

厦门西海域典型站位二甲基硫化物的周日变化初探*

孙 倩 金晓英 李 猛 袁东星**

(近海海洋环境科学国家重点实验室, 厦门大学环境科学研究中心, 厦门, 361005)

摘 要 采用顶空-固相微萃取-气相色谱分析, 探讨了厦门西海域某典型站位表层海水中二甲基硫(DMS)、二甲基巯基丙酸(DMSP)以及二甲基亚砷(DMSO)含量的周日变化规律. 结果表明, DMS、总DMSP(DMSP_t)、颗粒态DMSP(DMSP_p)、溶解态DMSP(DMSP_d)均呈现出白天高、夜晚低的变化规律, 与浮游生物昼夜活性的变化直接相关, DMSP则没有明显的变化规律. 浮游植物优势种和浮游植物生物量明显影响DMS、DMSP_t、DMSP_p和DMSP_d的浓度, 未见其对DMSO的影响. DMSP_t、DMSP_p和DMSP_d的浓度与叶绿素a的浓度有较好的相关性. 突如其来的暴雨使表层海水中DMS和DMSP的浓度显著增加, 亦未见其对DMSO影响. 海水中的盐度和硝酸盐浓度与DMS、DMSP和DMSO浓度的周日变化均不相关.

关键词 海水, 二甲基硫, 二甲基巯基丙酸, 二甲基亚砷.

二甲基硫(DMS)是海洋中主要的挥发性硫化物^[1], DMS的前体为藻细胞产生的二甲基巯基丙酸(DMSP); 海水中DMS的氧化产物主要是二甲基亚砷(DMSO). 这些二甲基硫化物通过一系列生物或非生物过程相互联系, 参与复杂的生物地球化学循环. 不同海域海水中的DMS、DMSP、DMSO浓度有较大差异, 主要受浮游植物优势种及浮游植物生物量的影响. 此外, 盐度、温度、营养盐浓度等环境因子对它们也有间接的影响. 由于分析方法缺乏, 同时分析海水中DMS、DMSP、DMSO浓度的研究尚不多见^[2]. 研究表明, DMS的浓度白天高, 夜间低, 最大值出现在傍晚时分^[3, 4], 说明其与藻类活性有一定关系. 但也有研究认为, DMS的最大值出现在午后时分^[5].

本文选取厦门西海域某典型站位表层海水中的DMS、DMSP和DMSO进行周日监测, 同时测定一些环境参数, 以期对二甲基硫化物的变化规律及影响因素进行初步探讨.

1 样品的采集与分析

2005年5月17日10:00至2005年5月18日8:00于厦门西海域火烧屿采集表层水样, 每2h采集一个样品. 按溶解氧水样的采集方式, 将样品溢流贮存于100mL磨口锥形瓶中, 在置有冰块的冷藏箱中保存, 尽快分析DMS、总DMSP(DMSP_t)和DMSO浓度. 现场用0.45μm滤膜平行过滤2份100mL水样, 将滤膜封装冰冻保存, 以测定颗粒态DMSP(DMSP_p). 同时采集1L水样, 用以测定叶绿素a(Chl a)浓度以及营养盐浓度. 另外, 采集12:00和0:00时水样各1L, 用Lugol's试剂固定, 以鉴定浮游植物.

Varian CP-3800气相色谱-脉冲火焰光度检测器(美国Varian公司). 30m × 0.32mm DB-5毛细管柱(美国J&W公司), 涂层0.25μm. 进样口温度300℃, 不分流进样, 不分流时间2min. 脉冲火焰光度检测器温度220℃, 氢气流速16mL·min⁻¹, 空气1流速17mL·min⁻¹, 空气2流速10mL·min⁻¹. 柱箱温度恒定50℃, DMS的保留时间为2.46min. 萃取纤维在进样口解吸5min, 无残留.

采取顶空固相微萃取-气相色谱法测定DMS浓度; 采取微波碱解-顶空固相微萃取-气相色谱法测定DMSP浓度; 采取NaBH₄还原-顶空固相微萃取-气相色谱法测定DMSO浓度^[6].

