

陆地生态系统卤甲烷释放特点及其生态意义

刘振乾^{1,2}, 骆世明², 陈桂珠³, 段舜山¹, 李明辉²

(1. 暨南大学水生生物研究所, 广州 510632; 2. 华南农业大学, 广州 510642; 3. 中山大学环境科学研究所, 广州 510275)

摘要:大气卤甲烷与平流层臭氧破坏密切相关, 并参与光化学反应, 还具有一定的温室效应和污染毒害作用。研究发现: (1) 大气 CH_3Cl 和 CH_3Br 存在巨大的未知源, 它们的已知源分别仅占已知汇的大约 $1/2 \sim 2/3$ 和 60%。而 CH_3I 的源和汇还都不确切; (2) 陆地生态系统有可能是最大的卤甲烷自然释放源; (3) 生物合成和土壤非生物生产是陆地生态系统卤甲烷生产的两个主要途径; (4) 沿海湿地、水稻田、热带森林等陆地生态系统是卤甲烷主要释放源; (5) 陆地生态系统卤甲烷的自然释放可能在生物竞争、生物代谢和大气环境污染方面具有重要的生态意义; (6) 随着大气卤甲烷人为释放源的控制, 其自然释放源的相对重要性将更加突出。提出了当前陆地生态系统卤甲烷释放研究的重点方向以及我国开展相关研究的重要意义。

关键词: 陆地生态系统; 卤甲烷; 未知源; 臭氧层

Characteristics and ecological significances of methyl halides emissions by terrestrial ecosystems

LIU Zhen-Qian^{1,2}, LUO Shi-Ming², CHEN Gui-Zhu³, DUAN Shun-Shan¹, LI Ming-Hui²

(1. Institute of Hydrobiology, Ji'nan University, Guangzhou 510632; 2. South China Agriculture University, Guangzhou 510642; 3. Zhong Sham University, Guangzhou 510275, China). *Acta Ecologica Sinica*, 2003, 23(6): 1175~1183.

Abstract: Methyl halides are the primary carriers of halogens between the biosphere and the atmosphere, and therefore play an important role in the effects of halogens on the chemistry of atmosphere, hence on the integrity of the ozone layer. Methyl bromide (CH_3Br) and methyl chloride (CH_3Cl) are both generated mainly from natural processes. These gases can reach the stratosphere where these halogen atoms can be released through photolysis and destroy ozone through catalytic reactions. Methyl iodide plays an important role in global iodide recycle and is replacing methyl bromide (CH_3Br), because CH_3Br is phasing out from being used as a fumigant. When the anthropogenic contributions to the emissions of methyl halides decrease, biogenic and other natural inputs will become the sole contributors to the global halogen radicals, and a steady state will eventually be reached. However, scientists are confused by the unclear budgets of CH_3Cl , CH_3Br and CH_3I in the atmosphere. The known sources of CH_3Br only account for 60% of the its known sinks. Only about half to two-thirds of the known sinks for CH_3Cl can be balanced with known sources. CH_3I is required a more accurate estimating of both source and sink terms to fully explain

基金项目: 中国科学院知识创新资助项目(KXCX2-302); 中国科学院鹤山站开放基金资助项目(200193906)

收稿日期: 2002-04-22; **修订日期:** 2002-12-10

作者简介: 刘振乾(1965~), 男, 河北保定人, 博士, 主要从事湿地生态与环境、恢复生态学研究。

Foundation item: Knowledge Innovation Project of Chinese Academy of Sciences(No. KXCX2-302) and Open Funds of Heshan Hill Comprehensive Experiment Station of Chinese Academy of Sciences(No. 200193906)

Received date: 2002-04-22; **Accepted date:** 2002-12-10

Biography: LIU Zhen-Qian, Ph. D., Associate professor, mainly engaged in the wetland ecology and environment, restoration ecology.

its atmospheric budget.

Some conclusions can be drawn from the previous works. The missing sources of the three gases are not oceanic origin. High emission of methyl halides from terrestrial ecosystems such as salt marshes, rice paddies, and tropical forests were identified recently. Together with other findings on methyl halides productions by plants, fungi and inorganic processes of soil, it shows that the natural processes of releasing methyl halides may play important roles in biological competition, metabolism and air pollution. Evidences for both biotic and abiotic mechanisms of organic halide production in terrestrial ecosystems were also introduced.

Ozone recovery will be a long-term process. The recommended fields for the study of the emission of methyl halides include the detection of unknown sources, the exploration of the mechanisms of emission, and the development of methods for assessment, prediction and reduction of the emission.

