

Kulstof i havet

- en tynd kop te?

Enorme mængder kulstof findes opløst i verdenshavene, hvor det kan forblive i flere tusinde år. Formentlig fordi det findes i for lave koncentrationer til, at det kan betale sig for bakterierne at nedbryde det.

Om forfatterne



Sachia Jo Traving, ph.d.-studerende
Marinbiologisk Sektion,
Københavns Universitet
sjtraving@bio.ku.dk



Colin Stedmon, lektor
Institut for Akvatiske
Ressourcer, DTU Aqua
cost@aqu.dtu.dk



Lasse Riemann, professor
Marinbiologisk Sektion,
Københavns Universitet
Iriemann@bio.ku.dk



Uffe H. Thygesen, lektor,
Sek. for Marine Levende
Ressourcer, DTU Aqua
uht@aqu.dtu.dk

Kulstof indgår som den vigtigste byggesten i alle levende organismer (organisk kulstof), og den globale kulstofcyklus er en konstant udveksling af kulstof mellem forskellige lagre af organisk og uorganisk kulstof. Havvand er et af de største, dynamiske globale kulstoflagre. Det indeholder kulstof både på uorganisk form, som CO_2 , og på organisk form som levende og døde organismer samt på opløst form.

Det organiske kulstof stammer fra dyr, planter og mikroorganismer i havet og fra landjorden. Langt størstedelen er bundet som opløst organisk kulstof. En liter havvand indeholder 0,5-1 mg kulstof bundet i dødt, opløst, organisk stof, dvs. som små og mellemstore molekyler som sukkerstoffer, aminosyrer, humusstoffer osv. Det svarer til i alt omkring 700 milliarder tons kulstof i verdenshavene. Det er meget mere end alt det kulstof, der er bundet i levende organismer i havet (omkring 3 milliarder tons) og overgår selv mængden af kulstof i levende organismer på landjorden (ca. 600 milliarder tons). Faktisk svarer mængden af opløst organisk kulstof i havet til den mængde kulstof, vi har i atmosfæren som CO_2 .

Havet er et af de mest dynamiske lagre af kulstof, og en bedre forståelse af, hvilke processer der kontrollerer kulstoffets udveksling mellem de forskellige lagre

i havet, er essentiel for forståelsen af det globale kulstofregnskab og for reguleringen af vores klima.

Opløst organisk kulstof i havet dækker over tusindvis af forskellige stoffer, lige fra små simple molekyler til store komplekse stoffer. Det meste organiske kulstof i havet stammer fra planktonalgernes primærproduktion. Ved hjælp af lysenergi og fotosyntese laver planktonalgerne organisk kulstof fra CO_2 . Under fotosyntesen spildes nogle af sukkerstofferne ud i vandet som opløst organisk kulstof. Disse stoffer optages hurtigt af bakterier, og selvom planktonalgerne producerer store mængder sukkerstoffer hver dag, bliver de hurtigt spist og forbrændt af bakterierne, og kulstoffet udskilles igen som CO_2 . Algerne er ikke de eneste organismer, der producerer opløst organisk kulstof. Alle organismer og deres livsprocesser taber store mængder opløst organisk kulstof til det omgivende havvand.

Specialiserede bakterier

I en milliliter havvand er der typisk omkring 1 million bakterier. De omsætter det opløste organiske stof til nye celler og energi og cirkulerer en del af det organisk bundne kulstof tilbage til uorganisk form gennem respiration. Faktisk omsætter bakterier op til 50 % af algernes primærproduktion, svarende til ca. 25 milliarder tons kulstof om året. Bakterierne er selv føde for encellede flagellater, der igen ædes af små