2 DMS、DMSP和DMSO浓度的周日变化规律

图1(a)给出了DMS浓度的周日变化趋势. 厦门西海域采样点的DMS浓度变化范围为0.59—2.85nmol·L⁻¹, 平均浓度为1.13nmol·L⁻¹, 低于我国东海的平均浓度3.4nmol·L⁻¹^[7]. 这可能与厦门2005年春季的漫长雨季有关. 由于采样前近一个月一直是阴雨天气, 太阳辐射强度较低, 不利于浮游植

* 国家自然科学基金(20077022)、教育部重点课题(教技司2000第156号)资助项目. ** 通讯联系人.

物的生长以及 DMSP 的合成. 采样点白天的 DMS 浓度略高, 平均浓度为 $1.34\text{nmol}\cdot\Gamma^{-1}$; 夜间浓度略低, 平均浓度为 $0.86\text{nmol}\cdot\Gamma^{-1}$; 日平均值是夜平均值的 1.57 倍. 若考虑 14:00 采样时受降雨影响, 舍弃该异常点, 则日平均值是夜平均值的 1.22 倍. DMS 日平均浓度高于夜平均浓度这一现象, 与杨桂朋等^[3]对南沙海区 DMS 周日变化的研究结果相似. 推测是与浮游生物昼夜活性的变化直接相关. DMS 最高浓度出现在 14:00 为 $2.85\text{nmol}\cdot\Gamma^{-1}$; 最低浓度出现在 20:00 为 $0.59\text{nmol}\cdot\Gamma^{-1}$.

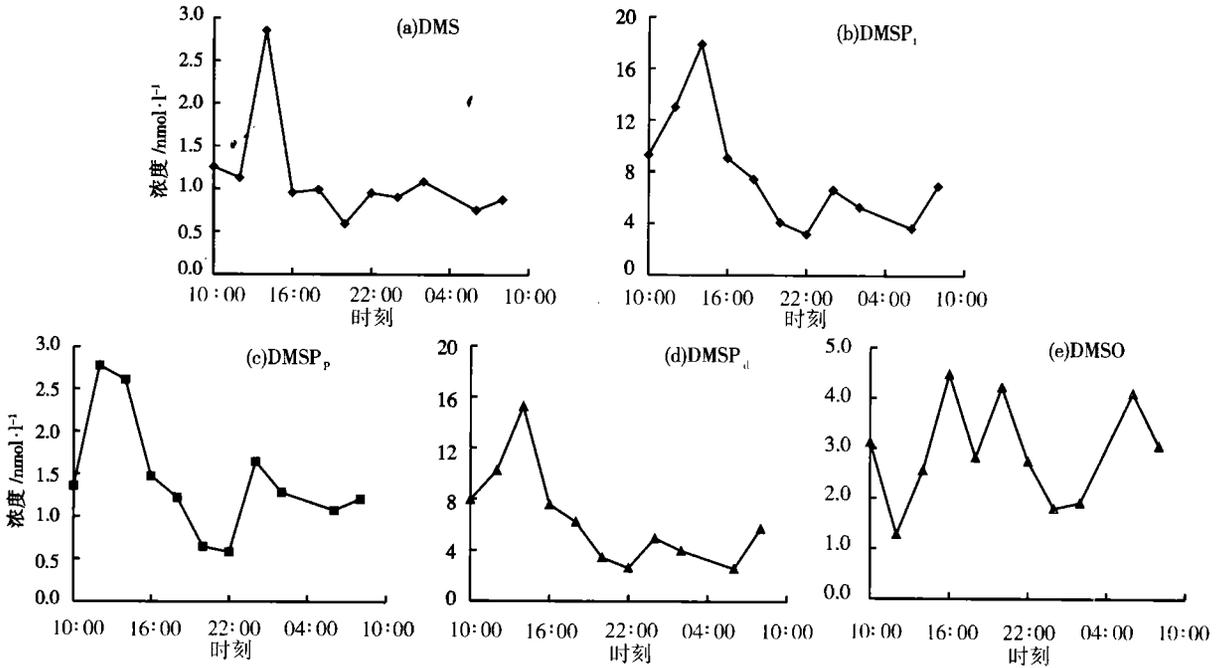


图 1 DMS, DMSP_t, DMSP_p, DMSP_d和 DMSO 浓度的周日变化

Fig 1 Concentrations of DMS, DMSP_t, DMSP_p, DMSP_d and DMSO as the function of time