Key words: terrestrial ecosystems; methyl halides; unknown sources; ozone layer

文章编号:1000-0933(2003)06-1175-09 中图分类号:Q14,X171 文献标识码:A

卤甲烷是由 1 个卤素原子与 1 个甲基构成的卤代烃类有机化合物,由于氟的活性特别强, CH_3F 在自然界很难合成和存在,因此,常见的卤甲烷主要是氯甲烷(CH_3Cl)、溴甲烷(CH_3Br)和碘甲烷(CH_3I)。 CH_3Cl 、 CH_3Br 是破坏大气臭氧层的重要凶手。根据科学研究推测,平流层臭氧损失的 75% 由氟的作用形成^[1]。 CH_3Cl 是大气中含量最丰富的卤烃类化合物,平均含量高达 500~600 nl/m³。当前,平流层中的氯原子有大约 25% 是由 CH_3Cl 提供的^[2,3]。 CH_3Br 是大气中最丰富的气态溴原子种类,它在北半球大气中的平均含量为 10~15 nl/m³,南半球略低^[4]。虽然 CH_3Br 在大气中的浓度远远低于 CH_3Cl ,但单位溴原子对臭氧的破坏能力大约是氯原子的 40~60 倍,据估测,大约 20% 的南极臭氧消耗和 5%~10% 的全球平流层臭氧消耗与 CH_3Br 有关^[5~7]。碘甲烷的光化学稳定性较低,很少能进入平流层,对臭氧层破坏作用较小^[8],但 CH_3I 是海洋环境中占统治地位的含碘化合物,对全球碘的生物化学循环起重要作用^[9,10]。而且 CH_3I 有可能成为 CH_3Br 作为熏蒸剂的替代品^[11]。臭氧层破坏可能是人类目前面临的最大威胁,由于对消耗大气臭氧物质人为释放源的控制直接影响到一些国家和地区的经济利益,国际上存在着广泛的争议,保护臭氧层也日渐成为关系各国政治与经济民生的国际性事物。不仅如此,大气中的 CH_3Cl 、 CH_3Br 以及 CH_3I 等卤甲烷还参与光化学反应,并具有一定的温室效应和污染毒害作用,因而越来越引起人们的关注^[12~16]。

陆地生态系统卤甲烷释放研究是目前国际上一个十分活跃的热点研究领域,许多科研成果在 Nature、Science 等世界权威期刊发表,但还缺少全面的总结。我国目前在该领域的研究工作刚刚开始,相关研究成果很少,也没有引起足够的重视,因此迫切需要了解陆地生态系统卤甲烷释放的特点和生态意义,以及当前国内在该领域应重点开展的研究方向和前景。

1 陆地生态系统卤甲烷释放研究的兴起和发展

长期以来,人们认为大气中消耗臭氧的有机卤素化合物几乎全部是由人为作用形成的,直到最近人们才改变这种认识,大气卤甲烷自然源在一定程度上受到重视。一些考古研究推测,在人类出现之前的一些气候波动可能归因于自然卤甲烷产量的变动,其作用可与观测到的 CFCs 加入的作用相比,足以威胁到臭氧层的安全和全球生态系统的稳定^[17]。然而,在大气卤甲烷自然源研究中,海洋一直被认为是最大的自然源,并发现生物燃烧、火山排放也向大气释放大量的卤甲烷^[18,19],而陆地生态系统的释放能力受到忽略。直到最近,人们不仅发现大气卤甲烷的已知源和已知汇的平衡上存在着巨大的缺口^[20],而且意识到以往的研究过高地估计了海洋的卤甲烷释放量,根据研究推断, CH_3Cl 和 CH_3Br 未知源大约分别为 $1.5 \times 10^{12} \text{ g/a}$ 和 $45 \times 10^9 \text{ g/a}$ ^[21],如果考虑植物和微生物对 CH_3Cl 和 CH_3Br 的吸收作用,未知源的数量会更大。而碘甲烷的源和汇还都不明确,更无法解释它的收支状况^[2]。目前,科学家们意识到陆地生态系统有可能是最大的卤甲烷释放源,掀起方兴未艾的研究的热潮。

目前为止,陆地生态系统卤甲烷释放研究基本可概括为探索和探测两个阶段。前者起步于 20 世纪 70

年代,主要是通过室内实验方法,来探索陆地生态系统是否具有卤甲烷释放能力或者说可能性,后者则是近几年刚刚兴起的,通过实地观测来验证室内实验的结论,并在此基础上进一步探测卤甲烷排放规律。室内实验探索与实地探测并没有一个明显的时间界限,目前室内实验和野外探测都有进行,但室内实验与实地探测之间的有机结合还十分薄弱。

2 陆地生态系统卤甲烷合成释放途径与机制

陆地生态系统卤甲烷释放研究是从室内实验探索首先开始的。目前已经发现,生物合成和土壤非生物生产是陆地生态系统卤甲烷生产的两个主要途径。在生物合成的研究中,经历了从微生物合成到植物合成的发展过程,卤甲烷在土壤中的非生物合成过程是最近才被发现的。

2.1 微生物合成

1971 年,Hutchinson^[22]首先报道在几种培养的广布檐状菌(*Bracket fungi*)的顶空测到氯甲烷,后来,Cowan 等^[23]在 32 种微生物中查出有 6 种释放 CH₃Cl,在二孢蘑菇(*Agaricus bisporus* Sing.)的堆肥中也发现了痕量的 CH₃Cl。经实验,当木层孔菌(*Phellinus* sp.)培养基中含有适量溴离子和碘离子时,CH₃Br 和 CH₃I 等也相应产生^[24]。由于卤甲烷通常以气态存在,Harper 等^[24]将专门为测定挥发性细菌代谢物设计的技术成功地运用于氯甲烷释放的定量测定。此后大范围的调查发现,许多真菌种类都具有卤甲烷合成能力,尤其是起木质降解作用的真菌,即使在氯含量较低的木质环境中,也能释放大量的 CH₃Cl^[24~26],是大气卤甲烷重要的陆地释放源。Watling 等^[27]综合考虑担子菌每年分解的木质组织、木质中氯的含量、全球释放 CH₃Cl 种的丰富性、各种真菌 Cl⁻-CH₃Cl 的平均转化率等参数,估算全球担子菌的氯甲烷排放总量约为 1.6×10⁵t/a,其中 75%来自热带和亚热带森林,木层孔菌的贡献率占真菌总排放量的 86%,这不仅因为它在森林种类丰富,也因为它的许多种类具有很高的 Cl⁻-CH₃Cl 转化率。尽管澳大利亚仅全球森林覆盖面积的 1.5%,但占全球真菌排放量的 5%,其原因归结于桉树(*Eucalyptus* sp.)木质 Cl⁻的含量高。

