

# 厦门西海域典型站位二甲基硫化物的周日变化初探<sup>\*</sup>

孙 倩 金晓英 李 猛 袁东星<sup>\*\*</sup>

(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<sub>t</sub>)、颗粒态DMSP(DMSP<sub>p</sub>)、溶解态DMSP(DMSP<sub>d</sub>)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, DMSO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<sub>t</sub>、DMSP<sub>p</sub>和DMSP<sub>d</sub>的浓度, 未见其对DMSO的影响. DMS、DMSP和DMSP<sub>d</sub>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<sup>[1]</sup>, 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<sup>[2]</sup>. 研究表明, DMS的浓度白天高, 夜间低, 最大值出现在傍晚时分<sup>[3-4]</sup>, 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<sup>[5]</sup>.

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<sub>t</sub>)和DMSO浓度. 现场用0.45 $\mu$ m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<sub>p</sub>). 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 $\times$ 0.32mm DB-5毛细管柱(美国J&W公司), 涂层0.25 $\mu$ m. 进样口温度300 $^{\circ}$ C, 不分流进样, 不分流时间2min. 脉冲火焰光度检测器温度220 $^{\circ}$ C, 氢气流速16mL $\cdot$ min<sup>-1</sup>, 空气1流速17mL $\cdot$ min<sup>-1</sup>, 空气2流速10mL $\cdot$ min<sup>-1</sup>. 柱箱温度恒定50 $^{\circ}$ C, DMS的保留时间为2.46min. 萃取纤维在进样口解吸5min, 无残留.

采取顶空固相萃取-气相色谱法测定DMS浓度; 采取微波碱解-顶空固相萃取-气相色谱法测定DMSP浓度; 采取NaBH<sub>4</sub>还原-顶空固相萃取-气相色谱法测定DMSO浓度<sup>[6]</sup>.

## 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 $\cdot$ L<sup>-1</sup>, 平均浓度为1.13nmol $\cdot$ L<sup>-1</sup>, 低于我国东海的平均浓度3.4nmol $\cdot$ L<sup>-1</sup><sup>[7]</sup>. 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

<sup>\*</sup>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. <sup>\*\*</sup>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  $1.34\text{nmol}\cdot\text{l}^{-1}$ ; 夜间浓度略低, 平均浓度为  $0.86\text{nmol}\cdot\text{l}^{-1}$ ; 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<sup>[3]</sup>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  $2.85\text{nmol}\cdot\text{l}^{-1}$ ; 最低浓度出现在 20:00 为  $0.59\text{nmol}\cdot\text{l}^{-1}$ .