图 1(b-d)分别给出了 DMSP_t, DMSP_p和 DMSP_d的周日变化趋势. DMSP_t, DMSP_p和 DMSP_d有着相似的变化趋势, 且与 DMS 的变化趋势基本一致. 三种形态 DMSP 的测定值列于表 1. 三种形态 DMSP 的浓度均是白天高, 夜晚低. DMSP_t, DMSP_p和 DMSP_d的最大值均出现在 12:00—14:00, 最小值均出现在 22:00. 日平均值分别是是夜平均值的 2.32 倍, 1.70 倍和 2.51 倍.

图 1(e)给出了 DMSO 的变化趋势. DMSO 的变化与 DMS 和 DMSP 的变化相比, 没有明显的规律. 其变化范围为 $1.27\text{--}4.47\text{nmol}\cdot\Gamma^{-1}$, 平均值为 $2.91\text{nmol}\cdot\Gamma^{-1}$. DMSO 浓度昼夜变化差异不大, 日平均值为 $2.88\text{nmol}\cdot\Gamma^{-1}$, 夜平均值为 $2.95\text{nmol}\cdot\Gamma^{-1}$, 最大值出现在 16:00 而最小值出现在 12:00

表 1 DMSP_t, DMSP_p和 DMSP_d浓度的周日变化 ($\text{nmol}\cdot\Gamma^{-1}$)

Table 1 The diel variations of DMSP_t, DMSP_p and DMSP_d ($\text{nmol}\cdot\Gamma^{-1}$)

	DMSP _t	DMSP _p	DMSP _d		DMSP _t	DMSP _p	DMSP _d
变化范围	3.19—17.87	0.58—2.77	2.61—15.26	日平均值	10.60	1.78	8.82
平均值	7.85	1.44	6.41	夜变化范围	3.19—6.93	0.58—1.64	2.61—4.95
日变化范围	7.43—17.87	1.21—2.77	5.72—15.26	夜平均值	4.56	1.05	3.51

3 浮游植物生物量和浮游植物优势种的影响

海水中的 DMS 是由广泛存在于海藻细胞中的 DMSP 降解而来, 因此, 海藻细胞种类及生物量将在很大程度上影响海水中 DMS, DMSP 和 DMSO 的含量. Chl-a 浓度可作为浮游植物生物量的指标. 图 2 为 Chl-a 浓度与二甲基硫化物浓度的关系. 由图 2 可知, DMS, DMSP 和 DMSP_d 浓度与 Chl-a 浓度有较好的相关性, DMSP_p 浓度与 Chl-a 浓度有一定的相关性, 但 DMSO 与 Chl-a 无相关性.