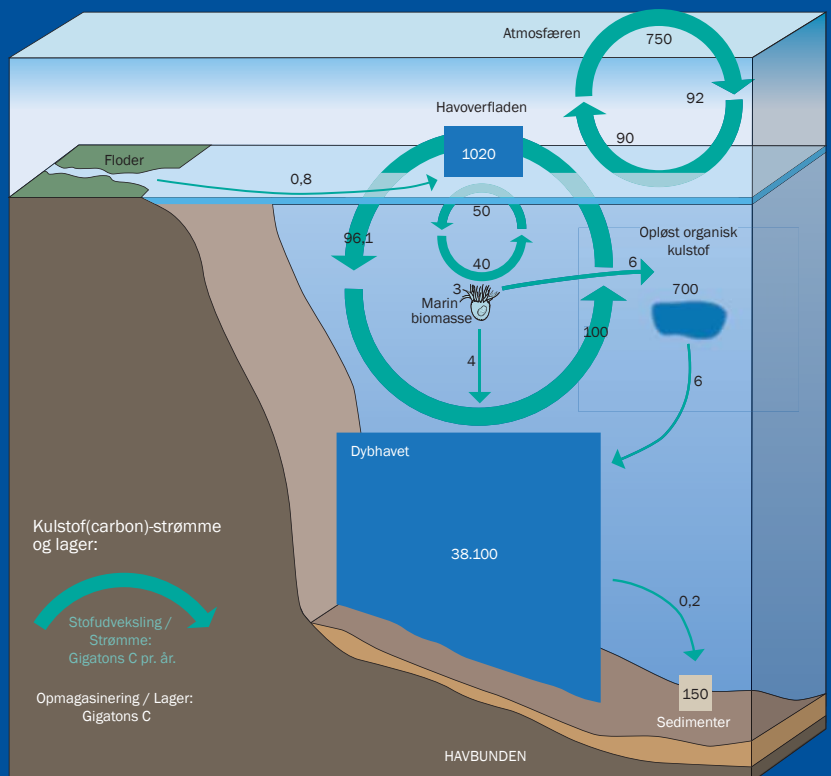


zooplanktonorganismer. Det organiske materiale i bakterien føres på den måde op gennem fødekæden.

Bakterierne optager de opløste organiske molekyler direkte over cellemembranen. Men det er kun små molekyler, der kan optages direkte og omsættes hurtigt. Større molekyler skal først nedbrydes til mindre molekyler ved hjælp af enzymer, før de kan optages. Nedbrydningen sker ved hjælp af enzymer, der produceres af bakterierne og som enten sidder på bakteriens overflade eller diffunderer ud i det omgivende vand, hvor store molekyler så nedbrydes til mindre, der kan optages af bakterien. Forskellige kemiske bindinger – og altså forskellige typer organiske molekyler – kræver imidlertid specialiserede enzymer. Alle bakterier kan ikke producere alle tænkelige enzymer, og bakterier er derfor typisk tilpasset til at leve på nogle få typer molekyler. Sammensætningen af bakterier i en vandprøve bestemmer derfor, hvilke stoffer der kan nedbrydes. Og sammensætningen af det opløste, organiske stof bestemmer omvendt, hvilke bakterier der blomstrer op på en given lokalitet. Ved olieforurening, vokser der således typisk bakterier op, der kan nedbryde olie.

Et spørgsmål om koncentration

Selvom størstedelen af det opløste organiske kulstof, der dagligt produceres af levende organismer i havet, omsættes meget hurtigt, hober der sig



Havets kulstofkredsløb

Havets rolle i den globale kulstofcyklus. Havet kan inddeles i flere kulstof-lagre (blå) og deres årlige udveksling internt og med andre lagre (som atmosfæren) er vist i de grønne pile. Estimerne af stofudveksling er både for organisk og uorganisk kulstof.

