

春季厦门海域表层海水中二甲基硫的含量分布

金晓英,袁东星,陈 猛,李 猛

(厦门大学 环境科学研究中心,海洋环境科学教育部重点实验室,福建 厦门 361005)

摘要: 采用固相微萃取 (SPME)-气相色谱法 (GC) 测定了厦门海域 20 个站位表层海水中 DMS 二甲基硫的含量, 并对其分布进行分析。结果表明, 厦门海域 DMS 含量在 $0.65 \sim 40.69 \text{ nmol L}^{-1}$, 平均浓度为 $12.83 \text{ nmol L}^{-1}$ 。其中, 西海域的含量最高, 东海域次之, 同安湾最低。与其它海域海水中 DMS 浓度比较, 厦门海域 DMS 含量较高, 浓度变化范围大, 与叶绿素 a 浓度及表层水温、盐度之间无明显的相关关系。

关键词: 固相微萃取; 二甲基硫; 厦门海域

中图分类号: X13; P734.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1007-6336(2004)02-0012-04

Distribution of dimethylsulfide of Xiamen sea surface water in spring

JIN Xiao-ying, YUAN Dong-xing, CHEN Meng, LI Meng

(Environmental Science Research Center, Research Lab of SECD of Marine Environment, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

Abstract: Dimethylsulfide (DMS) in surface seawater samples collected at 20 stations in the Xiamen sea area were analyzed with SPME-GC method. The results showed that the DMS concentrations varied from 0.65 to $40.69 \text{ nmol L}^{-1}$ with an average of $12.83 \text{ nmol L}^{-1}$. The concentration was the highest in Xiamen Western sea area, while was lower in Eastern sea area and the lowest in Tong'an Bay. Comparison with other sea areas, DMS concentration in Xiamen sea was higher, with the large variation. There were no clear relationships DMS with chlorophyll a, temperature and salty in Xiamen sea.

Key words: solid-phase microextraction (SPME); dimethylsulfide (DMS); Xiamen sea area

海洋浮游植物产生的二甲基硫 (dimethylsulphide, DMS) 是海洋排放的主要挥发性硫化物, 占海洋硫排放量的 95%。据估计, 全球海洋产生的 DMS 分别占总硫排放和天然硫排放的 10% 和 61%。有关研究表明, DMS 在进入大气后 1~2 d 内就被氧化, 生成甲基磺酸盐 (MSA)、二甲亚砷 (DMSO) 等, 并进一步形成非海盐硫酸盐 (NSS-SO_4^{2-})^[1]。

由 DMS 氧化生成的硫酸盐气溶胶是海洋大气中云凝结核 (CCN) 的主要来源, CCN 直接影响雨滴分布和云的辐射性质, 并通过阳伞效应散射太阳光, 间接影响到达地球表面的辐射收支平衡, 进而影响地球的表面温度和气候。DMS 在大气中的氧化产物大都以较强酸性的气溶胶或气体形式存在, 增加了沿海地区大气的酸性^[2]。Malin 等^[3,4]认为海洋排放的 DMS 是沿海地区和海区内雨水天然酸性的主要贡献者。Nguyen 等^[5]发现 DMS 的氧化产物是酸雨物质的主要来源, 可贡献 40% 左右的酸度。在远离化石燃料燃烧的地区,

DMS 的氧化产物是天然沉降物酸度的主要来源。

20 世纪 80 年代以来, 有关 DMS 的研究一直是各国学者关注的海洋科学领域中的热点, 本研究对厦门海域海水中的 DMS 进行监测, 分析其分布, 探讨 DMS 的产生与海洋环境因子的关系。

1 材料与方法

1.1 样品采集

2003 年 4 月 25 日在厦门海域采集表层水样, 共设 20 个采样站位 (图 1), 其中厦门西海域 8 个采样站位 (1~8 号), 厦门同安湾 7 个采样站位 (9~15 号), 厦门东海域 5 个站位 (16~20 号)。

厦门西海域是一个半封闭的海湾, 北起厦门大桥 (8 号附近), 南至胡里山炮台 (20 号附近), 原为海水养殖区, 于 2002 年 4 月已经全面禁止水产养殖, 目前主要功能是航运。同安湾海域 (9~15 号) 位于厦门岛北部, 现为海水养殖区。厦门东海域 (16~20 号) 位于厦门岛以东, 主要功能是旅游。

