

九龙江河口湾区冬季海水二甲基硫浓度的分布特征

马奇菊¹, 胡敏¹, 刘玲莉¹, 朱彤¹, 戴民汉²

(1. 北京大学环境学院环境科学系环境模拟与污染控制国家联合重点实验室, 北京 100871; 2. 厦门大学海洋环境实验室, 厦门 361005)

摘要:以九龙江河口湾区为研究区域探寻受人为干扰严重的河口湾区 DMS 排放规律. 2001 年冬季采样调查发现在九龙江河口和湾口区叶绿素、盐度和营养盐等环境因子呈现出区域差异, 海水 DMS 也存在明显的空间分布特征, 平均浓度分别为 101.0 和 242.1 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$. 随着海水盐度从低到高, DMS 浓度出现先降低后升高的现象, DMS 高值出现在九龙江最大浑浊带的河口峰面处.

关键词:九龙江河口; 二甲基硫; 盐度; 营养盐; 河口最大浑浊带

中图分类号: X55 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2004)05-0047-05

Spatial Distribution of Seawater Dimethylsulfide in Winter of Jiulong Jiang Estuary

MA Qi-ju¹, HU Min¹, LIU Ling-li¹, ZHU Tong¹, DAI Min-han²

(1. State Key Joint Laboratory of Environmental Simulation and Pollution Control, Department of Environmental Sciences, College of Environmental Sciences, Peking University, Beijing 100871, China; 2. Marine Environmental Laboratory, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

Abstract: Cruise investigation of dimethylsulfide (DMS) emission in estuarine areas, heavily disturbed by human activities, was carried out in the winter of 2001 in Jiulong Jiang Estuary. The concentrations of chlorophyll, salinity and nutrients showed evidently spatial distribution in Jiulong Jiang Estuary, so did DMS concentrations in surface water. The average of seawater DMS was 101.0 and 242.1 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ in river mouth area and gulf area, respectively. DMS concentrations decreased first with the increase of seawater salinity and then increased. The highest DMS concentration occurred at river plume front of maximum turbidity zone of the estuary.

Key words: Jiulong Jiang Estuary; dimethylsulfide; salinity; nutrients; estuarine maximum turbidity zone

二甲基硫 (dimethylsulfide, DMS) 被认为是由海洋浮游植物生产的挥发性硫化物, 经海气界面交换排放入大气后, 其氧化产物 DMSO_4^{2-} , 以气溶胶的形式存在, 直接或间接地影响太阳辐射平衡及地球气候变化^[1]. 近海海域 (包括河口、近岸海域和陆架区) 占全球海域面积的 10%, 但对全球海洋初级生产力的贡献却高达 25%^[2], 有研究表明近海海域是全球 DMS 排放的重要区域^[3], 而在河口与外海的交界区域, DMS 通常表现出较高的浓度^[4]. 国外关于河口区 DMS 排放的详细研究主要有: Iverson 等 (1989) 在北美的几个河口首次关注河口区域 DMS 及其前体物 DMSP 的生产^[5]; Cerqueira 和 Pio 等 (1999) 在葡萄牙的 Canal de Mira 一个河口详细报道了 DMS 的生产和释放^[6]; Sciare 等 (2002) 在欧洲的莱茵河等 6 大河口探询 DMS 及其它硫化物的时空分布^[7].

我国近海 DMS 排放的调查研究已经得到了一定的开展, 杨桂朋等在东海和南海^[8, 9], 胡敏等在渤海、黄海和胶州湾^[10, 11], 杜晓明等在厦门近海海

域^[12]实际测量了海水中 DMS, 探讨其时空分布及其 DMS 生产与海洋环境因子的关系等问题, 但对我国河口区域 DMS 的排放研究关注很少. 国家海洋局《2002 年国家海洋环境质量公报》公布长江口、珠江口等大中城市集中的近岸水域污染严重. 大量的陆源污染物随地表径流进入海域, 引起海水中化学成分和物理条件的变化, 这些变化将会影响与 DMS 生产密切相关的浮游植物、浮游动物和细菌等共同组成的生物群落的变化, 进而影响 DMS 的生物生产. 因此, 在受人为污染比较严重的河口区域, 开展 DMS 生产和排放研究十分必要.

