

校编码: 10384

分类号

密级

学 号: 200334017

UDC

厦 门 大 学

硕 士 学 位 论 文

典型赤潮藻的二甲基硫化物的
生物生产研究

**Study on the bio-production of
dimethyl sulfur compounds of typical HABs algae**

李 猛

指导教师姓名: 袁东星

申请学位级别: 硕士

专 业 名 称: 环境科学

论文提交日期: 2006.08

论文答辩时间: 2006.08

学位授予日期: 2006.09

答辩委员会主席: 杜琦 研究员

评 阅 人: 高坤山 教授

杜琦 研究员

2006 年 08 月

厦门大学学位论文原创性声明

兹提交的学位论文，是本人在导师指导下独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考的其他个人或集体的研究成果，均在文中以明确方式标明。本人依法享有和承担由此论文产生的权利和责任。

声明人（签名）：

年 月 日

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人完全了解厦门大学有关保留、使用学位论文的规定。厦门大学有权保留并向国家主管部门或其指定机构送交论文的纸质版和电子版,有权将学位论文用于非赢利目的的少量复制并允许论文进入学校图书馆被查阅,有权将学位论文的内容编入有关数据库进行检索,有权将学位论文的标题和摘要汇编出版。保密的学位论文在解密后适用本规定。

本学位论文属于

1、保密 (), 在 年解密后适用本授权书。

2、不保密 ()

(请在以上相应括号内打“√”)

作者签名:

日期: 年 月 日

导师签名:

日期: 年 月 日

目 录

摘 要.....	I
ABSTRACT.....	IV
缩略语表.....	VIII
第 1 章 绪论	1
1.1 海洋中二甲基硫化物的产生与去除	1
1.1.1 海洋中 DMSP 的产生与去除.....	1
1.1.2 海水中 DMS 的产生与去除.....	4
1.1.3 海水中 DMSO 的产生与去除.....	4
1.2 海洋赤潮藻类中二甲基硫化物的研究进展	5
1.2.1 海洋中二甲基硫化物的含量动态及相关影响因子的研究.....	6
1.2.2 二甲基硫化物的生理功能研究.....	9
1.3 海区中二甲基硫化物的研究进展	10
1.3.1 海区中二甲基硫化物的时空分布研究.....	10
1.3.2 海区中二甲基硫化物之间的转化研究.....	12
1.4 课题的提出及研究内容	14
1.4.1 立题背景.....	14
1.4.2 研究目的.....	14
1.4.3 研究内容.....	15
1.4.4 分析技术路线.....	15
第 1 章参考文献	15
第 2 章 DMSP、DMS 和 DMSO 顺序测定方法的建立	24
2.1 引言	24
2.2 实验部分	25
2.2.1 仪器与试剂.....	25
2.2.2 仪器参数.....	26

2.2.3 同一海水样品中 DMS/DMSP/DMSO 的顺序测定	26
2.2.4 DMSP 的 3 种碱解方式.....	27
2.3 结果与讨论	28
2.3.1 DMS 测定条件的确定.....	28
2.3.2 微波辅助碱解 DMSP 与加热碱解、暗室保存碱解 DMSP 的比较.....	29
2.3.3 DMSO 测定条件的确定.....	29
2.3.4 方法的线性范围、检测限、回收率和相对标准偏差 (RSD)	30
2.3.5 方法的应用.....	32
2.4 本章小结	33
第 2 章参考文献	33
第 3 章 三种典型赤潮藻不同生长时期里	
二甲基硫化物的生物生产	36
3.1 引言	36
3.2 实验部分	36
3.2.1 藻的培养实验.....	36
3.2.2 样品分析.....	37
3.3 结果与讨论	37
3.3.1 中肋骨条藻不同生长时期里二甲基硫化物的生物生产.....	37
3.3.2 棕囊藻不同生长时期里二甲基硫化物的生物生产.....	42
3.3.3 东海原甲藻不同生长时期里二甲基硫化物的生物生产.....	45
3.3.4 三种藻单位藻细胞二甲基硫化物含量的比较.....	49
3.4 本章小结	51
3.4.1 中肋骨条藻.....	52
3.4.2 棕囊藻.....	52
3.4.3 东海原甲藻.....	52
第 3 章参考文献	53