Illustration efter IPCC 2001



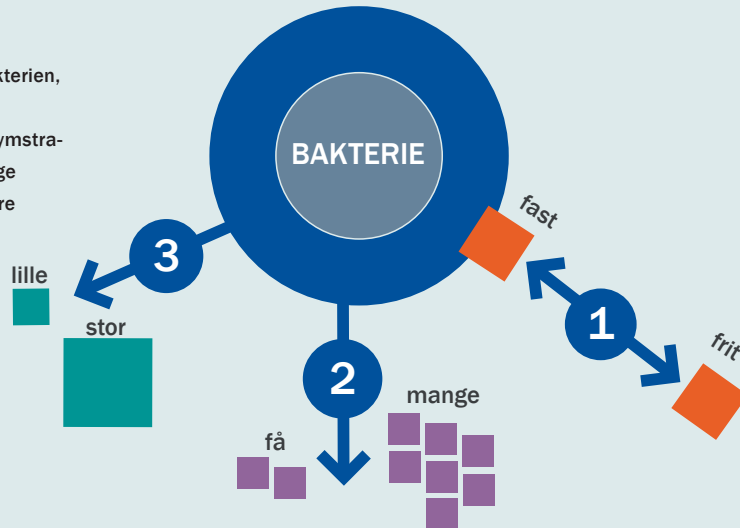
En koncepttegning over bakteriers enzymstrategier. Enzymerne (gule) kan være fastsiddende på bakterien (som på bakterien nederst) eller de kan frigives til vandet (bakterien øverst). Det, vi kan måle som "frie enzymer" i vandet, kan imidlertid også stamme fra andre kilder som aktive overfladeenzymer på cellerester (hvilket ses til venstre).

Illustration: Sachia Jo Traving

Enzym strategier

Modellen er en samling af ligninger, der beskriver bakterien, enzymerne og miljøet (mht. substratmængde).

Der er tre parametre, som grundlæggende styrer enzymstrategien og som kan justeres i modellen for at undersøge deres respektive effekt på resultatet. De tre parametre fremgår af tabellen.



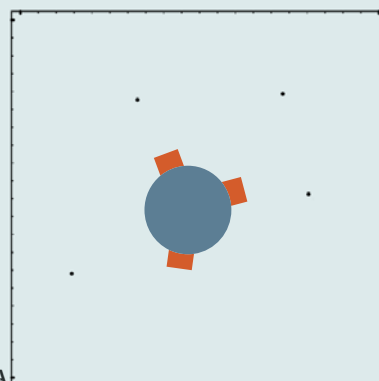
TABEL: En bakterie har tre måder at regulere og optimere brugen af ekstracellulære enzymer. Disse har både fordele og ulemper:

	FORDELE	ULEMPER
1 Enzymdiffusivitet: Bakterien kan have sit enzym siddende fast forankret til sin overflade eller sende det ud i vandet. Matematisk set kommer det til udtryk som enzymets diffusivitet. Modellen viser, at dette er betydende for hvor succesfuldt et enzym bruges.		
Fastsiddende enzymer	Bakterien behøver færre enzymer, og grundet den tætte orientering høster bakterien også størstedelen af de molekyler, enzymet producerer.	Enzymet møder færre stoffer og producerer derved færre molekyler.
Frit enzym	Enzymet møder det maksimale antal stoffer i dets levetid.	Enzymet forsvinder hurtigt væk fra bakterien, og de molekyler, det producerer, kommer ikke bakterien til gode.
2 Enzymproduktion: Mængden af enzymer påvirker, hvor meget substrat bakterien høster, men mængden af enzymer begrænses af, at de energimæssigt er dyre at producere.		
Mange enzymer	Producerer meget substrat.	Koster mange ressourcer.
Få enzymer	Producerer lidt substrat.	Koster få ressourcer.
3 Enzymstørrelse: Enzymets størrelse har betydning for, hvor hurtigt det vil diffundere væk fra bakterien. Jo større enzymet er, jo langsommere vil det diffundere væk fra bakterien. Men også her er der naturlige grænser for den øvre størrelse, da bakterier kun kan transportere relative små molekyler over deres cellemembran.		
Store enzymer	Forsvinder kun langsomt væk fra cellen.	Energimæssigt dyre at producere. Svære at transportere over cellemembranen.
Små enzymer	Energimæssigt billige at producere.	Forsvinder hurtigt væk fra cellen.