1 研究区域

选取九龙江河口湾区作为研究对象. 九龙江是福建省的第二大河流, 是厦门、漳州一带的重要淡水

收稿日期: 2003-11-06; 修订日期: 2004-01-14

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (20177002, 20131160731, 30230310)

作者简介: 马奇菊 (1976~), 女, 博士研究生, 主要研究方向为海洋硫排放及其在大气中的循环转化.

资源,流域面积约为 $11\,909\text{ km}^2$, 年径流量约为 $117.46 \times 10^8\text{ m}^3$, 经湾西 2 个口(其中主要是南口)汇入河口区内,产生河水和海水交汇的冲淡水锋面. 九龙江河口湾位于厦门海域西侧,属于亚热带气候,全年平均水温 $22\text{ }^\circ\text{C}$,夏季最高,平均为 $29.4\text{ }^\circ\text{C}$,冬季最低,平均为 $15.4\text{ }^\circ\text{C}$ ^[12, 13].

研究的河口湾区主要包括九龙江河口区和湾口区两部分,是东西全长约 21 km ,南北平均宽 6.5 km ,西宽(约 9 km)东窄(约 3.5 km),总纳水量约为 $7.512 \times 10^8\text{ m}^3$ 的狭长海湾. 水体成分主要为海水及

少量生活污水的厦门西港区,其海水经厦-鼓及嵩-鼓海峡进出于河口区,该的水文状况比较复杂,除受九龙江水系的影响外,主要受潮汐控制. 盐度随着径流方向由 0.08 ‰ 增加到 26 ‰ 左右. 潮汐类型属于正规半日潮,海域潮流运动形式为往复流,涨潮时流向湾内,落潮时流向湾外^[13].

九龙江河口湾区位于东经 $117^\circ 47'$ 至 $118^\circ 03'$, 北纬 $24^\circ 24'$ 至 $24^\circ 28'$ 之间,按照盐度为参考标准,采集盐度(‰)为 $0, 1, 2, 5, 7, 10, 15, 20, 25, 30$ 的海水样品. 共设置 22 个站位,样点分布见图 1.



图 1 九龙江河口湾区采样站位的分布

Fig.1 Sampling stations in Jiulong Jiang Estuary

2 采样和样品分析方法

2001 年 12 月 29、30 日进行采样,海水平均温度为 $15.4\text{ }^\circ\text{C}$. 海水中 DMS、浮游植物、营养盐等项目采样和分析方法:

(1) 海水中 DMS 的采样及分析 用有机玻璃采水器采集海洋表层水(1 m 以内),装入 100 mL 的高压聚乙烯瓶中(顶空),随即放入便携式冰箱. 尽快拿回实验室分析,分析前样品在冰箱内冷冻贮藏. 利用冷却预浓缩冷阱技术,用高纯氮气(30 mL/min)将海水中 DMS 吹出,经过冷凝干燥进入样品浓缩管,用液氮作为浓缩吸附的致冷剂,采用沸水浴进行加热解吸. 用岛津 GC-8A 气相色谱仪,火焰光度检测器(FPD)测定,HP3395 积分仪记录谱峰信号. 该方法最低检测限为 0.5 ng DMS ,精确度(相对标准偏差表示)为 7% ,鼓气效率为 85% ^[14].

(2) 浮游植物的采样及分析 用有机玻璃采水器采集水样,25 号浮游植物网过滤浓缩,以鲁古氏碘液固定样品. 在 Nikon OPTIPHOT-2 型显微镜下,放大 200 倍分别计数不同种类的浮游植物^[15].

(3) 叶绿素、营养盐(无机氮、硝酸盐、氨氮、磷酸盐)、盐度、透明度等项目按国家海洋局 1992 年编写

的《海洋调查规范》中的分析方法测定.