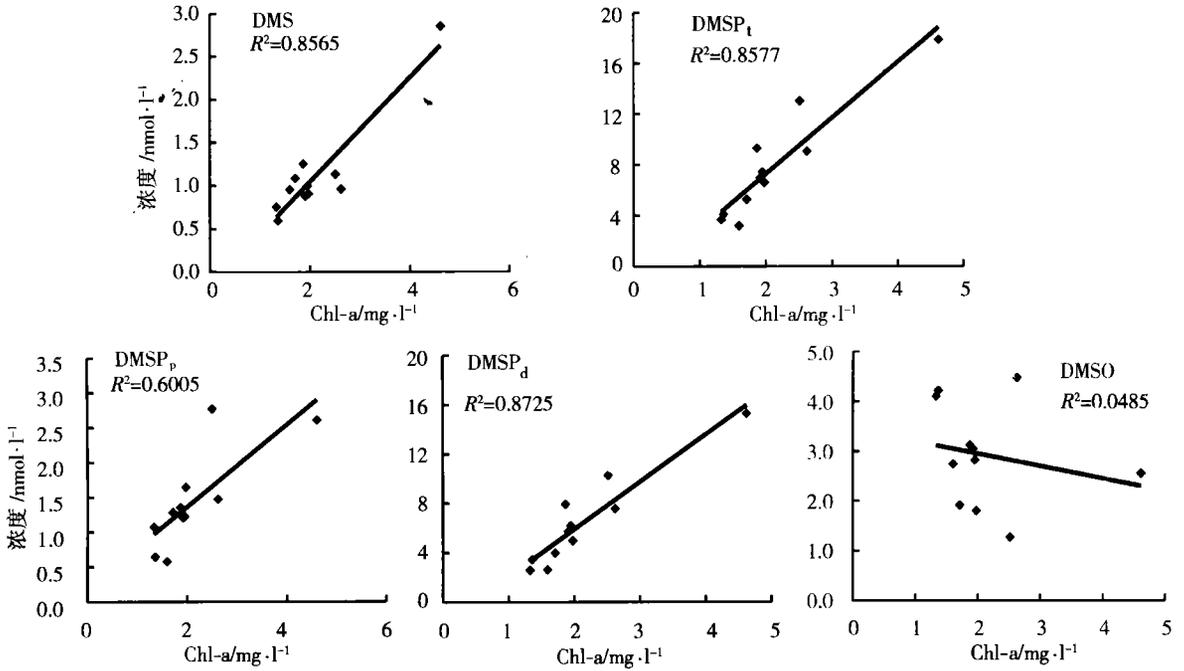


图 2 DMS, DMSP_i, DMSP_p, DMSP_d, DMSO 浓度与 Chl-a 浓度的关系

Fig. 2 Correlation between DMS, DMSP_i, DMSP_p, DMSP_d, DMSO concentrations and Chl-a concentration

以溶解态存在于海水中的 DMSP_d 由于海藻细胞衰老死亡, 或由于浮游动物捕食, 导致浮游植物细胞破裂, DMSP 释放进入海水. 因此, DMSP_d 与 Chl-a 存在较好的相关性. 由于 DMSP 主要以溶解态存在, 因此, DMSP_i 与 Chl-a 也存在较好的相关性. 海水中的 DMS 是由海水中的 DMSP 在微生物或酶的作用下降解而来, 因此, DMS 浓度与 DMSP 浓度有着直接的联系, 与 Chl-a 亦有较好的相关关系.

以颗粒态形式存在于海藻细胞中的 DMSP_p 理论上应该与 Chl-a 有更好的相关性, 但研究结果 R^2 仅为 0.6005, 这是由于不同浮游植物产生的 DMSP 量不同. 本实验分别鉴定了于 12:00 和 0:00 时采集的浮游植物, 结果显示, 浮游植物种类在实验周期中有较大的变化. 12:00 时, 水体中浮游植物的优势种是甲藻纲的叉状甲藻 (*Ceratium furca*), 其丰度为 $833 \text{ 粒} \cdot \text{L}^{-1}$; 此外, 硅藻纲的中肋骨条藻 (*Skeletonema costatum*)、菱形海线藻 (*Thalassionema nitzschioides*)、中心圆筛藻 (*Coscinodiscus centralis*) 含量较多, 其丰度分别是 $300 \text{ 粒} \cdot \text{L}^{-1}$, $233 \text{ 粒} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $200 \text{ 粒} \cdot \text{L}^{-1}$. 0:00 时, 水体中浮游植物的优势种是硅藻纲的舟形藻 (*Navicula* sp.), 念珠直链藻 (*M. moniliformis*)、奇异楔形藻 (*Liamphora paradoxo*)、聚生角毛藻 (*Chaetoceros socialis*) 等, 其丰度分别为 $1500 \text{ 粒} \cdot \text{L}^{-1}$, $1300 \text{ 粒} \cdot \text{L}^{-1}$, $1300 \text{ 粒} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $800 \text{ 粒} \cdot \text{L}^{-1}$, 而甲藻数量明显减少. 现有的研究表明, 海水中大多数浮游植物的细胞中都含有 DMSP, 常见的海洋浮游植物中, 甲藻纲和定鞭金藻纲的部分藻是 DMSP 的高产种, 而绿胞藻纲、绿藻纲、隐藻纲、裸藻纲、硅藻纲的 DMSP 产量较少^[8]. 厦门西海域表层海水中浮游植物的优势种和 DMSP 高产种随时间的变化较大, 这可能是造成 DMSP_p 与 Chl-a 相关性相对较低的主要原因.