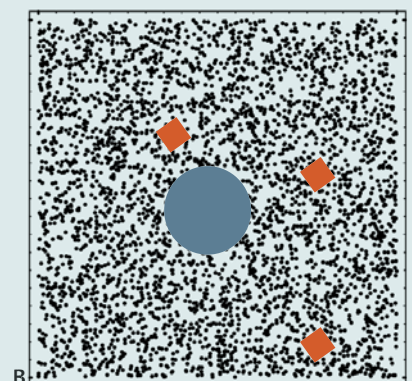
Tærskelværdier

På figurerne ses den stofkoncentration, der skal til, for at den pågældende enzymstrategi kan betale sig. De viste koncentrationer er baseret på α -amylase-enzymet nævnt i teksten. Man kan forestille sig, at høje stofkoncentrationer som vist i B ($4 \mu\text{M}$) forekommer på partikler eller under algeopblomstringer, mens den lave stofkoncentration i A (4 nM) repræsenterer mere næringsfattigt vand, hvilket havet er størstedelen af tiden.

Fastsiddende enzymer



Frie enzymer



tilsyneladende svært nedbrydelige stoffer op. Og de kommer til at dominere den samlede mængde, der findes på ethvert tidspunkt. Ved hjælp af kulstof-14-datering har forskere aldersbestemt organisk kulstof i havvand og fundet en gennemsnitsalder på mellem 6,4 og 17,1 tusinde år. Nærmere undersøgelser har vist, at de meget gamle stoffer har nogle strukturer og bindinger, der anses for at være svært nedbrydelige. Man kan tænke sig, at stofferne ikke er særlig energirige, og det kan måske forklare, hvorfor nogle stoffer forbliver urørte. Vi kender dog til bakterier, der kan nedbryde sådanne energifattige og svært nedbrydelige stoffer. Råolie er et eksempel på, hvad vi opfatter som svært nedbrydeligt, og der findes masser af bakterier, som kan nedbryde olien. For de olie-spisende bakterier er det mængden, der er altafgørende. De tætte koncentrationer af stoffer i en dråbe råolie kan således kompensere for oliestoffernes lave energiudbytte.

Deri ligger også en mulig forklaring på, hvorfor der findes store mængder organisk stof i havet, som tilsyneladende ikke nedbrydes eller kun nedbrydes meget langsomt. Hvis det vanskeligt nedbrydelige stof består af mange forskellige stoffer, som hver især forekommer i ekstremt lave koncentrationer, bliver det mindre attraktivt for bakterierne. De svært nedbrydelige stoffer er således ikke nødvendigvis mere vanskelige at nedbryde end andre stoffer – de forekommer bare i for lav koncentration til, at der er bakterier, der har udviklet de nødvendige enzymer.

Enzymer med en pris

Alle bakterier har enzymer siddende på deres overflade, som hjælper dem med at nedbryde stoffer, der ellers ville være for store for bakterien. Enzymerne på overfladen er første skridt i nedbrydningsprocessen af et stof. Herefter transporteres dele af molekylet ind i cellen, hvor det omdannes til biomasse og energi. Der findes mange forskellige overfladeenzymer, da et enzym udfører én bestemt funktion og oftest er så specialiseret, at det kun reagerer med en håndfuld af lignende stoffer. Derfor inddeler man ofte enzymer i en række funktionelle grupper, der indikerer deres formål. Enzymer kan betragtes som en investering for bakterien. Det koster ressourcer og energi at lave enzymer, men det betales tilbage i form af adgang til flere stoffer. Hvornår et enzym kan betale sig at lave hænger sammen med "prisen" på enzymet og hvor meget stof, der er til stede, som enzymet kan nedbryde. Man kan derfor forestille sig, at hvert enzym har en tærskelværdi. Tærskelværdien afhænger også af, om enzymet sidder fast på bakterien eller sendes ud i omgivelserne.