3 结果与讨论

3.1 九龙江河口 DMS 的空间分布特征

按照 Iverson 等(1989)^[5]海域划分的原则,采样海域海水盐度在 30 ‰ 以下,属于典型的河口区域. 本研究采样点主要分布在河口湾附近,根据采样海域的地形和海水盐度梯度,将采样区域进一步划分成低盐区(海水盐度 20 ‰ 以下,20 号站位以西,12~19 站位)和过渡区(海水盐度 $20\text{ ‰} \sim 30\text{ ‰}$,20 号站位以东,1~11 和 20~22 站位),前者主要在九龙江河口区,后者主要在厦门以西的湾口区. 使用等值线绘图软件 Surfer 绘制 DMS 在海平面的浓度分布图(见图 2),用距离倒数乘方法(Inverse Distance to a Power)对不规则分布的原始数据点进行插值,生成在原始数据分布范围内规则间距的数据点分布,再由格网化插值的结果绘制平面浓度分布图. 九龙江河口湾区海水中的 DMS 浓度呈现明显得空间分布,从河口到湾口浓度梯度上升. 浓度区域大体可以分为东西 2 部分:东部是厦门西海域的湾口区,为 DMS 浓度较高的过渡区,平均浓度达 $242.1\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1} \pm 101.6\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$;西部为九龙江河口区,为 DMS 浓

度低的低盐区,平均浓度只有 $101.0 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1} \pm 81.6 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$;整个河口湾内 DMS 浓度为 $195.1 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1} \pm 115.5 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$.这与文献报道葡萄牙 Ria de Aveiro 河口冬季海水 DMS 浓度为 $179.8 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ 的

水平近似^[6].

3.2 叶绿素和营养盐等环境因素对 DMS 空间分布的影响

海水中的 DMS 浓度与浮游植物生物量和物种

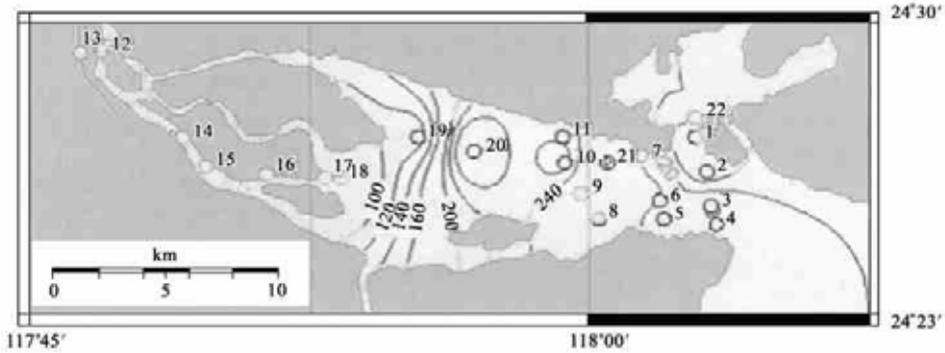


图 2 九龙江河口湾区 2001 年冬季 DMS 浓度分布/ $\text{ng} \cdot \text{L}^{-1}$

Fig. 2 Distribution of DMS concentrations in 2001 winter of Jiulong Jiang Estuary/ $\text{ng} \cdot \text{L}^{-1}$

组成密切相关.海洋环境因子包括营养盐、水温、盐度等通过影响浮游植物生物量和生理状态影响 DMS 的生物生产^[16].营养盐中主要的无机氮、磷酸盐、硅酸盐在低盐区和过渡区浓度差异明显(表 1),这是由于九龙江陆源污染物的输入造成的从河口到湾口的浓度梯度降低.本研究中在湾口区测得的各数值与其他文献报道的比较见表 2,叶绿素 a 浓度比李文权等^[17]、林辉等^[18]测得的全年平均值都低,

符合本海域春季初级生产力高,冬季最低的季节变化特征.本研究中无机氮浓度偏高,磷酸盐浓度偏低.当水体中 Si: N: P 的比值接近 16: 16: 1 (Redfield 比)时,最适于浮游植物生长^[17].在九龙江河口湾区, N/ P 和 Si/ P 都大大偏离了 Redfield 比,说明海水中浮游植物的生长受到 P 限制,这与以往报道的厦门港海水中无机氮含量高,具有低磷特征的结果相符合^[19].