最初的研究认为,氯甲烷是真菌代谢作用稳定的最终产物,它的生物合成发生于真菌的后期生长和稳定阶段,具有典型的次生代谢物特征^[24,25]。至于氯甲烷的来源,Harper 等^[26]用²H₃示踪实验证明,氯甲烷可以由 L-蛋氨酸和 D-蛋氨酸的 S-甲基转化产生。White 和 Wuosmaa 等^[28,29]也指出,S-腺苷甲硫氨酸(S-Adenosylmethionine,简称“SAM”)可能是氯甲烷直接代谢的前体物。然而,后来的研究却发现,氯甲烷在真菌代谢作用中起着远为基础的作用,它可以作为中间产物而为最终代谢产物提供甲基。在真菌的生长过程中,氯甲烷在苯酸和糖酸的甲基化、酚和苯硫酚的甲基化以及藜芦醇的生产中担当着甲基供体的角色^[30,31]

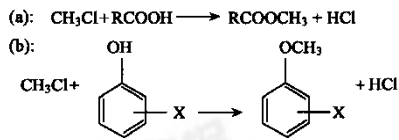


图 1 羧基和酚利用 CH₃Cl 甲基化

Fig. 1 CH₃Cl-utilizing methylation of carboxyl and phenol

在反应 a 中,R 可为一系列的烷基和芳基类化合物;在反应 b 中,X 可为多种取代基 In reaction a,R can be a range of alkyl and aryl groups;In reaction b,X can be a variety of substituents

(图 1 为例)。示踪研究明确显示,在真菌的代谢活动中,氯甲烷的生物合成与消耗紧密偶联,只有在特殊的生长状态下,氯甲烷才可在系统的输送过程中沿释放通道从混合物中排放出来^[30],因此,卤甲烷的释放看起来仅仅是其生物合成和消耗的偶联关系被破坏的一种简单反映。依据氯甲烷释放的中间产物说法,可得到一个重要的推论:尽管在真菌以外的有些微生物种类没有发现释放 CH₃Cl,但它很可能是在合成后又被用作生物化学甲基供体而消耗^[26,28]。比如,白腐菌(*Phanerochaete chrysosporium* Burds)是在木质降解中被经常利用的典型微生物,它在生长的任何阶段都不释放 CH₃Cl,但它确实能产生藜芦醇^[32]。再比如,在未受损的菌丝体中用 C²H₃Cl 示踪法研究显示,氯甲烷的生物合成和利用是同时出现的^[33,34]。

2.2 植物合成

高等植物可能是陆地卤甲烷源释放的主体。在氯甲烷的研究中,Varns^[35]首先报道了马铃薯(*Solanum tuberosum* 万方数据)收获后的较短时期内 CH₃Cl 的释放,Jeffers 和 Harper^[36]后来对 60 个马铃薯栽培品种的普查发现,在收获后 48h 内,其块茎以高达 590 ng/(g FW·d)的速度释放 CH₃Cl。Saini 等^[37]对 118 种

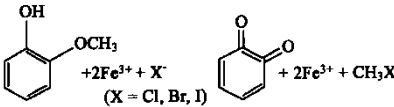
草本植物进行了普查,发现大量的植物当漂浮于含有相对较高浓度卤素离子的溶剂中时,有 87 种不同植物能从叶盘产生卤甲烷,有 4 个目的氯甲烷释放速率可达 $70\text{ ng}/(\text{g FW} \cdot \text{d}) \sim 650\text{ ng}/(\text{g FW} \cdot \text{d})$, I^- 的甲基化速率是 Cl^- 的 2000 多倍。该研究还出人预料地发现,水生植物种类的释放率较低,芸苔科 (*Brassicaceae*) 植物的产量最高。最近,实地测试进一步证实^[38],热带森林中一些常见的热带植物强烈释放氯甲烷。如蕨类植物和龙脑香科 (*Dipterocarpaceae*) 植物的氯甲烷释放通量达 $0.1 \sim 3.7\mu\text{g}/(\text{g}(\text{植物叶干重}) \cdot \text{h})$ 。以此推算,仅东南亚的龙脑香科植物的氯甲烷释放通量就达 0.91 Tg/a 。

在以前的认识中,人们忽略了地壳作为一个巨大的卤素离子库的作用^[39]。Gan 等^[21]用芸苔属 (*Brassica*) 植物在天然土壤或添加 Br^- 的土壤中生长期,发现在 Br^- 含量仅为 0.4 mg/kg 的土壤中,所有植物都生产并释放溴甲烷。结合其它的研究发现,花椰菜 (*Brassica oleracea* L.), 油菜 (*Brassica napus* L.), 卷心菜 (*Brassica oleracea* L.), 芥菜 (*Brassica juncea* L.), 萝卜 (*Raphanus sativus* L.) 和芜菁 (*Brassica rapa* L.) 等都能产生溴甲烷,土壤中 Br^- 浓度越高,溴甲烷生产速率越快。根据溴甲烷产量与土壤 Br^- 含量的函数关系,以土壤 Br^- 含量为 1.0 mg/kg 推算,全球油菜和卷心菜的溴甲烷产量分别为 $6.6 \pm 1.6\text{ Gg/a}$ 和 $0.4 \pm 0.2\text{ Gg/a}$ ^[21,40]。定量研究显示,无论其原始的土壤 Br^- 浓度如何,土壤 Br^- 总量的 $95\% \pm 5\%$ 会出现在植物体中,只有很小部分保留在土壤中。因此断定,植物是土壤 Br^- 与大气溴甲烷联系的纽带,植物首先从其生长的土壤中获得 Br^- 后才生产和释放溴甲烷。由于 Br^- 是土壤中普遍存在的元素,很可能许多陆地植物都能生产溴甲烷,而芸苔科植物则全部都能生产溴甲烷,全球总产量也相当可观。