收稿日期: 2003-07-23, 修改稿收到日期: 2003-09-01

基金项目: 国家自然科学基金 (20077022); 教育部重点课题 (教技司 2000 第 156 号)

作者简介: 金晓英 (1977-), 女, 江苏常熟人, 博士研究生, 主要从事环境化学研究。

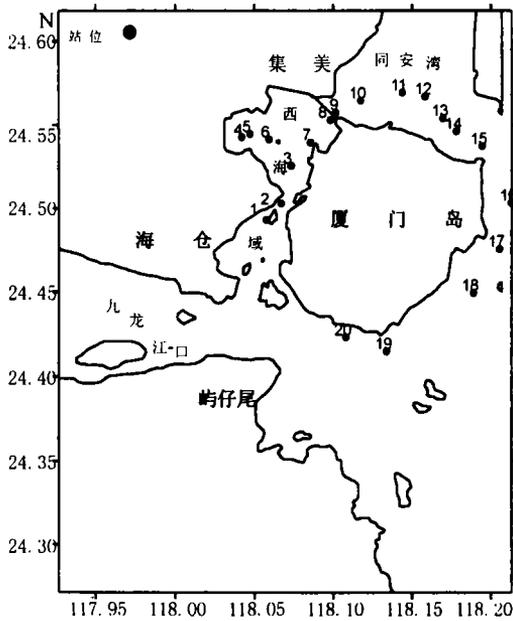


图 1 采样站位分布

Fig.1 Locations of sampling stations

用聚乙烯桶在船头采集表层水样,水样盛于玻璃瓶中,溢流后加盖,并贮于装有冰块的塑料泡沫箱,当日带回实验室尽快分析。

1.2 样品分析方法

1.2.1 仪器和试剂

Varian CP-3800 气相色谱-脉冲火焰光度检测器(美国 Varian 公司);磁力搅拌器(常州国华电器有限公司);SPME 手柄,75 μm Carboxen/ Polydimethylsiloxane(CAR/ PDMS)萃取纤维均购自美国 Supleco 公

司,萃取纤维第一次使用前在气相色谱进样口 300 活化 1 h,之后每天使用前都同样活化 30 min。

DMS(美国 Supleco 公司,分析纯);甲醇(美国 TEDIA 公司,色谱纯);NaCl(上海化学试剂有限公司,分析纯)。

1.2.2 气相色谱条件

色谱柱为 30 m ×0.32 mm DB-5 毛细管柱(美国 J &W 公司),涂层厚 0.25 μm。进样口温度为 300 ;不分流进样,不分流时间 2 min。脉冲火焰光度检测器温度为 220 ,氢气流速 16 mL ·min⁻¹,空气 1 流速 17 mL ·min⁻¹,空气 2 流速 10 mL ·min⁻¹。载气为高纯氮气,流速 1.0 mL ·min⁻¹。柱箱温度恒定在 50 ,DMS 的保留时间为 2.92 min。萃取纤维在进样口解吸 2 min,无残留。

1.2.3 分析步骤

分析方法参见文献[6],简述如下:在顶空瓶中加入搅拌磁子,依次加入 40 mL 饱和 NaCl 溶液、40 mL 海水试样,密闭、摇匀。在磁力搅拌下,用 SPME 装置的针头刺穿瓶盖内密封的硅橡胶垫,推出萃取头暴露于顶空中,固定深度规长度为 3 cm。萃取 25 min 后,缩回萃取头,拔出,随即进气相色谱分析。

2 结果与讨论

2.1 厦门海域 DMS 含量的分布及与其他海域的比较

各站位叶绿素 a 浓度、温度、盐度和 DMS 的分析结果列于表 1。从表中可见,西海域的 DMS 含

表 1 各站位的叶绿素 a 浓度、表层海水温度、盐度和 DMS 浓度

Tab.1 Chlorophyll a concentration, temperature, salinity and DMS concentration at the sampling stations