表 1 九龙江河口湾 DMS、叶绿素和营养盐浓度的区域比较

Table 1 Comparison of DMS, chlorophyll and nutrients concentrations in different areas of Jiulong Jiang Estuary

区域	样品数	DMS / $\text{ng} \cdot \text{L}^{-1}$	Chl a / $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$	DMS/ Chl a / $\text{ng} \cdot \mu\text{g}^{-1}$	总无机氮 / $\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	磷酸盐 / $\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	硅酸盐 / $\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$
低盐区	7	101.0 ± 81.6	0.95 ± 0.17	117.2 ± 99.5	102.2 ± 18.1	0.73 ± 0.29	220.9 ± 56.5
过渡区	14	242.1 ± 101.6	0.94 ± 0.20	308.2 ± 155.5	78.2 ± 18.6	0.52 ± 0.12	94.4 ± 19.6

表 2 九龙江河口湾区叶绿素和营养盐浓度与其它报道比较

Table 2 Comparison of chlorophyll and nutrients concentrations in Jiulong Jiang gulf area with other literatures' values

研究者	项目	Chl a/ $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$	无机氮/ $\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$		磷酸盐/ $\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$		
			冬季	全年	冬季	全年	
李文权等 ^[17]	1994-10	0.55	52.1	1.17	2.34	62.2	1.22
林辉等 ^[18]	2000				3.2	32.0	0.97
本研究	2001-11	0.94	78.2	0.52			

叶绿素 a (Chl a) 是浮游植物细胞内重要的光合色素,其时空变化和浮游植物光合作用速率及初级生产力相似,因此 Chl a 常被作为表明海区浮游植物生物量的指标^[17].九龙江河口湾区的 Chl a 浓度分布比较平均,低盐区和过渡区的浓度皆在 $0.95 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 左右,没有明显到浓度差异.在九龙江河口

湾区内 Chl a 与 DMS 之间没有显著性相关关系,但低盐区和过渡区内单位生物量的 DMS 生产(DMS/ Chl a)却有明显的差异,相差 2.6 倍左右.可能的解释是虽然 2 个区域生物量接近,但是在低盐区主要是由淡水或咸淡水藻种组成,而过渡区主要是由咸淡水或海洋藻类组成.DMS 前体物 DMSP 主要是

由海洋藻类产生,淡水藻的 DMSP 产量很低,因此不同盐度海域的 DMS 排放不同.九龙江湾区主要藻种是硅藻,还有少量的甲藻和金藻^[20].本研究海水样品中检测出的藻类,在低盐区圆筛藻的含量在浮游植物中占绝对优势,其他种类非常少.而在过渡区,圆筛藻仍然是占主要的,但同时也有不少环状幅裯藻存在,从低盐区到过渡区海水中藻类物种的变化会直接影响到 DMS 的生产.Sciare 等(2002)^[7]在欧洲河口的研究也发现浮游植物的种类从河口区域到大陆架海域发生改变,海水中 DMS 的浓度分布也因此发生变化.Ahel 等(1996)认为,在海水盐度不超过 5‰的河口环境中,淡水浮游生物物种占优势,而当海水盐度超过 15‰时,海洋的物种就开始发展起来^[21].九龙江河口也属于这样的情况.

3.3 潮汐对九龙江河口湾区 DMS 空间分布的影响

九龙江河口湾区水文状况、温盐结构和化学要素的分布较为复杂,主要受正规半日潮的控制,因此潮汐对海水 DMS 空间分布的影响值得关注.笔者在站位采样的同时,还采集了走航观测的海水样品,这样可以跟踪潮汐的状况.从图 3 可以明显的看到在同一经度处高潮和低潮时海水的盐度差异,DMS 浓度出现类似 V 字型分布.在盐度接近 0 的 13 号

站位,由河水占优势时,水中 DMS 的含量比较高,尤其是在低潮时很明显.随着海水盐度的增加,DMS 浓度逐渐降低,在盐度达到 5‰以前,经度为 117.85 ~ 117.92°E 的区域 DMS 浓度最低.然后由于海水的不断汇入,DMS 浓度随盐度的不断增大而升高.黄小平等(2002)综述了近 10 年河口最大浑浊带浮游植物生态动力过程研究进展,认为在河口最大浑浊带,河口锋面强烈的辐合聚集作用可使浮游植物在锋面附近出现高值现象^[22].王伟强等(2000)^[13]在研究九龙江口-厦门港河口盐度锋面的特征和张远辉等(1999)^[23]在研究九龙江口盐度锋面及其营养盐的化学行为时也发现,九龙江口存在着河水和海水交界的冲淡水锋面,该锋面落急时局限于河口湾内,涨急时扩展至湾口区水域,其锋面盐度在 15 ~ 27 之间.笔者实际观测到的 DMS 浓度高值正好出现在河口到湾口区,海水盐度在 15 ~ 27 之间.Variava murthy 等的室内研究表明^[24],如果将生长在高盐度的培养液中的藻类细胞转移到低盐度培养液中,藻类细胞将释放 DMS,并且 DMS 的释放量与 2 个培养液的盐度差呈正相关.在河口区域由于潮汐引起的盐度的巨大日变化,以及盐度锋面的存在,可能刺激浮游植物产生或者释放更多地 DMSP,