DMSO 与 Chl-a 没有相关性. 原因是 DMSO 的影响因素众多, 不仅仅是 Chl-a 溶解于海水中的 DMS 部分通过海-空气体交换进入大气, 部分在微生物的作用下生成硫酸盐, 部分在紫外光或是光合细菌的作用下, 通过光化学氧化形成 DMSO. 在一定条件下, DMSO 还会进一步形成其它含硫化合物. 不仅海水中浮游植物种类和生物量及海水中的 DMS 浓度会影响 DMSO 的浓度, DMS 和 DMSO 的海空气体交换、海水扰动程度、微生物活性、光照强度等多方面因素均会影响海水中的 DMSO 浓度. DMSO 浓度与 Chl-a 无相关性, 说明生物量不是决定 DMSO 浓度的关键因素.

由于浮游生物生物量可以直接影响 DMSP 的合成量和 DMS 的释放量, 考察单位 Chl-a 中 DMS, DMSP_i 和 DMSP_p 浓度的周日变化规律 (图 3). DMSP_d/Chl-a 和 DMSP_p/Chl-a 的变化趋势基本一致, 在

10:00—12:00出现最大值后,浓度逐渐降低,直到凌晨缓慢上升.从浮游植物的鉴定结果可知,在12:00时,优势种是叉状甲藻,为DMSP的高产种,此时 $DMSP_d/Chl-a$ 和 $DMSP_p/Chl-a$ 较高;而夜间浮游植物优势种是硅藻纲的藻,对DMSP的贡献不大,因此, $DMSP_d/Chl-a$ 和 $DMSP_p/Chl-a$ 较低.单位叶绿素的DMS周日变化并不明显,这可能是由于DMSP降解为DMS的过程比较复杂, $DMSP/Chl-a$ 的变化不能迅速地反映为 $DMS/Chl-a$ 的变化;同时DMS的海-空气体交换,也在一定程度上影响单位Chl-a中DMS的周日变化.