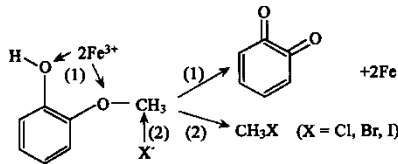
通过气质联用方法证明,对于卤甲烷的生物合成而言,酶的出现是必要的^[29]。研究发现,芸苔属植物的甲烷转移酶的活性较高,从卷心菜栽培品系中分离的卤化物——二硫甲烷、甲烷转移酶 (S-adenosyl-L-Methionine (蛋氨酸,甲硫氨酸)) 可以显著促进卤甲烷的合成^[41]。而在苹果木层孔菌 (*Phellinus pomaceus* Quel.) 和松叶菊 (*Mesembryanthemum* sp.) 中则提取出了氯甲烷转移酶。松叶菊中氯甲烷转移酶的出现是一个有趣的发现,这可能是一种信号,告诉人们需要对生长在多盐环境的肉质(多汁)植物进行氯化甲烷转移酶的行为进行普查,而肉质植物的全球分布很广泛^[29]。此外,过量的含碳物质转化为易挥发的 CH_3Cl 并在细胞中迅速扩散,可能是克服由细胞中过量的碳库所造成的生物化学障碍的途径^[42]。

2.3 卤甲烷土壤合成的非生物作用

德国科学家 Keppler 等^[43]最近发现,在土壤和沉积物中存在一种形成卤烃的非生物作用过程:在有机质被一种电子受体(如 $\text{Fe}(\text{III})$ 受体)氧化的过程中,卤素离子被烷基化。这种反应不需要阳光和微生物介质,但有机质含量、电子受体的浓度和卤化物的浓度对卤代烷烃的形成都呈现正向作用。当有效的卤素离子为氯化物时,反应产物为 CH_3Cl 、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ 、 $\text{C}_3\text{H}_7\text{Cl}$ 、 $\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}$ 等。当溴化物和碘化物出现时,则产生相应的溴烃或碘烃。研究显示,在有卤化物、愈疮木酚(邻甲氧基苯酚)、氧化铁水合物参加的典型反应中,氧化铁水合物用来氧化愈疮木酚,卤甲烷、 $\text{Fe}(\text{II})$ 和 O-苯醌被鉴定为生成物。反应式为:



若缺少氧化铁水合物或卤化物,就不会有卤甲烷产生。卤甲烷有可能产生于一种几乎同步的反应系列中:①愈疮木酚被氧化铁水合物氧化,②卤甲烷的亲核次生物通过卤化物形成。反应式分别为:



万方数据

这些发现可能对全球性大气卤甲烷的产生具有重要的应用价值,因为:①不溶性的 $\text{Fe}(\text{III})$ 氧化物和氢

氧化物的还原是发生于沉积环境中的最为显著的地球化学过程之一^[44];②许多陆地土壤表现为高盐度特征(达干重的1%)^[45];③全球1500~2200Gt有机碳以腐殖质形式贮存于土壤中,并且多为单烷基结构。

尽管如此,还需要进一步的定量研究来区分土壤卤甲烷合成的生物作用和非生物作用^[43]。此外,植物和土壤是大气卤甲烷的重要源,同时也是卤甲烷的汇,植物植株和土壤孔隙是还是卤甲烷向大气释放的重要通道^[21],此方面的研究也有待加强。

3 几种陆地生态系统卤甲烷自然释放特点

实地探测是验证陆地生态系统卤甲烷释放是否存在以及了解其释放规律的必要途径,但由于卤甲烷的释放极痕量(nl/m^3 数量级),实地探测难度很大。随着野外采样、预浓缩、冷聚焦和检测技术与设备的创建,20世纪90年代后期开始在沿海湿地、水稻田、热带森林等陆地生态系统开展卤甲烷释放的实地研究。

3.1 沿海湿地

鉴于卤甲烷的形成可能与盐分条件密切相关,所以沿海湿地成为陆地生态系统卤甲烷探测的最受关注的目标之一^[46]。Rhew等^[47]通过对Mission Bay沼泽和San Dieguito Lagoon沼泽的研究发现,氯甲烷和溴甲烷的平均通量分别为170和 $9\mu\text{mol}/(\text{m}^2\cdot\text{d})$,二者之间具有强相关性,平均摩尔通量比率约为20:1,并具有显著的日变化、季节变化和空间变化。它们在生长季的通量很高,可引起其大气背景浓度的季节波动;热带的高温将提高氯甲烷的合成产量。假如该研究对全球盐沼具有良好的代表性,那么,以全球总盐沼面积为 $0.38\times10^{12}\text{m}^2$ 推算,全球盐沼湿地尽管在面积上仅占全球约0.1%,但氯甲烷和溴甲烷的总生产量分别为170Gg/a和14Gg/a,分别约占全球释放量的4%和10%(见图2)。