第 4 章 三种典型赤潮藻不同生长时期里	
二甲基硫化物的产生和消耗	55
4.1 引言	55
4.2 实验部分	55
4.2.1 藻的培养实验.....	55
4.2.2 抑制培养实验.....	55
4.2.3 样品分析.....	56
4.3 结果与讨论	56
4.3.1 中肋骨条藻不同生长时期里二甲基硫化物的产生/消耗.....	56
4.3.2 棕囊藻不同生长时期里二甲基硫化物的产生/消耗.....	59
4.3.3 东海原甲藻不同生长时期里二甲基硫化物的产生/消耗.....	61
4.4 本章小结	63
第 4 章参考文献	64
第 5 章 藻类水华演替过程中二甲基硫化物的生物生产	66
5.1 引言	66
5.2 实验部分	66
5.2.1 海洋围隔生态实验.....	66
5.2.2 样品分析.....	67
5.3 结果与讨论	68
5.3.1 海洋围隔生态实验中对照组和实验组之间的环境参数对比.....	68
5.3.2 海洋围隔生态实验中浮游植物生物量的变化以及种群的演替过程.....	69
5.3.3 海洋围隔生态实验中二甲基硫化物的含量动态.....	70
5.3.4 环境参数对海洋围隔生态实验中二甲基硫化物含量的影响.....	74
5.4 本章小结	82
第 5 章 参考文献	83
第 6 章 结语	86
6.1 本研究的贡献	86

6.2 本研究的不足之处.....	87
6.3 研究展望.....	87
攻读硕士学位期间完成的论文.....	88
致谢.....	89

厦门大学博硕士论文摘要库

TABLE OF CONTENTS

Abstract (In Chinese).....	I
Abstract (In English).....	IV
Abbreviation	VIII
Chapter 1 Preface	1
1.1 The produce and removal of dimethyl sulfur compounds in the ocean	1
1.1.1 The produce and removal of DMSP in the ocean	1
1.1.2 The produce and removal of DMS in the ocean	4
1.1.3 The produce and removal of DMSO in the ocean	4
1.2 Current study of dimethyl sulfur compounds in marine HABs algae	5
1.2.1 Concentrations of dimethyl sulfur compounds and their influenced environmental factors in the ocean	6
1.2.2 The physiological functions of dimethyl sulfur compounds.....	9
1.3 Current study of dimethyl sulfur compounds in the ocean.....	10
1.3.1 Distribution of dimethyl sulfur compounds in the ocean.....	10
1.3.2 The transformation of dimethyl sulfur compounds in the ocean	12
1.4 Objective and interests of this research.....	14
1.4.1 Research background	14
1.4.2 Research objective	14
1.4.3 Research contents.....	15
1.4.4 Technical approach	15
References for chapter 1.....	15
Chapter 2 Establishment of analytical methods for	
DMSP/DMS/DMSO.....	24
2.1 Introduction.....	24
2.2 Experimentals.....	25
2.2.1 Instruments and reagents.....	25

2.2.2 Instrument parameters.....	26
2.2.3 Sequential analyses of DMS/DMSP/DMSO	26
2.2.4 Three alkaline hydrolysis methods for DMSP	27
2.3 Results and discussion	28
2.3.1 Optimization of DMS determination	28
2.3.2 Comparison of three alkaline hydrolysis methods for DMSP	29
2.3.3 Optimization of DMSO determination	29
2.3.4 Linearity, method detection limit, recovery and RSD	30
2.3.5 Application of the method	32
2.4 Summary of chapter 2	33
References for chapter 2	33
Chapter 3 Production of dimethyl sulfur compounds	
 in different growth stages of three algae	36
3.1 Introduction.....	36
3.2 Experimentals.....	36
3.2.1 Culture of the algae.....	36
3.2.2 Sample analyses.....	37
3.3 Results and discussion	37
3.3.1 Production of dimethyl sulfur compounds of <i>Skeletonema costatum</i> in different growth stages.....	37
3.3.2 Production of dimethyl sulfur compounds of <i>Phaeocystis</i> sp. in different growth stages.....	42
3.3.3 Production of dimethyl sulfur compounds of <i>Prorocentrum donghaiense</i> in different growth stages.....	45
3.3.4 Comparison of the productions of dimethyl sulfur compounds per cell of three algae.....	49
3.4 Summary of chapter 3	51
3.4.1 <i>Skeletonema costatum</i>	52
3.4.2 <i>Phaeocystis</i> sp.....	52