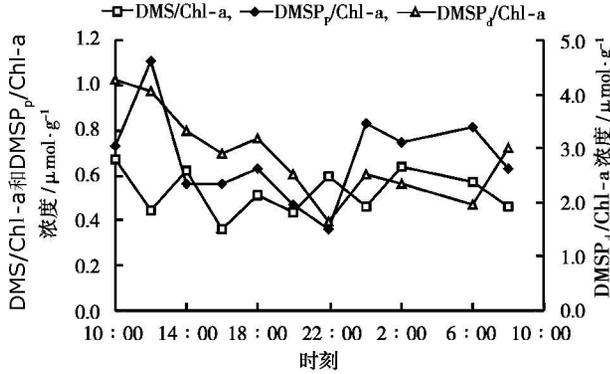


图3 单位Chl-a中DMS, DMSP_d, DMSP_p浓度的周日变化

Fig 3 Ratio of DMS/Chl-a, DMSP_d/Chl-a and DMSP_p/Chl-a as the function of time

4 暴雨对DMS, DMSP和DMSO浓度的影响

5月17日13:50突降暴雨,大约持续10min.14:00采集的样品显然受暴雨影响.由图1可知,14:00时,DMS,DMSP_p,DMSP_d和DMSP_i按趋势本来就可能较高,但此时DMS,DMSP_p和DMSP_d增加非常明显,且是平均值的2倍以上.由此认为暴雨可能会造成表层海水中DMS,DMSP_p和DMSP_d浓度显著升高.可能是暴雨时风力加大,造成表层海水出现较大的扰动,加剧了海水垂直方向和水平方向的交换,使浮游生物有较大的迁移混合,进而影响DMS,DMSP_p和DMSP_d的浓度.此外,暴雨时表层海水盐度突然降低,浮游植物因无法迅速调节渗透压而造成细胞破裂,一定程度上增加了DMS和DMSP_d的浓度,同时也是DMSP_p浓度无显著增加的原因.未见暴雨对DMSO浓度的明显影响.

5 盐度的影响

大多数单细胞藻没有细胞壁作为屏障,适应环境盐度变化是通过改变细胞渗透压而实现的.当环境盐度变化时,藻细胞能快速调整各种渗透压调节剂的含量.DMSP在藻体中也起调节渗透压的作用,Vairavanurthy等^[9]在实验室培养*Hymenomonas carterae*时发现,随着培养液盐度的增加,藻细胞内DMSP浓度与DMS的排放速率都增加.图4表明,DMS,DMSP和DMSO的浓度与盐度无明显相关性.这可能由于DMSP虽可作为渗透压调节剂,但不能像其它渗透压调节剂那样对环境盐度变化反应迅速,只有在较长时间后才能反映出DMSP含量随盐度的增加而增加的趋势.

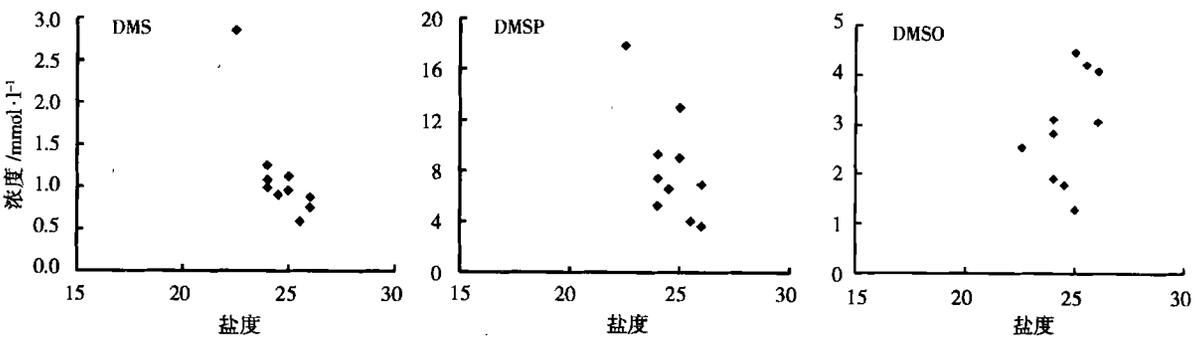


图4 DMS, DMSP, DMSO浓度与盐度的关系

Fig 4 Correlation between DMS, DMSP, and DMSO concentrations and water salinity

6 硝酸盐和磷酸盐的影响

本实验同时测定了硝酸盐和磷酸盐浓度的周日变化。未发现 DM S、DM SP 和 DM SO 与硝酸盐及磷酸盐浓度有明显相关关系。这可能由于厦门西海域是九龙江的入海口, 江水携带高浓度的营养盐; 且西海域是单口封闭浅水海湾, 水体交换较差, 导致海水中硝酸盐过剩, 不造成氮限制, 浮游植物能够合成足够的更易合成的渗透压调节剂来调节渗透压, DM SP 的合成量相对较小, 因此, 无明显变化。同时, 本实验监测周期相对较短, 硝酸盐变化相对较小, 即使有变化, 对藻类的影响亦不可能迅速反映出来, 这也是造成 DM S、DM SP 和 DM SO 与硝酸盐浓度无明显相关的原因。

