2008. *Epsilonproteobacteria* represent the major portion of chemoauto-trophic bacteria in sulfidic waters of pelagic redoxclines of the Baltic and Black Seas. *Appl Environ Microbiol*, 74: 7546–7551
- Howard E C, Sun S, Biers E J, Moran M A. 2008. Abundant and diverse bacteria involved in DMSP degradation in marine surface waters. *Environ Microbiol*, 10: 2397–2410
- Jiao N, Herndl G J, Hansell D A, Benner R, Kattner G, Wilhelm S W, Kirchman D L, Weinbauer M G, Luo T, Chen F, Azam F. 2010. Microbial production of recalcitrant dissolved organic matter: Long-term carbon storage in the global ocean. *Nat Rev Microbiol*, 8: 593–599
- Jiao N, Robinson C, Azam F, Thomas H, Baltar F, Dang H, Hardman-Mountford N J, Johnson M, Kirchman D L, Koch B P, Legendre L, Li C, Liu J, Luo T, Luo Y W, Mitra A, Romanou A, Tang K, Wang X, Zhang C, Zhang R. 2014. Mechanisms of microbial carbon sequestration in the ocean—Future research directions. *Biogeos-ciencies*, 11: 5285–5306
- Jørgensen B B. 1982. Mineralization of organic matter in the sea bed—The role of sulphate reduction. *Nature*, 296: 643–645
- Jørgensen B B. 2010. Big sulfur bacteria. *Isme J*, 4: 1083–1084
- Jørgensen B B, Nelson D C. 2004. Sulfide oxidation in marine sediments: Geochemistry meets microbiology. *Geol Soc Am Spec Pap*, 379: 63–81
- Kai F, Liesack W, Bo T. 1998. Elemental sulfur and thiosulfate disproportionation by *Desulfocapsa sulfoexigens* sp. nov. a new anaerobic bacterium isolated from marine surface sediment. *Appl Environ Microbiol*, 64: 119–125
- Kappler U, Bennett B, Rethmeier J, Schwarz G, Deutzmann R, McEwan A G, Dahl C. 2000. Sulfite: Cytochrome c oxidoreductase from *Thiobacillus novellus*. *J Biol Chem*, 275: 13202–13212
- Kappler U, Maher M J. 2013. The bacterial SoxAX cytochromes. *Cell Mol Life Sci*, 70: 977–992
- Kappler U, Schäfer H. 2014. Transformations of dimethyl sulfide. In: The Metal-Driven Biogeochemistry of Gaseous Compounds in the Environment. Amsterdam: Springer Netherlands. 279–313
- Kim H G, Doronina N V, Trotsenko Y A, Kim S W. 2007. *Methylophaga aminisulfidivorans* sp. nov., a restricted facultatively methylotrophic marine bacterium. *Int J Syst Evol Microbiol*, 57: 2096–2101

- Lavik G, Stührmann T, Brüchert V, Van der Plas A, Mohrholz V, Lam P, Mussmann M, Fuchs B M, Amann R, Lass U, Kuypers M M M. 2009. Detoxification of sulphidic African shelf waters by blooming chemolithotrophs. *Nature*, 457: 581–584
- Legendre L, Rivkin R B, Jiao N. 2018. Advanced experimental approaches to marine water-column biogeochemical processes. *Ices J Mar Sci*, 75: 30–42
- Lenk S. 2011. Molecular ecology of key organisms in sulfur and carbon cycling in marine sediments. Dissertation for Doctoral Degree. Bremen: Max Planck Institute for Marine Microbiology
- Leloup J, Fossing H, Kohls K, Holmkvist L, Borowski C, Jørgensen B B. 2009. Sulfate-reducing bacteria in marine sediment (Aarhus Bay, Denmark): Abundance and diversity related to geochemical zonation. *Environ Microbiol*, 11: 1278–1291
- Lenk S, Arnds J, Zerjatke K, Musat N, Amann R, Mussmann M. 2011. Novel groups of *Gammaproteobacteria* catalyze sulfur oxidation and carbon fixation in a coastal, intertidal sediment. *Environ Microbiol*, 13: 758–774
- Lenk S, Moraru C, Hahnke S, Arnds J, Richter M, Kube M, Reinhardt R, Brinkhoff T, Harder J, Amann R, Mußmann M. 2012. *Roseobacter* clade bacteria are abundant in coastal sediments and encode a novel combination of sulfur oxidation genes. *Isme J*, 6: 2178–2187