3.4.3 <i>Prorocentrum donghaiense</i>	52
References for chapter 3	53
Chapter 4 Production and consumption of dimethyl sulfur	
compounds in different growth stages of three algae55	
4.1 Introduction	55
4.2 Experimentals	55
4.2.1 Culture of the algae	55
4.2.2 Inhibitor incubation experiment	55
4.2.3 Sample analyses	56
4.3 Results and discussion	56
4.3.1 Production/consumption of dimethyl sulfur compounds of <i>Skeletonema costatum</i> in different growth stages	56
4.3.2 Production/consumption of dimethyl sulfur compounds of <i>Phaeocystis</i> sp. in different growth stages	59
4.3.3 Production/consumption of dimethyl sulfur compounds of <i>Prorocentrum donghaiense</i> in different growth stages	61
4.4 Summary of chapter 4	63
References for chapter 4	64
Chapter 5 Variation of the concentration of dimethyl sulfur	
compounds of three algal blooms in a mesocosm	
experiment	
5.1 Introduction	66
5.2 Experimentals	66
5.2.1 Mesocosm experiment	66
5.2.2 Sample analyses	67
5.3 Results and discussion	68
5.3.1 Comparison of environmental factors in experimental enclosures and control enclosures	68

5.3.2 Variations of phytoplankton in experimental enclosures	69
5.3.3 Concentrations of dimethyl sulfur compounds in experimental enclosures.....	70
5.3.4 Influences of environmental factors on the production of dimethyl sulfur compounds.....	74
5.4 Summary of chapter 5	82
References for chapter 5.....	83
Chapter 6 Conclusion	86
6.1 Contributions of this research	86
6.2 Shortages of this research.....	87
6.3 Perspectives	87
Manuscripts during graduate study.....	88
ACKNOWLEDGEMENTS.....	89

摘 要

二甲基硫 (DMS) 是海洋中主要的挥发性硫化物, 对全球气候变化及硫循环有重要影响。二甲基巯基丙酸 (DMSP) 是 DMS 的重要前体, 在 DMSP 裂解酶的作用下分解为 DMS 和丙烯酸。二甲亚砷 (DMSO) 是 DMS 的光化学氧化或细菌氧化的产物, 也可以直接由藻细胞在体内合成。本论文通过实验室藻类培养和现场围隔实验相结合的途径, 研究藻类二甲基硫化物的生物生产以及二甲基硫化物在藻类不同生长时期里的产生和消耗速率, 以期深入了解二甲基硫化物与藻体之间的关系。研究的主要内容和结果如下:

1) DMSP、DMS 和 DMSO 分析方法的建立

以目前国际上最流行的海水中二甲基硫化物的测定方法, 即吹扫-冷阱捕集-气相色谱法为基础, 加以改进和完善。采用微波辐射方式辅助碱解 DMSP, 确定了 NaBH_4/HCl 还原 DMSO 的最佳条件。方法检测限为 0.10nmol/L , 回收率为 $68.6\text{-}78.3\%$; DMSP、DMS 和 DMSO 6 次平行测定的相对标准偏差 (RSDs) 分别为 5.4% 、 3% 和 7.4% 。方法避免了复杂冷阱装置的使用, 简化了样品预处理步骤, 使同一个海水样品中 DMS/DMSP/DMSO 顺序测定的时间缩短为数十分钟。

2) 3 种典型赤潮藻不同生长时期的二甲基硫化物的生物生产研究

选用中肋骨条藻 (*Skeletonema costatum*)、棕囊藻 (*Phaeocystis* sp.) 和东海原甲藻 (*Prorocentrum donghaiense*) 3 种常见的赤潮藻作为研究对象, 以单一培养方式, 对 3 种藻进行实验室培养, 研究其不同生长时期里的二甲基硫化物的生物生产。结果发现:

- a) 中肋骨条藻的 DMSPp 和 DMSPd 含量随生物量的增大而增大, 在稳定生长期有最高含量; DMSOp 和 DMSOd 的含量随着培养时间的增长而增加, 在衰老期最大; DMS 在指数生长期和稳定生长期含量较低, 衰老期则出现大量释放的现象。
- b) 棕囊藻 DMSPp 含量随生物量增大而增大, 稳定生长期有最高含量; DMSPd 含量在衰老期和稳定生长期前期较高, 在稳定生长期中后期较低; 棕囊藻的 DMSOp 含量基本上随藻密度的增加而增加; DMSOd 的含量在指数生长期和稳定生长期同 DMSOp 含量的变化趋势一致, 在衰老

期则较为平缓；DMS 在稳定生长期前期和衰老期含量较高，但变化稍滞后于 DMSPd 含量的变化。

- c) 东海原甲藻 DMSPp 和 DMSPd 含量随生物量增大而增大，稳定生长期有最高含量；DMSOp 和 DMSOd 含量在指数生长期和稳定生长期里随藻类生物量增大而增大，稳定生长期后期 DMSOp 的含量呈波动式下降，而 DMSOd 的含量变化则相对平缓；DMS 含量的变化趋势在指数生长期和稳定生长期内与 DMSPd 含量变化的趋势相似，但略滞后于 DMSPd 的含量变化，在衰老期出现 DMS 大量释放的现象。
- d) 比较 3 种藻在不同生长时期里的二甲基硫化物的单位藻细胞含量可以发现，3 种藻之间有较大差异，表明二甲基硫化物的产生不仅受藻类种间差异的影响，同时也受藻类不同生理状态差异的影响。

3) 3 种典型赤潮藻不同生长时期里二甲基硫化物的产生/消耗速率的研究

选用中肋骨条藻、棕囊藻和东海原甲藻为研究对象，采用三氯甲烷抑制剂加入法，估算了 3 种藻不同生长时期里二甲基硫化物的产生/消耗速率，结果发现：

- a) 中肋骨条藻不同生长时期内 DMSPp 和 DMSOp 均为净消耗，衰老期具有最高的消耗速率，分别为 $98.71\text{nmol/L}\cdot\text{h}$ 和 $9.92\text{nmol/L}\cdot\text{h}$ ；DMSPd 在指数生长期和稳定生长期净增加，在衰老期则为净消耗；DMSOd 和 DMS 在不同生长时期都是净增加，且均在衰老期具有最大的产生速率，分别为 $4.97\text{nmol/L}\cdot\text{h}$ 和 $1.38\text{nmol/L}\cdot\text{h}$ 。
- b) 棕囊藻整个生长周期里，DMSPp 和 DMSOp 均为净消耗，DMSPp 消耗速率较为稳定，但 DMSOp 在不同生长时期里的消耗速率有较大差异；DMSPd 在指数生长期和稳定生长期是净增长，在衰老期里则是净消耗；DMSOd 在指数生长期和衰老期净增加，稳定生长期却是净消耗；DMS 在不同生长时期都是净增加，稳定生长期具有最大的产生速率，为 $3.87\text{nmol/L}\cdot\text{h}$ 。
- c) DMSPp 和 DMSOp 在东海原甲藻不同生长时期里都是净消耗，但消耗速率有较大差异；DMSPd 和 DMSOd 均为净增加，不同生长时期里的产生速率也有差异；DMS 在不同生长时期均为净增加，稳定生长期有最大

的产生速率, 为 $3.45\text{nmol/L}\cdot\text{h}$ 。

4) 不同藻类水华演替过程中二甲基硫化物的含量动态及环境参数对二甲基硫化物含量的影响

采用海洋围隔生态实验方法, 将采自养殖区的营养盐丰富的底泥投入围隔, 诱发未知藻水华—硅藻水华—甲藻水华, 监测 DMSPd、DMSPp、DMS、DMSOd 和 DMSOp 在水华演替过程中的含量动态。结果表明不同藻类水华对二甲基硫化物含量的贡献相差较大, 甲藻水华的贡献最大, 硅藻次之, 未知藻类水华的贡献最小。实验结果还表明 PO_4^{3-} 、 NO_2^- 和 NH_4^+ 主要通过影响藻类生长状态, 进而影响 DMSP 和 DMSO 的含量; NO_2^- 和 NH_4^+ 亦可能通过改变 DMSP 和 DMSO 在细胞内的生理功能, 影响 DMSP 和 DMSO 的含量; PO_4^{3-} 、 NO_2^- 和 NH_4^+ 与 DMS 含量无显著相关。