Man ved, at bakterier, der lever på partikler og i jord, ofte benytter sig af frie enzymer, altså hvor de frigiver deres enzymer til det omkringliggende miljø. Det kan betale sig, fordi der er meget store

næringskoncentrationer tæt på bakterien, og fordi enzymet er lang tid om at forsvinde. Generelt mener man dog, at denne strategi vil være meget dårlig for en bakterie i vandsøjlen. For selvom et enzym bedst udnyttes som frit enzym (fordi det møder mange flere stoffer og dermed kan operere optimalt ved meget lavere tærskelværdier), vil det hurtigt forsvinde væk fra bakterien i vandet. Og så får bakterien ikke noget ud af enzymets nok så effektive arbejde.

Denne antagelse er dog svær at be- eller afkræfte med målinger, da det (endnu) er umuligt at måle på en enkelt celle og afsløre, hvordan den arrangerer sine overfladeenzymer.

Målinger i havvand har vist, at frie enzymer til tider findes i betydelige koncentrationer. Men man ved ikke med sikkerhed, hvor de kommer fra. De kan være rester fra døde bakterier, fra bakterier der sidder på større partikler eller de kan være frigivet fra fritlevende bakterier. Man kan også forestille sig, at sådanne målinger er stærkt påvirket af de mest aktive og dominerende bakteriearter i et samfund.

Hvad fortæller bakteriemodellen?

I stedet for at måle har vi derfor taget en teoretisk tilgang og bygget en matematisk model over en fritlevende bakterie i havvand for at få et svar på, hvilken strategi (frie eller fastsiddende enzymer) der bedst kan betale sig.

Vores modelberegninger viser, at fastsiddende enzymer er en klar fordel i langt de fleste tilfælde, hvis man ser det fra den enkelte bakteries synspunkt, og man tager højde for typiske næringsstoffkoncentrationer i havet. Der er dog undtagelser. Hvis der opstår forhold med høje næringsstoffkoncentrationer eller høje koncentrationer af bakterier, der samarbejder, så kan det godt betale sig at bruge frie enzymer.

Som et eksempel sammenlignede vi tærskelværdier for et enzym (α -amylase, som er et enzym der kløver bindinger i polysakkarider) enten som fastsiddende eller fritflydende. Et frit α -amylase havde en tærskelværdi på 3,3 $\mu\text{mol/liter}$. Hvis det derimod sad fast på bakteriens overflade faldt tærskelværdien helt ned til 0,4 nmol/liter . Det er en koncentration næsten 10.000 gange mindre. Mange stoffer findes i koncentrationer i disse størrelsesordner i havvand, hvilket viser, at de to strategier ikke udelukker hinanden. Man kan forestille sig, at bakteriesamfundet benytter sig af begge strategier alt afhængig af miljøet.

Vores resultat er spændende, fordi det antyder, at sammenspillet mellem forskellige stoffer i vandet og bakterierne er langt mere komplekst end først antaget. ■

Videre læsning

Hansell, D. A. (2013): Recalcitrant dissolved organic carbon fractions., *Ann. Rev. Mar. Sci.*, 5(July), 421–45, doi:10.1146/annurev-marine-120710-100757.

Kattner, G., M. Simon, and B. P. Koch (2011): Molecular characterization of dissolved organic matter and constraints for prokaryotic utilization., in *Microbial Carbon Pump in the Ocean*, edited by N. Jiao, F. Azam, and S. Sanders, pp. 60–61, Science/AAAS, Washington, DC.

Traving, S. J., U. H. Thygesen, L. Riemann, and C. a. Stedmon (2015): A model of extracellular enzymes in free-living microbes: which strategy pays off?, *Appl. Environ. Microbiol.*, (August), AEM.02070–15, doi:10.1128/AEM.02070-15.

Se også VKR Centre for Ocean Life, DTU Aqua www.oceanlifecentre.dk