- Li H, Li J, Lü C, Xia Y, Xin Y, Liu H, Xun L, Liu H. 2017. FisR activates σ^{54} -dependent transcription of sulfide-oxidizing genes in *Cupriavidus pinatubonensis* JMP134. *Mol Microbiol*, 105: 373–384
- Lidbury I, Kröber E, Zhang Z, Zhu Y, Murrell J C, Chen Y, Schäfer H. 2016. A mechanism for bacterial transformation of dimethyl sulfide to dimethyl sulfoxide: A missing link in the marine organic sulfur cycle. *Environ Microbiol*, 18: 2754–2766
- Lin X, Wakeham S G, Putnam I F, Astor Y M, Scranton M I, Chistoserdov A Y, Taylor G T. 2006. Comparison of vertical distributions of prokaryotic assemblages in the anoxic Cariaco Basin and Black Sea by use of fluorescence *in situ* hybridization. *Appl Environ Microbiol*, 72: 2679–2690
- Liu H, Xin Y, Xun L. 2014. Distribution, diversity, and activities of sulfur dioxygenases in heterotrophic bacteria. *Appl Environ Microbiol*, 80: 1799–1806
- Luther G W, Findlay A J, MacDonald D J, Owings S M, Hanson T E, Beinart R A, Girguis P R. 2011. Thermodynamics and kinetics of sulfide oxidation by oxygen: A look at inorganically controlled reactions and biologically mediated processes in the environment. *Front Microbio*, 2: 62
- Lü C, Xia Y, Liu D, Zhao R, Gao R, Liu H, Xun L. 2017. *Cupriavidus necator* H16 uses flavocytochrome *c*-sulfide dehydrogenase to oxidize self-produced and added sulfide. *Appl Environ Microbiol*, 83: e01610-17
- Mangold S, Valdés J, Holmes D S, Dopson M. 2011. Sulfur metabolism in the extreme acidophile *Acidithiobacillus caldus*. *Front Microbiol*, 2: 17
- Marcia M, Ermler U, Peng G, Michel H. 2010. A new structure-based classification of sulfide: Quinone oxidoreductases. *Proteins*, 78: 1073–1083
- Moran M A, González J M, Kiene R P. 2003. Linking a bacterial taxon to sulfur cycling in the sea: Studies of the marine *Roseobacter* group. *Geomicrobiol J*, 20: 375–388
- Moran M A, Belas R, Schell M A, González J M, Sun F, Sun S, Binder B J, Edmonds J, Ye W, Orcutt B, Howard E C, Meile C, Palefsky W, Goesmann A, Ren Q, Paulsen I, Ulrich L E, Thompson L S, Saunders E, Buchan A. 2007. Ecological genomics of marine *Roseobacters*. *Appl Environ Microbiol*, 73: 4559–4569
- Mussmann M, Schulz H N, Strotmann B, Kjaer T, Nielsen L P, Rossello-Mora R A, Amann R I, Jørgensen B B. 2003. Phylogeny and distribution of nitrate-storing *Beggiatoa* spp. in coastal marine sediments. *Environ Microbiol*, 5: 523–533
- Ogawa T, Furusawa T, Shiga M, Seo D, Sakurai H, Inoue K. 2010. Biochemical studies of a *soxF*-encoded monomeric flavoprotein purified from the green sulfur bacterium *Chlorobaculum tepidum* that Stimulates *in Vitro* thiosulfate oxidation. *Biosci Biotech Biochem*, 74: 771–780
- Pokorna D, Zabranska J. 2015. Sulfur-oxidizing bacteria in environmental technology. *Biotech Adv*, 33: 1246–1259
- Preisler A, de Beer D, Lichtschlag A, Lavik G, Boetius A, Jørgensen B B. 2007. Biological and chemical sulfide oxidation in a *Beggiatoa* inhabited marine sediment. *Isme J*, 1: 341–353
- Quentmeier A, Friedrich C G. 2001. The cysteine residue of the SoxY protein as the active site of protein-bound sulfur oxidation of *Paracoccus pantotrophus* GB17. *Febs Lett*, 503: 168–172
- Quentmeier A, Hellwig P, Bardischewsky F, Grelle G, Kraft R, Friedrich C G. 2003. Sulfur oxidation in *Paracoccus pantotrophus*: Interaction of the sulfur-binding protein SoxYZ with the dimanganese SoxB protein. *Biochem Biophys Res Commun*, 312: 1011–1018
- Quentmeier A, Kraft R, Kostka S, Klockenkämper R, Friedrich C G. 2000. Characterization of a new type of sulfite dehydrogenase from *Paracoccus pantotrophus* GB17. *Arch Microbiol*, 173: 117–125