3.2 热带森林释放

由于认识到真菌和陆地高等植物对卤甲烷的合成能力,加之对大气卤甲烷未知源的确认,热带森林成为人们研究卤甲烷释放的又一个重要目标。实地观测发现^[38],热带森林氯甲烷的释放通量为 $5.4(3.8\sim8)\mu\text{g}/\text{m}^2\text{h}$,以此估算,全球热带森林(面积为 $1.73\times10^{13}\text{m}^2$)的释放通量为0.82Tg/a,占全球总源的20%以上(见图2)。但由于持续的热带森林退化现象,估计卤甲烷的释放总量将会下降,相反,石炭纪时期繁盛的蕨类植物可能曾导致大气氯甲烷的含量增高。

3.3 稻田释放

稻田是甲烷等温室气体的重要源,也是大量使用溴甲烷熏蒸剂的重要场所。实地观测显示水稻可释放卤甲烷^[21,48],所以推断,在稻田中卤甲烷可能会作为甲烷生产的代谢副产品而释放。现在,美国和日本科研人员已通过实地观测证实了这种推断,并发现溴甲烷和氯甲烷的释放量分别与土壤溴化物、氯化物含量呈相应的比例关系^[49]。依据观测结果和全球水稻耕种面积估算,全球稻田 CH_3Cl 、 CH_3Br 、 CH_3I 通量分别为:5.8、1.3、71Gg/a,全球大气中至少有1%的溴甲烷和大约4%的碘甲烷来自稻田(见图2)。研究结果还显示^[49],无植被的参照地溴甲烷、碘甲烷的排放通量分别是稻田的10%~20%和1.5%,但参照地与稻田的 CH_3Cl 通量基本相同。而且, CH_3Br 、 CH_3I 的排放速率与水稻生长状态和品系有密切关系,可 CH_3Cl 看上去却不受生长状态和品系的影响。这说明稻田 CH_3Cl 的形成机制可能与 CH_3Br 、 CH_3I 不同。

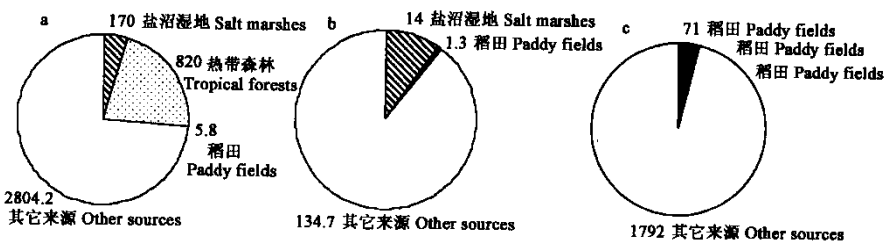


图2 大气 CH_3Cl (a)、 CH_3Br (b)和 CH_3I (c)来源结构

万方数据 2 Composition of CH_3Cl (a), CH_3Br (b) and CH_3I (c) sources (Gg/a)

4 陆地生态系统卤甲烷自然释放可能的生态意义

4.1 生物竞争机制

由于氯甲烷可为氯化芳香族化合物的生产提供甲基,而许多由担子菌产生的氯化芳香族化合物都具有强大的抗生行为,因此推测,它可赋予释放者以竞争优势。而且,卤甲烷具有杀虫作用,其生物生产可能具有一种生态意义^[22]。但从已有的研究来看,这些化合物的生产率还不足于使其在自然界集中的浓度起到这种作用,需要进一步的研究来证实存在这种生态作用的可能性。

4.2 代谢机制及其意义

由于卤甲烷是许多种最终代谢产物形成的前体物,因此,卤甲烷的形成表现为一种重要的代谢机制,可产生一定的生态作用。在木质降解真菌中,氯甲烷利用系统的出现可能具有更广泛的意义。比如,藜芦醇是许多白腐菌产生的二次代谢物,在真菌对木质素的降解过程中具有关键的作用,它可以稳定木质过氧化物酶并提高这种酶对其它化合物的氧化能力,减少苯醌和含苯醌基的原子团,避免木质素降解的即时产物的重新聚合作用。如果没有藜芦醇存在,重新聚合作用可大于降解作用^[32]。氯甲烷在藜芦醇的 3-和 4-O-甲基类的生产中是高效的甲基供体,当氯甲烷的浓度达到 0.6mmol/L 时,不仅诱发藜芦醇的提前合成,而且其高峰浓度也显著增加,促进木质素的降解^[50]。在伞菌和檐状菌的培养基中,氯氩代谢物可高达 74~2400mg/kg。一些国家设定的土壤和工业氯酚最大排放极限为 1~10mg/kg,该标准明显低于森林环境中由于真菌活动而自然产生的数量^[51]。

4.3 大气环境污染

卤甲烷因对生物有毒害作用而污染大气环境,但其最大的环境危害是对大气臭氧层的破坏作用。氯甲烷和溴甲烷分别向对流层大气提供含氯自由基和含溴自由基,形成了 3 个重要的消耗臭氧的催化循环圈^[52~54](图 3)。据估计,极地臭氧损失的 75%左右是由循环圈 B 造成的,另有 20%左右是由循环圈 C 造成的^[1]。Crutzen、Molina 和 Rowland 还因此发现而获得了 1995 年度诺贝尔化学奖。