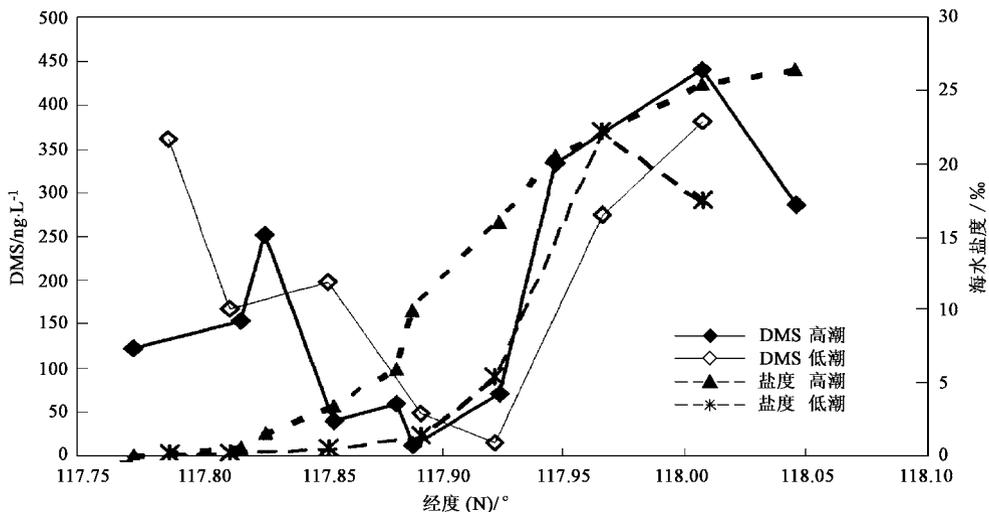


图 3 走航观测中 DMS 浓度变化

Fig. 3 Variation of DMS concentration during underway sampling

从而调节其渗透压平衡.

4 结论

(1) 九龙江河口湾区冬季海水 DMS 具有明显的空间分布特征:河口区(低盐区)浓度低,平均为 101.0 $\text{ng} \cdot \text{L}^{-1}$,湾口区(过渡区) DMS 浓度高,平均

达 242.1 $\text{ng} \cdot \text{L}^{-1}$,整个河口湾区的 DMS 浓度为 195.1 $\text{ng} \cdot \text{L}^{-1}$.

(2) 由于河流淡水和污染物的输入,从河口到湾口区盐度和营养盐的浓度也出现明显的梯度变化,环境因子的变化导致藻类的变化,因此 DMS 在河口湾区呈现明显的区域分布.

(3) 走航观测中发现:河口湾区从西到东,DMS 浓度出现先降低后升高的过程,在河水和海水交界的冲淡水锋面处,出现 DMS 的最高值.这可能与九龙江河口最大浑浊带处河口锋面强烈的辐合聚集作用和潮汐引起的盐度日变化有关.

致谢:厦门大学环境科学研究中心翟卫东、曹莉等同学在采样过程中提供了帮助,谨致谢意.

参考文献:

- [1] Charlson R J, Lovelock J E, Andreae M O, *et al.* Oceanic phytoplankton, atmospheric sulfur, cloud albedo and climate[J]. *Nature*, 1987, **326**: 655 ~ 661 .
- [2] Rabouille C, Mackenzie F T, Ver L M. Influence of the human perturbation on carbon, nitrogen, and oxygen biogeochemical cycles in the global coastal ocean[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2001, **65**: 3615 ~ 3641 .
- [3] Turner S M, Malin G, Nightingale P D, Liss P S. Seasonal variation of dimethyl sulfide in the North Sea and an assessment of fluxes to the atmosphere[J]. *Marine Chemistry*, 1996, **54**: 245 ~ 262 .
- [4] Simo R, Grimalt J O, Albaiges J. Dissolved dimethylsulfide, dimethylsulphoniopropionate, dimethylsulphoxide in western Mediterranean waters[J]. *Deep Sea Research II*, 1997, **44**: 929 ~ 950 .
- [5] Iverson R L, Nearhoof F L, Andreae M O. Production of dimethylsulfonium propionate and dimethylsulphide by phytoplankton in estuarine and coastal water[J]. *Limnol. Oceanogr.*, 1989, **34**: 53 ~ 67 .
- [6] Cerqueira M A, Pio C A. Production and release of dimethylsulphide from an estuary in Portugal[J]. *Atmospheric Environment*, 1999, **33**: 3355 ~ 3366 .
- [7] Sciare J, Mihalopoulos N, Nguyen B C. Spatial and temporal variability of dissolved sulfur compounds in European estuaries[J]. *Biogeochemistry*, 2002, **59**: 121 ~ 141 .
- [8] Yang G P, Zhang J W, Li L, *et al.* Dimethylsulfide in the surface water of the East China Sea[J]. *Continental Shelf Research*, 2000, **20**: 69 ~ 82 .
- [9] Yang G P. Spatial distributions of dimethylsulfide in the South China Sea[J]. *Deep Sea Research I*, 2000, **47**: 177 ~ 192 .
- [10] 胡敏,唐孝炎,李金龙,等.胶州湾海水中二甲基硫的测定[J]. *环境科学学报*, 1997, **17**(1): 110 ~ 115 .
- [11] Hu M, Tang X Y, Li J L. Measurement of dimethyl sulfide in the Bo Sea and Gulf of Jiaozhou[J]. *Pure Appl. Chem.*, 1995, **67**, 1481 ~ 1485 .
- [12] 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[J]. *环境科学研究*, 1998, **11**(2): 34 ~ 36 .
- [13] 王伟强,张远辉,黄自强.九龙江口-厦门港河口盐度锋面的特征[J]. *台湾海峡*, 2000, **19**(1): 82 ~ 88 .
- [14] 方晨,胡敏,曾立民,等.海水中二甲基硫的测定[J]. *北京大学学报(自然科学版)*, 1998, **34**(4): 461 ~ 465 .
- [15] 刘玲莉,胡敏,马奇菊,等.陆源营养盐输入对青岛近岸海域 DMS 生物生产的影响[J]. *环境科学*, 2004, **25**(2): 56 ~ 60 .
- [16] 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 .
- [17] 李文权,黄贤芒,陈清花,等.厦门海沧沿岸水域初级生产力及其与环境的关系[J]. *热带海洋*, 1999, **18**(3): 51 ~ 57 .
- [18] 林辉,张元标,陈金民.厦门海域水体富营养程度评价[J]. *台湾海峡*, 2002, **21**(2): 154 ~ 161 .
- [19] 洪华生,戴民汉,黄邦钦,等.厦门港浮游植物对硫酸盐吸收速率的研究[J]. *海洋与湖沼*, 1994, **25**(1): 54 ~ 59 .
- [20] 暨卫东,黄自强,黄尚高,等.厦门西海域水体富营养化与赤潮关系的研究[J]. *海洋学报*, 1996, **18**(1): 51 ~ 60 .
- [21] Ahel M, Barlow R G, Mantoura R F C. Effect of salinity gradients on the distribution of phytoplankton pigments in a stratified estuary[J]. *Mar. Ecol. Prog. Ser.*, 1996, **143**: 289 ~ 295 .
- [22] 黄小平,黄良民.河口最大浑浊带浮游植物生态动力过程研究进展[J]. *生态学报*, 2002, **22**(9): 1528 ~ 1533 .
- [23] 张远辉,王伟强,黄自强.九龙江口盐度锋面及其营养盐的化学行为[J]. *海洋环境科学*, 1999, **18**(4): 1 ~ 7 .
- [24] Vairavamurthy A, Andreae M O, Iverson R L. Biosynthesis of dimethylsulfide and dimethylpropiothetin by *Hymenomonas carterae* in relation to sulfur source and salinity variations[J]. *Limnol. Oceanogr.*, **30**(1), 1985: 59 ~ 70 .