站 位	采样时刻	叶绿素 a/μg L ⁻¹	t/	S	DMS/nmol L ⁻¹	
西海域	1	07:45	3.864	22.2	25.991	40.69
	2	08:17	4.033	22.2	25.991	16.25
	3	08:40	3.647	22.4	25.707	23.34
	4	09:14	7.464	25.8	24.007	20.50
	5	09:25	3.775	25.8	23.582	21.53
	6	09:44	1.194	25.8	24.858	35.11
	7	10:07	11.681	25.8	25.226	8.63
	8	10:24	7.784	24.0	25.991	5.50
同安湾	9	10:34	3.828	25.8	25.991	7.92
	10	10:52	2.019	24.1	26.218	6.13
	11	11:11	0.834	24.1	27.749	0.65
	12	11:25	1.309	24.5	27.494	0.91
东海域	13	11:44	3.256	24.0	28.004	13.16
	14	11:56	3.144	23.9	28.032	3.79
	15	12:36	2.426	23.1	28.032	7.39
	16	13:00	0.199	23.1	28.911	7.65
	17	13:22	0.924	22.1	29.619	1.47
	18	13:34	1.279	22.1	29.761	2.19
	19	14:25	1.265	24.0	25.424	19.16
	20	14:45	1.486	24.0	23.894	14.61

量最高,为 5.50 ~ 40.69 $\text{nmol} \cdot \text{L}^{-1}$,平均浓度 21.45 $\text{nmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。东海域的含量次之,为 1.47 ~ 17.16 $\text{nmol} \cdot \text{L}^{-1}$,平均浓度 9.02 $\text{nmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。同安湾的含量最低,为 0.65 ~ 7.92 $\text{nmol} \cdot \text{L}^{-1}$,平均浓度 5.71 $\text{nmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

西海域面积 50 km^2 ,水深 6 ~ 25 m,是具有典型半日潮的单口封闭浅水海湾,水体交换较差,富营养化严重,具有较高生产力,因而 DMS 的含量较高。

同安湾也是半封闭港湾,但采样站位主要分布在同安湾南部,水深较深,15 号站位附近水深可达 10 ~ 20 m,水体交换能力较强。所测得的 DMS 浓度较西海域低。

厦门东海域与台湾海峡毗邻,其中的 19 号和 20 号站位位于九龙江入海口,西海域的水体亦在这一带与外海交换,故其水质与西海域的较为类似,其 DMS 的含量也接近西海域,而 16 ~ 18 号站位的水交换条件较好,DMS 含量与同安湾南部相近。

表 2 列出了其它部分海域海水中 DMS 的研究结果,从表中可见表层海水中 DMS 的含量差异很大。一般来说,近岸海域 DMS 含量高于大洋海域。本研究中厦门海域的 DMS 含量较高,与表 2 中秘鲁沿海和日本沿海的接近。Simó 等^[7]认为近岸海域 DMS 含量偏高可能是陆地径流的输入造成的。九龙江输入厦门西海域的年径流量高达 $120 \times 10^8 \text{ m}^3$,这也可能是厦门西海域 DMS 浓度偏高的原因之一。

表 2 其他海域海水中 DMS 的浓度水平

Tab. 2 DMS concentrations in different oceans

研究海域	DMS 浓度范围/ $\text{nmol} \cdot \text{L}^{-1}$	DMS 平均浓度/ $\text{nmol} \cdot \text{L}^{-1}$	参考文献
赤道中心太平洋	1.6 ~ 6.3	3.1	[8]
东太平洋	0.41 ~ 12	0.6 ~ 1.9	[9]
南太平洋	2.2 ~ 6.6	4.4	[10]
秘鲁沿海	0.94 ~ 44	6.9	[11]
日本沿海		9.9	[12]
南中国海	1.9 ~ 4.6	2.6	[13]
东中国海	1.8 ~ 5.7	3.4	[14]

2.2 影响 DMS 浓度的其他因子

2.2.1 DMS 浓度与叶绿素 a 的关系

叶绿素 a 可以作为浮游植物生物量的指标,因此,DMS 含量与叶绿素 a 之间可能存在一定的联系。Yang GP^[13,14]等在对中国南海和东海的调查发现,DMS 与叶绿素 a 存在显著的相关性。但是,Watanabe^[15],Simó^[7]等认为 DMS 与浮游植物生物量或叶绿素 a 的相关性并不高。结论的差异可能与藻的种类有关,不同藻中的 DMSP 浓度有

很大差别,而不同海区中优势藻种不同。图 2 的结果表明厦门海域的 DMS 浓度与叶绿素 a 含量间缺乏相关性。厦门海区的主要优势属是骨条藻属和角毛藻属,其中中肋骨条藻和旋链角刺藻在数量组成中占绝对优势^[16,17],除拟货币直链藻产生的 DMSP 较多,大部分硅藻的 DMSP 含量较小^[18]。所以,厦门海区的优势藻对 DMS 的贡献并不突出,这很可能就是厦门海域 DMS 含量与叶绿素 a 浓度缺乏相关性的原因。