关键词: 二甲基硫; 二甲基巯基丙酸; 二甲亚砷; 中肋骨条藻; 棕囊藻; 东海原甲藻; 围隔实验; 水华; 环境参数。

ABSTRACT

Dimethylsulfide (DMS) is the most abundant volatile biogenic sulfur compound in the surface ocean, which plays an important role in the global sulfur cycle and global climate change. Dimethylsulfoniopropionate (DMSP) is the major precursor of DMS, and DMSP can be degraded to DMS and acrylic acid with DMSP cleavage lyase. Dimethylsulfoxide (DMSO) in seawater is usually considered as the product of photochemical and bacterial oxidation of DMS, and also arises from phytoplankton biosynthesis. This dissertation focuses on the production and turnover rate of dimethyl sulfur compounds in different growth stages of algae through laboratory culture experiment and mesocosm experiment. The detail information is as follows:

1) **Establishment of analytical methods for DMSP/DMS/DMSO**

A sequential method for the determination of dimethyl sulfur compounds, including DMS, DMSP and DMSO, in seawater samples had been developed. Detection limit of 2.5pmol of DMS in 25mL sample, corresponding to 0.10nmol/L, was achieved. Recoveries for dimethyl sulfur compounds were in the range of 68.6-78.3%. The relative standard deviations (RSDs) for DMS, DMSP and DMSO determination were 3%, 5.4% and 7.4%, respectively. This method avoids the use of cryogenic trap and shortens the analytical time from hours to minutes.

2) **Production of dimethyl sulfur compounds in different growth stages of three typical HABs algae**

The productions of dimethyl sulfur compounds were studied in different growth stages of *Skeletonema costatum*, *Phaeocystis* sp. and *Prorocentrum donghaiense*. The results are shown as follows:

- a) The productions of DMSPp and DMSPd increased with the growth of *Skeletonema costatum*, and reached their highest concentrations in the stationary growth stage; DMSOp and DMSOd increased with the culture time, and had the highest concentrations in the senescent stage. DMS had low concentration in the exponential growth stage and stationary growth stage,

but a very high concentration in the senescent stage.

- b) DMSPd enhanced with the growth of *Phaeocystis* sp., and reached the highest concentration in the stationary growth stage; concentration of DMSPd was high in senescent growth stage and the prophase of stationary growth stage, but low in the anaphase of stationary growth stage; DMSOp also increased with the growth of *Phaeocystis* sp.; DMSOd change was similar as DMSOp in the exponential growth stage and stationary growth stage, but relatively constant in the senescent growth stage; DMS had high concentrations in the stationary growth stage and senescent growth stage, and the concentration variation was behind that of DMSPd.
- c) DMSPp and DMSPd kept growing as the growth of *Prorocentrum donghaiense*, and showed the highest concentrations in the stationary growth stage; DMSOp and DMSOd enhanced with the growth of *Prorocentrum donghaiense* in the exponential growth stage and stationary growth stage; but in the anaphase of stationary growth stage, DMSOp decreased irregularly while DMSOd was relatively constant; DMS had the same variation as DMSPd in the the exponential growth stage and stationary growth stage, but slower than that of DMSPd. High release of DMS appeared at the senescent stage.
- d) Comparision of the production of dimethyl sulfur compounds per cell of three algae showed that there were differences in different growth stage, which indicated the species and physiology of algae would affect the production of dimethyl sulfur compounds.

3) **Study of production and consumption rates of dimethyl sulfur compounds in different growth stages of three typical HABs algae**

Production and consumption rates of dimethyl sulfur compounds in different growth stages were estimated for three algae, *Skeletonema costatum*, *Phaeocystis* sp. and *Prorocentrum donghaiense*, cultured with inhibitor incubation experiment. The results are:

- a) DMSPp and DMSOp were consumed in the whole growth period of

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库