- Reinartz M, Tschäpe J, Brüser T, Trüper H G, Dahl C. 1998. Sulfide oxidation in the phototrophic sulfur bacterium *Chromatium vinosum*. *Archives Microbiol*, 170: 59–68
- Schäfer H. 2007. Isolation of *Methylophaga* spp. from marine dimethylsulfide-degrading enrichment cultures and identification of polypeptides induced during growth on dimethylsulfide. *Appl*

- [Environ Microbiol](#), 73: 2580–2591
- Schulz H N, Jørgensen B B. 2001. Big bacteria. [Annu Rev Microbiol](#), 55: 105–137
- Schütz M, Maldener I, Griesbeck C, Hauska G. 1999. Sulfide-quinone reductase from *Rhodobacter capsulatus*: Requirement for growth, periplasmic localization, and extension of gene sequence analysis. *J Bacteriol*, 181: 6516–6523
- Schütz M, Shahak Y, Padan E, Hauska G. 1997. Sulfide-quinone reductase from *Rhodobacter capsulatus*. Purification, cloning, and expression. *J Biol Chem*, 272: 9890–9894
- Selman M, Greenhalgh S, Diaz R, Sugg, Z. 2008. Eutrophication and hypoxia in coastal areas: A global assessment of the state of knowledge. *J Am Geriatr Soc*, 51: 1305–1317
- Sievert S, Kiene R, Schulz-Vogt H. 2007. The sulfur cycle. [Oceanography](#), 20: 117–123
- Sorokin D Y, Tourova T P, Muyzer G. 2005. *Citricella thiooxidans* gen. nov., sp. nov., a novel lithoheterotrophic sulfur-oxidizing bacterium from the Black Sea. [Syst Appl Microbiol](#), 28: 679–687
- Thamdrup B, Finster K, Hansen J W, Bak F. 1993. Bacterial disproportionation of elemental sulfur coupled to chemical reduction of iron or manganese. *Appl Environ Microbiol*, 59: 101–108
- Verté F, Kostanjevecki V, De Smet L, Meyer T E, Cusanovich M A, Van Beeumen J J. 2002. Identification of a thiosulfate utilization gene cluster from the green phototrophic bacterium *Chlorobium limicola*. [Biochemistry](#), 41: 2932–2945
- Wagner-Döbler I, Biebl H. 2006. Environmental Biology of the marine *Roseobacter* lineage. [Annu Rev Microbiol](#), 60: 255–280
- Walsh D A, Zaikova E, Howes C G, Song Y C, Wright J J, Tringe S G, Tortell P D, Hallam S J. 2009. Metagenome of a versatile chemolithoautotroph from expanding oceanic dead zones. [Science](#), 326: 578–582
- Wasmund K, Mußmann M, Loy A. 2017. The life sulfuric: Microbial ecology of sulfur cycling in marine sediments. [Environ Microbiol Rep](#), 9: 323–344
- Winkel M, de Beer D, Lavik G, Peplies J, Mußmann M. 2014. Close association of active nitrifiers with *Beggiatoa* mats covering deep-sea hydrothermal sediments. [Environ Microbiol](#), 16: 1612–1626
- Xia Y, Lü C, Hou N, Xin Y, Liu J, Liu H, Xun L. 2017. Sulfide production and oxidation by heterotrophic bacteria under aerobic conditions. [Isme J](#), 11: 2754–2766
- Xin Y, Liu H, Cui F, Liu H, Xun L. 2016. Recombinant *Escherichia coli* with sulfide:quinone oxidoreductase and persulfide dioxygenase rapidly oxidises sulfide to sulfite and thiosulfate via a new pathway. [Environ Microbiol](#), 18: 5123–5136
- Zaikova E, Walsh D A, Stilwell C P, Mohn W W, Tortell P D, Hallam S J. 2009. Microbial community dynamics in a seasonally anoxic fjord: Saanich Inlet, British Columbia. [Environ Microbiol](#), 12: 172–191
- Zeyer J, Eicher P, Wakeham S G, Schwarzenbach R P. 1987. Oxidation of dimethyl sulfide to dimethyl sulfoxide by phototrophic purple bacteria. *Appl Environ Microbiol*, 53: 2026–2032
- Zhang L, Kuniyoshi I, Hirai M, Shoda M. 1991. Oxidation of dimethyl sulfide by *Pseudomonas acidovorans* DMR-11 isolated from peat biofilter. [Biotechnol Lett](#), 13: 223–228

(责任编辑: 王晓雪)