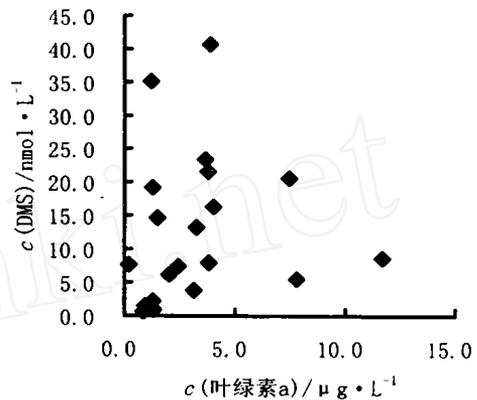


图 2 厦门海域表层海水的 DMS 含量与叶绿素 a 浓度关系

Fig. 2 Correlation diagram of DMS concentration and chlorophyll a in Xiamen seawater samples

2.2.2 DMS 浓度与其他环境因子的关系

除了叶绿素 a,其他环境因子如表层水温、盐度、营养盐、浮游动物生物量等同样会影响表层海水中的 DMS 含量。Watanabe 等^[15]测定了东部北太平洋表层海水中 DMS 的含量,发现水温在 14.5 和 16.5 时 DMS 含量最高。本研究考察了 DMS 含量与表层水温、盐度的关系,结果分别示于图 3a 和图 3b。图 3(a)显示 DMS 含量与水温并无相关性。一般认为海水盐度会影响海水中 DMS 的分布,因为 DMS 是由海洋藻体中广泛存在着的二甲巯基丙酸(DMSP)降解产生的,而 DMSP 的主要功能是调节藻细胞的渗透压。本研究中各样品的盐度变化较小,因而观察不到 DMS 与盐度之间的相关性[图 3(b)]。

3 结 语

(1) 厦门海域春季海水中的 DMS 含量为 0.65 ~ 40.69 $\text{nmol} \cdot \text{L}^{-1}$,平均浓度为 12.83 $\text{nmol} \cdot \text{L}^{-1}$,与其他海域海水中的 DMS 浓度比较,厦门海域 DMS 含量较高,浓度变化范围大。

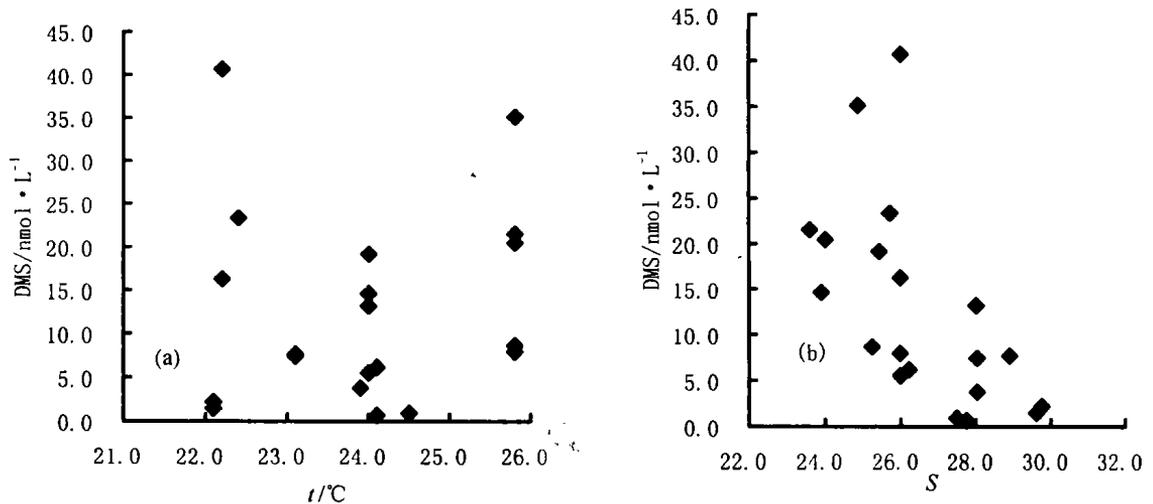


图 3 厦门海域表层海水的 DMS 含量与水温 (a)、盐度 (b) 关系

Fig. 3 Correlation diagram of DMS concentration and surface water temperature (a), salinity (b) in Xiamen seawater samples