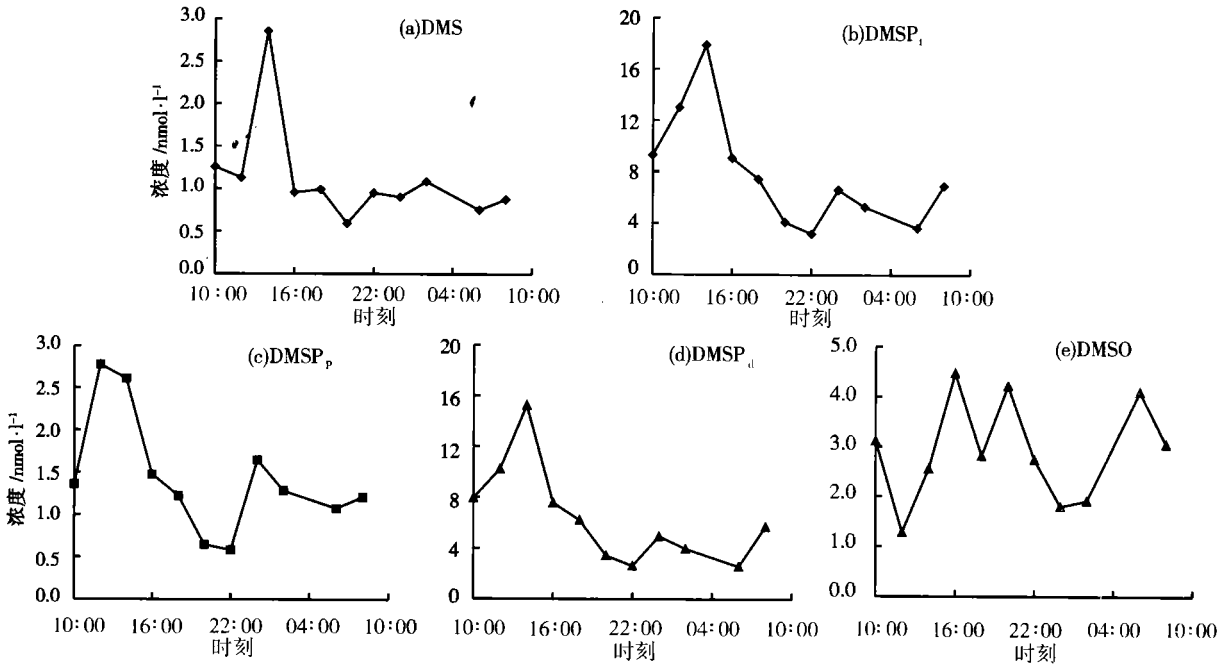


图 1 DMS, DMSP<sub>t</sub>, DMSP<sub>p</sub>, DMSP<sub>d</sub>和 DMSO 浓度的周日变化

Fig.1 Concentrations of DMS, DMSP<sub>t</sub>, DMSP<sub>p</sub>, DMSP<sub>d</sub> and DMSO as the function of time

图 1(b-d)分别给出了 DMSP<sub>t</sub>, DMSP<sub>p</sub>和 DMSP<sub>d</sub>的周日变化趋势. DMSP<sub>t</sub>, DMSP<sub>p</sub>和 DMSP<sub>d</sub>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<sub>t</sub>, DMSP<sub>p</sub>和 DMSP<sub>d</sub>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  $1.27-4.47\text{nmol}\cdot\text{l}^{-1}$ , 平均值为  $2.91\text{nmol}\cdot\text{l}^{-1}$ . DMSO 浓度昼夜变化差异不大, 日平均值为  $2.88\text{nmol}\cdot\text{l}^{-1}$ , 夜平均值为  $2.95\text{nmol}\cdot\text{l}^{-1}$ , 最大值出现在 16:00 而最小值出现在 12:00.

表 1 DMSP<sub>t</sub>, DMSP<sub>p</sub>和 DMSP<sub>d</sub>浓度的周日变化 ( $\text{nmol}\cdot\text{l}^{-1}$ )

Table 1 The diel variations of DMSP<sub>t</sub>, DMSP<sub>p</sub> and DMSP<sub>d</sub> ( $\text{nmol}\cdot\text{l}^{-1}$ )

	DMSP <sub>t</sub>	DMSP <sub>p</sub>	DMSP <sub>d</sub>		DMSP <sub>t</sub>	DMSP <sub>p</sub>	DMSP <sub>d</sub>
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<sub>t</sub> 浓度与 Chl a 浓度有较好的相关性, DMSP<sub>p</sub> 浓度与 Chl a 浓度有一定的相关性, 但 DMSO 与 Chl a 无相关性.