5 研究展望

为了挽救日趋恶化的地球臭氧层,联合国环境规划署(United Nations Environment Programme, UNEP)于 1985 年召集世界各国共商对策,先后通过“维也纳协定”、“蒙特利尔议定书”等协约控制对多种 CFCs 和 CH₃Br 的生产和使用^[18,55]。然而,由于 CFCs、CH₃Br 等目前在应用领域具有难以替代或不可替代的价值,同时由于卤甲烷自然排放在臭氧消耗物质总的作用中的相对地位还不明确,所以在科学上和政治经济策略上还存在广泛而激烈的争议,有很多公司每年仍向大气排放大量破坏臭氧的化学物质。事实上,即使 CFCs 和 CH₃Br 的人为释放禁控政策非常成功,由于 CFCs 等臭氧杀手在大气中的寿命非常长,臭氧层的自我修复也需要至少几十年的时间^[12]。因此,对于臭氧层的未来而言,卤甲烷自然释放的意义并不仅仅在于其排放量的大小,更重要的是它在臭氧层破坏中所起到的雪上加霜的作用。此外,多种 CFCs 和 CH₃Br 的人为释放禁止后,自然源释放将成为全球大气卤素自由基的唯一来源,陆地生态系统卤甲烷释放的相对意义则会更加突出。

国际上关于陆地生态系统卤甲烷释放研究起步很晚,研究人员较少,主要集中在美国、日本和欧洲少数国家,地区间发展水平相差显著。研究方法和手段也不成熟。在宏观的生态系统、群落、种群、植物个体和微观的生物物理数据等各个层次上的室内外研究发展很不均衡,室内模拟与实地观测、定性判断与定量分析之间缺少有机的结合,未知领域很多,制约着全球卤甲烷通量的估算和预测。因此,陆地生态系统卤甲

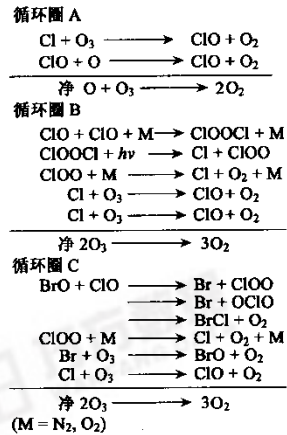


图 3 氯原子和溴原子催化的臭氧破坏
Fig. 3 Chlorine and Bromine catalyzed destruction of ozone

烷释放研究具有突出的紧迫性和重要的现实意义,也具有广阔的发展前景。目前主要有以下几个重点研究方向:

(1)陆地释放源的观测 卤甲烷释放研究到今天,人们已经不再疑虑陆地生态系统是强大的释放源,但由于陆地生态系统的复杂多样性,全面了解陆地生态系统卤甲烷释放规律是一项十分艰巨的任务,而且需要广大范围的国家和地区的努力与合作、比较。以往的研究主要集中在沿海湿地、水稻田和热带森林等生态系统中观测,今后除加强在这 3 类生态系统中继续研究以外,对其它生态系统类型的研究也应逐步得到重视。

(2)卤甲烷释放过程和机制研究 卤甲烷释放过程和机制研究是预测和调控卤甲烷排放数量的前提和基础,也是解释卤甲烷释放规律的依据。由于卤甲烷的排放是其合成、吸收消耗和迁移的复合函数,因此,卤甲烷的排放受环境温度、生物数量和种类、酶的活性、土壤有机质含量、环境卤素离子含量、土壤理化性质等许多因素的综合制约。目前,这方面的工作还不够深入,如卤甲烷生产的生物与非生物作用的区分等问题,至今仍没有解决。此外,卤甲烷释放与全球环境变化之间相互作用规律也是一个重要的研究内容,而室内模拟实验与实地观测的有机结合是解决这些问题的有效方法。

(3)评估与预测研究 考古研究提示人们,早在人类出现以前,地球上可能就曾有过臭氧层波动带来的全球性环境变化。而将来在人为作用排除以后,也存在由臭氧层波动而导致全球环境危机的可能。因此,陆地生态系统卤甲烷释放通量评估和预测研究具有重要意义。尽管卤甲烷陆地生态系统释放过程和机制十分复杂,但它具有可评估性和可预测性,实现手段和方法也多种多样。广泛的调查与实验、高精度的测试手段是提高评估与预测可靠性的保障。

(4)减排技术研究 从减缓臭氧层破坏、维护全球环境稳定的立场来看,大气卤甲烷研究的根本目的是了解和控制其向臭氧层的排放。从现有的研究成果推测,陆地生态系统卤甲烷排放不仅具有可预测性,而且在一定范围内具有可控性。目前,溴甲烷排放的控制技术研究已经取得了很多成果,各种工程和管理技术的利用(薄膜覆盖、灌溉和温度调整、施加肥料和改良剂、深埋法和综合控制等)具有明显的效果。而生物(绿色植物吸收)和化学途径(氧化酶的合成和使用)也显示出光明的前景。此外,利用生物转基因方法将可能成为调控卤甲烷合成的最有效手段,这种生物技术应用已经被多次倡导^[56,57],但应注意对转基因技术的选择不仅依赖于基因的分离和转导,而且依赖于准确预测这项工程对大气氯甲烷预算影响的能力。

我国领土辽阔,生态系统类型多样,具有良好的代表性,这为卤甲烷释放研究提供了广阔的天地,但限于认识和研究基础问题,该领域的研究工作目前开展较少。近几年,国际相关组织和学者向我国科研人员呼吁,尽早在湿地等生态系统中开展此项工作。