综上所述, 厦门西海域典型站位的表层海水中, DM S、DM SP、DM SP_p和 DM SP_d浓度均表现出白天高、夜晚低的周日变化规律, DM SO 则无明显变化规律。DM S、DM SP_s、DM SP_p和 DM SP_d浓度的变化受浮游植物优势种和浮游植物生物量影响显著, DM SO 和浮游植物无明显相关关系。盐度、硝酸盐浓度、磷酸盐浓度与 DM S、DM SP 和 DM SO 浓度未见有明显相关性。

参 考 文 献

- [1] Charlon R J, Lovebeck J E, Andreae M O et al., Oceanic Phytoplankton, Atmospheric Sulfur, Cloud Albedo and Climate. *Nature*, 1987, **326**: 655—661
- [2] Hatton A D, Malin G, McEwan A G et al., Determination of DM SO in Aqueous Solution by an Enzyme-linked Method. *Analytical Chemistry*, 1994, **66**: 4093—4096
- [3] 杨桂朋, 张正斌, 刘莲生, 1994年秋季南沙海区二甲基硫的时空分布及其影响因素. 见: 张正斌, 南沙群岛海区化学过程研究. 北京: 科学出版社, 1996, 87—96
- [4] Andreae M O, Bamard W R, The Marine Chemistry of Dimethylsulfide. *Marine Chemistry*, 1984, **14**: 267—279
- [5] 杜晓明, 刘厚田, 柳若安等, 厦门近海海域海水二甲基硫排放通量的研究. *环境科学研究*, 1998, **11** (2): 34—36
- [6] 金晓英, 海洋中痕量二甲基有机硫化物的分析方法及应用研究. 厦门大学博士论文, 2005
- [7] Yang G P, Zhang J W, Li L et al., Dimethylsulfide in the Surface Water of the East China Sea. *Continental Shelf Research*, 2000, **20** (1): 69—82
- [8] Keller M D, Bellows W K, Guillard R R L, Dimethylsulfide Production in Marine Phytoplankton. In: Saltzman E S, Cooper W J, Birgenie Sulfur in the Environment. Washington DC: American Chemical Society, 1989, 167—182
- [9] Vairavamurthy A, Andreae M O, Iverson R L, Biosynthesis of Dimethylsulfide and Dimethylpropylsulfide by Hymenomonas Carterae in Relation to Sulfur Source and Salinity Variations. *Limnology and Oceanography*, 1985, **30**: 59—70

DIEL VARIATIONS OF DIMETHYL SULFUR COMPOUNDS IN THE SURFACE WATER OF XIAMEN WESTERN SEA AREA

SUN Qian JIN Xiao-ying LIM eng YUAN Dong-xing

(State Key Laboratory of Marine Environmental Science, Environmental Science Research Center, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

ABSTRACT

Dimethylsulfide (DM S), dimethylsulfonopropionate (DM SP) and dimethylsulfonoxide (DM SO) in surface seawater samples collected from a typical station in Xiamen western sea area were analyzed with SPME-GC method. Diel variations of these dimethylsulfur compounds were investigated. The results showed that the concentrations of DM S, DM SP_s, DM SP_p and DM SP_d were higher during day time and lower during night. The diel concentrations of these compounds ranged widely, and showed a direct correlation with the regular pattern of plankton activity. There was no obvious regulation for DM SO concentration variation. The plankton biomass and the dominant species had significant effects on the concentrations of DM S, DM SP_s, DM SP_p and DM SP_d, but not on DM SO. There was a high correlation between the concentrations of DM S, DM SP_s, DM SP_d and chlorophyll-a. Sudden heavy rain affected the concentrations of DM S and DM SP in seawater, but not DM SO. Salinity and nitrate concentration did not correlate with the diel variation of DM S, DM SP and DM SO.

Keywords seawater, dimethylsulfide, dimethylsulfonopropionate, dimethylsulfonoxide