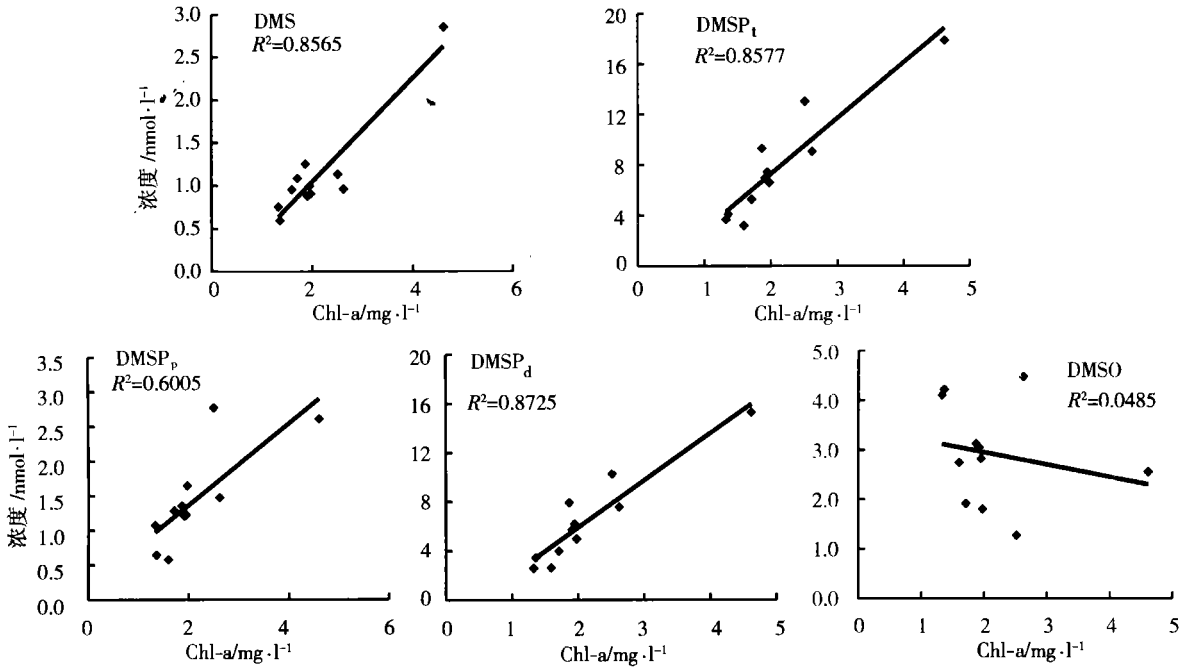


图 2 DMS、DMSP<sub>f</sub>、DMSP<sub>p</sub>、DMSP<sub>d</sub>、DMSO 浓度与 Chl a 浓度的关系

Fig. 2 Correlation between DMS, DMSP<sub>f</sub>, DMSP<sub>p</sub>, DMSP<sub>d</sub>, DMSO concentrations and Chl a concentration

以溶解态存在于海水中的 DMSP<sub>d</sub> 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<sub>d</sub> 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<sub>f</sub> 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<sub>p</sub> 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 (*Lionophora 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<sup>[8]</sup>. 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<sub>p</sub> 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<sub>f</sub> 和 DMSP<sub>p</sub> 浓度的周日变化规律 (图 3). DMSP<sub>d</sub>、Chl a 和 DMSP<sub>p</sub>、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.

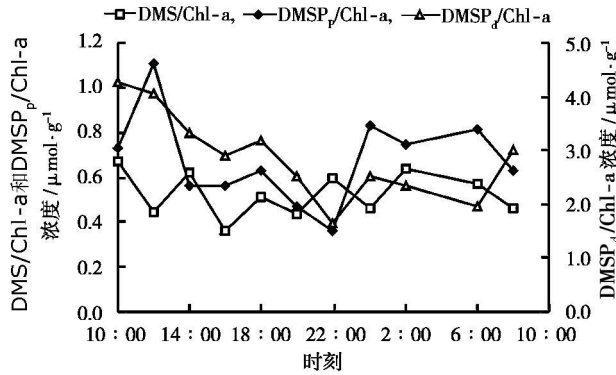


图3 单位Chl-a中DMS、DMSP<sub>d</sub>、DMSP<sub>p</sub>浓度的周日变化

Fig.3 Ratio of DMS/Chl-a, DMSP<sub>d</sub>/Chl-a and DMSP<sub>p</sub>/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<sub>p</sub>、DMSP<sub>d</sub>和DMSP<sub>i</sub>按趋势本来就可能较高,但此时DMS、DMSP<sub>p</sub>和DMSP<sub>d</sub>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<sub>p</sub>和DMSP<sub>d</sub>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<sub>p</sub>和DMSP<sub>d</sub>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<sub>d</sub>的浓度,同时也是DMSP<sub>p</sub>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<sup>[9]</sup>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.