References:

- [1] Zhang J L, Lee Y T. Crossed molecular beam study of the reaction $\text{Cl} + \text{O}_3$. *J. Phys. Chem. A*, 1997, **101**:6485~6495.
- [2] Khalil M A K, Rasmussen R A. Atmospheric methyl chloride. *Atmos. Environ.*, 1999, **33**: 1305~1321.
- [3] Crutzen P J. My Llife with O_3 , NO_x , and other YZOx compounds. *Angew Chem. Int. Ed. Engl.*, 1996, **35**: 1758~1777.
- [4] Lobert J M, Bttler J H, Montzka S A, *et al.* A net sink for atmospheric CH_3Br in the east Pacific Ocean. *Science*, 1995, **267**:1002~1005.
- [5] Andreae M O, *et al.* Methylhalide emission from savanna fires in southern Africa. *J. Geophys. Res.*, 1996, **101**: 23603~23613.
- [6] Butler J B. Methyl bromide under scrutiny. *Nature*, 1995, **376**:469~470.
- [7] Mano S, Andreae M O. Emission of methyl bromide from biomass burning. *Science*, 1994, **263**: 1255~1257.
- [8] Zafiriou O C. Reaction of methyl halides with seawater and marine aerosols. *J. Marine Res.*, 1975, **33**:75~80.
- [9] Rasmussen R A, Rasmussen L E, Kahlil M A K, *et al.* Concentration distribution of methyl chloride in the atmosphere. *J. Geophys. Res.*, 1980, **85**:7350~7356.
- [10] Singh 万方数据 J, Stiles R E. Methyl halides in and over the eastern Pacific ($40^\circ\text{N} \sim 32^\circ\text{S}$). *J. Geophys. Res.*, 1983, **88**:3684~3690.

- [11] Shorter J H, Kolb C E, Crill P M, *et al.* Rapid degradation of atmospheric methyl bromide in soils. *Nature*, 1995, **377**:717~719.
- [12] Wang Z Y, Li H Y, Zhou S K. Advances in study on ozone depletion chemistry in stratosphere. *Chinese Science Bulletin*, 2001, **46**(8):619~625.
- [13] Liu Y, Li W L. Deepening of ozone valley over Tibetan Plateau and its possible influences. *Acta Meteorologica Sinica*, 2001, **59**(1):97~106.
- [14] Zhou X J. The changes of total ozone in China and the ozone valley over Tibetan Plateau. *Chinese Science Bulletin*, 1995, **40**(15):1396~1398.
- [15] Solomon S. Progress towards a quantitative understanding of Antarctic ozone depletion. *Nature*, 1990, **347**: 347~354.
- [16] McCormick M P, Veiga G S. SAGE measurement so fearly Pinatubo aerosols. *Geophys. Res. Lett.*, 1992, **19**:155~1583.
- [17] Taylor T N, Taylor E L. The distribution and interactions of some *Palaeozoic* fungi. *Review of Paleobotany and Palynology*, 1997, **95**:83~94.
- [18] Butler J H, Battle M, Bender M L, *et al.* A record of atmospheric halocarbons during the twentieth century from polar firn air. *Nature*, 1999, **399**:749~755.
- [19] Rudolph J, Khedim A, Koppmann R, *et al.* Field study of the emissions of methyl chloride and other halocarbons from biomass burning in western Africa. *J. Atmos. Chem.*, 1995, **22**:67~80.
- [20] Yvon-Lewis S A, Butler J H. The potential effect of oceanic biological degradation on the lifetime of atmospheric CH₃Br. *Geophys. Res. Lett.*, 1997, **24**: 1227~1230.
- [21] Gan J, Yates S R. Production of methyl bromide by terrestrial higher plants. *Geophys. Res. Lett.*, 1998, **25** (19): 3595~3598.
- [22] Hutchinson S A. Biological activity of volatile fungal metabolites. *Transaction of the British Mycological Society*, 1971, **57**:185~200.
- [23] Cowan M I, Glen T A, Hutchinson S A, *et al.* Production of volatile metabolites by species of *Fomes*. *Transactions of the British Mycological Society*, 1973, **60**: 347~351.
- [24] Harper D B. Halomethane from halide ion—a highly efficient fungal conversion of environmental significance. *Nature*, 1985, **315**:55~57.
- [25] Harper D B, Kennedy J T. Effect of growth conditions on implications. *Journal of General Microbiology*, 1986, **132**: 1231~1246.
- [26] Harper D B, Hamilton J T G. Biosynthesis of chloromethane in *Phellinus pomaceus*. *Journal of General Microbiology*, 1988, **134**: 2831~2839.
- [27] Watling R, Harper D B. Chloromethane production by wood-rotting fungi and an estimate of the global flux to the atmosphere. *Mycol. Res.*, 1998, **102**(7): 769~787.
- [28] White R H. Biosynthesis of methyl chloride in the fungus. *Phellinus pomaceus*. *Archives of Microbiology*, 1982, **132**: 100~102.
- [29] Wuosmaa A M, Hager L P. Methyl chloride transferase; a carbocation route for biosynthesis of halometabolites. *Science*, 1990, **249**:160~162.
- [30] Harper D B, Hamilton J T G, Kennedy J T, *et al.* Chloromethane, a novel methyl donor for biosynthesis of esters and anisoles in *Phellinus pomaceus*. *Applied and Environmental Microbiology*, 1989, **55**:1981~1989.
- [31] Harper D B, Buswell J A, Kennedy J T, *et al.* Chloromethane, methyl donor in veratryl alcohol biosynthesis in *Phanerochaete chrysosporium* and other lignin degrading fungi. *Applied and Environmental Microbiology*, 1990, **56**:3450~3457.
- [32] Harper D B, McRoberts W C, Kennedy J T. Comparison of the efficacies of Chloromethane, Methionine, and S-Adenosylmethionine as Methyl precursors in the compounds in *Phanerochaete chrysosporium*. *Applied and Environmental Microbiology*, 1996, **62**(3): 3366~3370.
- [33] McNally K J, Hamilton J T G, Harper M B. The methylation of benzoic and n-butyric acids by chloromethane in *Phellinus pomaceus*. *Journal of General Microbiology*, 1990, **136**: 1509~1515.
- [34] McNally K J, Harper M B. methylation of phenol by chloromethane in *Phellinus pomaceus*. *Journal of General Microbiology*, 1993, **137**: 1029~1032.
- [35] Varns H L. The release of methyl chloride from potato tubers. *American Potato Journal*, 1982, **59**:593~604.