(2) DMS 在厦门西海域含量最高, 东海域次之, 同安湾最低, 平均浓度分别为 21.45、9.02 和 5.71 nmol L^{-1} 。西海域浅水区 DMS 含量偏高可能是由于九龙江径流的影响造成的。

(3) 厦门海域的 DMS 含量与叶绿素 a、水温、盐度之间无显著相关性。

参考文献:

- [1] CHARLSON R J, LOVELOCK J E, ANDREA E M O, *et al.* Oceanic phytoplankton, atmospheric sulfur, cloud albedo and climate [J]. *Nature*, 1987, 326: 655-661.
- [2] 王 珉, 胡 敏. 陆地与海洋气溶胶的相互输送及其对彼此环境的影响 [J]. *海洋环境科学*, 2000, 19(2): 69-73.
- [3] MALIN G, TURNER S M, LISS P S. Sulfur. The plankton climate connection [J]. *Journal of Phycology*, 1992, 28: 590-602.
- [4] AYERS G P, IVERY J P, GILLET R W. Coherence between seasonal cycles of dimethyl-sulfide, methane-sulphonate and sulphate in marine air [J]. *Nature*, 1991, 349: 404-413.
- [5] NGUYEN B C, MIHALOPOULOS N, PUTAUD J P, *et al.* Covariations in oceanic dimethylsulfide, its oxidation products and rain acidity at Amsterdam Island in the southern Indian Ocean [J]. *J Atmos Chem*, 1992, 15: 39-53.
- [6] 金晓英, 袁东星, 陈 猛. 顶空固相微萃取-气相色谱-脉冲火焰光度法测定海水中的二甲基硫 [J]. *厦门大学学报(自然科学版)* 2004, 43(2): 221-224.
- [7] SIMO R, GRIMAL T J O, ALBAIGES J. Dissolved dimethylsulphide, dimethylsulphoniopropionate and dimethylsulphoxide in western Mediterranean waters [J]. *Deep Sea Research*, 1997, 44: 929-950.
- [8] CLINE J D, BATES T S. Dimethylsulfide in the equatorial Pacific Ocean: A natural source of sulfur to the atmosphere [J]. *Geophys Res Lett*, 1983, 10: 949-952.
- [9] BATES, CLINE J D. The role of the ocean in a regional sulfur cycle [J]. *J Geophys Res*, 1985, 90: 9168-9172.
- [10] NGUYEN B C, BERGERET C, LAMBERT G. Exchange rates of dimethylsulfide between ocean and atmosphere [A]. *Gas Transfer at Water Surfaces [C]*. Dordrecht: Reidel, 1984. 539-545.
- [11] ANDREA E M O. The emission of sulfur to the remote atmosphere [A]. *The Biogeochemical Cycling of sulfur and Nitrogen in the Remote Atmosphere [C]*. Dordrecht: Reidel, 1985. 5-52.
- [12] UCHIDA A, OGRUI T, ISHIDA Y. The distribution of dimethylsulphide in the waters of Japan and in the subtropical and tropical Pacific Ocean [J]. *Nippon Suisan Gakkaishi*, 1992, 58: 261-265.
- [13] YANG G P. Dimethylsulfide enrichment in the South China Sea [J]. *Marine Chemistry*, 1999, 66: 215-224.
- [14] YANG G P, ZHANG Jian-wu, LI Li, *et al.* Dimethylsulfide in the surface water of the East China Sea [J]. *Continental Shelf Research*, 2000, 20: 69-82.
- [15] WATANABE S, YAMAMOTO H, TSUNOGAI S. Dimethylsulfide widely varying in surface water of the Eastern North Pacific [J]. *Marine Chemistry*, 1995, 51: 253-259.
- [16] 林更铭, 杨清良, 林金美. 厦门岛周围海域浮游植物的种类组成及丰度 [J]. *台湾海峡*, 1994, 13(4): 353-358.
- [17] 杨清良, 林更铭, 蔡秉及. 厦门东侧海域浮游植物的种类组成与分布 [J]. *台湾海峡*, 2000, 19(3): 337-343.
- [18] 胡 敏, 任久长, 蒋 林, 等. 海水中二甲基硫含量与海洋环境因子间关系的研究 [J]. *环境科学*, 1998, 19(4): 9-12.