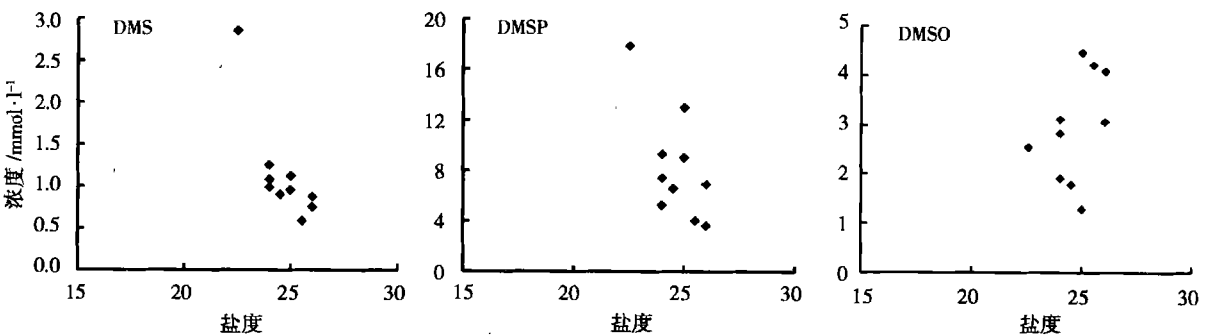


图4 DMS、DMSP、DMSO浓度与盐度的关系

Fig.4 Correlation between DMS, DMSP<sub>p</sub> 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  $\text{DM S}$ 、 $\text{DM SP}_p$ 和  $\text{DMSO}$ 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,  $\text{DMSP}$ 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  $\text{DM S}$ 、 $\text{DM SP}_p$ 和  $\text{DMSO}$ 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,  $\text{DM S}$ 、 $\text{DM SP}_p$ 、 $\text{DM SP}_p$ 和  $\text{DM SP}_d$ 浓度均表现出白天高、夜晚低的周日变化规律,  $\text{DMSO}$ 则无明显变化规律.  $\text{DM S}$ 、 $\text{DM SP}_p$ 、 $\text{DM SP}_p$ 和  $\text{DM SP}_d$ 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,  $\text{DMSO}$ 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  $\text{DM S}$ 、 $\text{DM SP}_p$ 和  $\text{DMSO}$ 浓度未见有明显相关性.

## 参 考 文 献

- [ 1 ] Charlson R J, Lovelock J E, Andreae M O et al, Oceanic Phytoplankton: A Atmospheric Sulfur Cloud Albedo and Climate. *Nature* 1987, **326**: 655–661
- [ 2 ] Hatton A D, Malin G, McEwan A G et al, Determination of  $\text{DM SO}$  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. Biogenic Sulfur in the Environment. Washington DC: American Chemical Society, 1989: 167–182
- [ 9 ] Vairavamurthy A, Andreae M O, Iverson R L. Biosynthesis of Dimethyl Sulfide 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 Q ian JIN X iao-y ing LIM eng YUAN Dong-x ing

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

## ABSTRACT

Dimethylsulfide ( $\text{DM S}$ ), dimethylsulfoniopropionate ( $\text{DMSP}$ ) and dimethylsulfonoxide ( $\text{DM SO}$ ) in surface seawater samples collected from a typical station in Xiamen western sea area were analyzed with SPM E-GC method. Diel variations of these dimethylsulfur compounds were investigated. The results showed that the concentrations of  $\text{DM S}$ 、 $\text{DM SP}_p$ 、 $\text{DM SP}_p$  and  $\text{DM SP}_d$  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  $\text{DMSO}$  concentration variation. The plankton biomass and the dominant species had significant effects on the concentrations of  $\text{DM S}$ 、 $\text{DM SP}_p$ 、 $\text{DM SP}_p$  and  $\text{DM SP}_d$ , but not on  $\text{DM SO}$ . There was a high correlation between the concentrations of  $\text{DM S}$ 、 $\text{DM SP}_p$ 、 $\text{DM SP}_d$  and chlorophyll *a*. Sudden heavy rain affected the concentrations of  $\text{DM S}$  and  $\text{DMSP}$  in seawater, but not  $\text{DM SO}$ . Salinity and nitrate concentration did not correlate with the diel variation of  $\text{DM S}$ 、 $\text{DM SP}$  and  $\text{DM SO}$ .

**Keywords** seawater dimethylsulfide dimethylsulfoniopropionate dimethylsulfonoxide