[36] Harper D B, Harvey B M R, Jeffers M R, *et al.* Emissions, biogenesis and metabolic utilization of chloromethane by tubers of the potato (*Solanum tuberosum*). *New Phytologist*, 1999, **142**: 1, 5-17.

[37] Saini H S, Attieh J M, Hanson D. Biosynthesis of halomethanes and methanethiol by higher plants via a novel methyl transferase reaction. *Plant Cell Envirom.*, 1995, **18**:1027~1033.

[38] Yokouchi Y, *et al.* Strong emission of methyl chloride from tropical plants. *Nature*, 2002, **416**:163~165.

[39] Yuita K. Overview and dynamics of iodine and bromine in the environment. *JARQ.*, 1994, **28**:90~111.

[40] FAO. *Production Yearbook*. 1996. Food and Agriculture Organization of the United Nations. Rome. Italy, 1997.

[41] Attieh J M, Hanson A D, Saini H S. Purification and characterization of a novel methyl-transferase responsible for biosynthesis of halomethanes and kethanethiol in rassica oleracea. *J. Biol. Chem.*, 1995, **270**: 9250~9257.

[42] Chen C L, Chang H M. Chemistry of lignin degradation. In:Higuchi T,ed. *Biosynthesis and Biodegradation of Wood Components*. Academic Press: Orlando, Florida, U.S.A., 1985. 535~556.

[43] Keppler F, Eiden R, Niedan V, *et al.* Halocarbons produced by natural oxidation processes during degradation of organic matter. *Nature*, 2000, **403**: 298~301.

[44] Lovley D R. Dissimilatory Fe(Ⅲ) and Mn(Ⅳ) reduction. *Microbiol. Res.*, 1991, **55**: 259~287.

[45] Post W M, Emanuel W R, Zinke P J, *et al.* Soil carbon pools and world life zones. *Nature*, 1982, **298**:156~159.

[46] Yokouchi Y, Noijiri Y, Barrie L A, *et al.* A strong source of methyl chloride to the atmosphere from tropical coastal land. *Nature*, 2000, **403**: 295~298.

[47] Rhew R C, Miller B R, Weiss R F. Natural methyl bromide and methyl chloride emissions from coastal salt marshes. *Nature*, 2000, **403**: 292~295.

[48] Varner R K, Crill P M, Talbot R W. Wetlands: a potentially significant source of atmospheric methyl bromide and methyl chloride. *Geophys. Res. Lett.*, 1999, **26**(16): 2433~2436.

[49] Redeker K R, Wang N Y, Low J C, *et al.* Emissions of Methyl Halides and Methane from Rice Paddies. *Science*, 2000, **290**(3): 966~969.

[50] Jeffers M R, McRoberts W C, Harper D B. Identification of a phenolic 3-O-methyltransterase in the lignin-degrading fungus *Phanerochaete chrysospirum*. *Microbiology*, 1997, **143**: 1975~1981.

[51] Aouad D S, Attith J, Saini H S. Biochemical Characterization of Chloromethane Emission from the Wood-Rotting Fungus *Phellinus pomaceus*. *Applied and Environmental Microbiology*, 1998, **64**(8):2831~2835.

[52] Molina M J. Polar ozone depletion. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1996, **35**: 1778~1785.

[53] Rowland F S. Stratospheric ozone depletion by chlorofluorocarbons. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1996, **35**: 1786~1798.

[54] Wofsy S C, McElory M B, Yung Y L, *et al.* The chemistry of atmospheric bromine. *Geophys. Res. Lett.*, 1975, **2**: 215~218.

[55] Montzka S A, *et al.* Decline in the tropospheric abundance of halogen from halocarbons: Implications for stratospheric ozone depletion. *Science*, 1996, **272**:1318~1322.

[56] Ni X, Hager L P. Expression of *Batis maritima* methyl chloride transferase in *Escherichia coli*. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA.*, 1999, **96**: 3611~3615.

[57] Ni X, Hager L P. cDNA cloning of *Batis maritima* methyl chloride transferase and purification of the enzyme. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA.*, 1998, **95**: 12866~12871.

参考文献:

[12] 王振亚,李海洋,周士康. 科学通报,2001,**46**(8):619~625.

[13] 刘煜,李维亮. 气象学报,2001,**59**(1):97~106.

[14] 周秀骥. 科学通报,1995,**40**(15):1396~1398.