

青岛近岸海域二甲基硫排放和大气中二甲基硫浓度变化

马奇菊, 胡敏, 田旭东, 刘玲莉, 朱彤

(北京大学环境学院环境科学系 环境模拟与污染控制国家重点实验室, 北京 100871)

摘要: 为研究我国受人为干扰严重的近岸海域 DMS 排放规律, 利用固体吸附-解吸的富集采样方法和冷却预浓缩的分析方法, 分别在 2001 年夏秋季和 2002 年春秋季, 对青岛近岸海域海水和大气中的二甲基硫进行了采样和分析. 结果表明, 海水中 DMS 浓度和海气排放通量呈现明显的空间分布和季节变化. 夏季, 青岛近岸的海水 DMS 平均浓度最高, 达 $1169.47 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$; 春季最低, 只有 $226.99 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$. 河口区、风景旅游区和奥运赛场区在夏季有显著的从高到低的浓度梯度变化, 而春秋季不明显. DMS 海气排放通量主要由海水浓度决定, 因此两者呈现一致的变化规律. 海洋大气中的 DMS 也呈现夏季较高 ($256.44 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$), 秋季较低 ($195.64 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$) 的季节变化. 文中还初步探讨了大气 DMS 的日变化情况.

关键词: 青岛近岸; 二甲基硫; 海气通量; 季节变化

中图分类号: X145 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2004)01-0020-05

Dimethylsulfide Emission in Qingdao Near-shore Waters and Atmospheric Dimethylsulfide Concentration Variation

MA Qi-ju, HU Min, Tian Xu-dong, LIU Ling-li, ZHI Tong

(State Key Joint Laboratory of Environmental Simulation and Pollution Control, Department of Environmental Sciences, College of Environmental Sciences, Peking University, Beijing 100871, China)

Abstract: To investigate the emission of dimethylsulfide in near-shore waters seriously disturbed by human activities in China, using the solid absorption-desorption and cryogenic preconcentration method, sampling and analysis of seawater and atmospheric DMS in Qingdao near-shore waters were carried out during 2001 ~ 2002. The results showed that the spatial distribution and seasonal variation of seawater DMS concentrations and sea-air fluxes were evident. In summer, the average of seawater DMS concentrations was highest, amounting to $1169.47 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ and lowest in spring, only $226.99 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$. The obvious concentration gradient in estuarine, landscape and Olympic Game areas were observed in summer, but in spring and autumn is not so evident. Sea-air flux of DMS was mainly determined by seawater concentration, therefore the sea-air flux coincided with seawater concentration. Average atmospheric DMS concentration was higher in the summer ($256.44 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$) and lower in the autumn ($195.64 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$). The diurnal variation of atmospheric DMS was discussed in paper.

Key words: Qingdao near-shore; Dimethylsulfide; sea-air flux; Seasonal variation

由海洋浮游植物产生的二甲基硫 (CH_3SCH_3 , dimethylsulfide, DMS) 是全球硫排放的重要天然源. 在海洋大气中, DMS 发生光化学氧化反应 (白天与 OH 自由基, 夜间与 NO_3 自由基), 通过 SO_2 和甲磺酸 (MSA) 等中间产物最终生成非海洋硫酸盐 (nsf-SO_4^{2-})^[1]. 在海洋对流层内 MSA、 nsf-SO_4^{2-} 是天然降水酸性的主要贡献者. 另一方面, nsf-SO_4^{2-} 气溶胶对云的凝结核 (CCN) 的数量有贡献, 从而对全球气候变化发生影响^[2]. 由于海域面积广阔, DMS 排放受多种因素控制, 如海域纬度、海水环境、藻类物种等, 加之 DMS 排放通量估算方法的局限性^[3], 为估算全球 DMS 排放带来约 2 倍的不确定性^[4]. 因此, 海水观测数据的积累十分必要. 上个世纪 80 年代以来, 国外的研究者们对太平洋、大西洋、南大洋等世界各大海域做了大量的现场观测^[5], 在我国海域, 杨桂朋等在东海和南海^[6, 7], 胡敏等在渤海、黄

海和胶州湾^[8, 9], 杜晓明等在厦门近海海域^[10]也实际测量了海水中 DMS.

近年来, 近海海域 (包括河口、近岸海域和陆架区), 尤其是城市的近岸海域生态环境受人为严重干扰. 近海海域占全球海域面积 10%, 对全球海洋初级生产力的贡献高达 25%^[11]. 研究表明, 在初级生产力高的海域 DMS 的浓度也较高. 在我国, 东部沿海通过河流排放造成近岸水质恶化的问题比较严重, 这种人为陆源污染物输入造成的近岸水环境和藻类的变化将影响到海水中 DMS 的生物生产; 另一方面, 各大城市都加大大气污染治理力度, 大气

* 青岛市环境保护局, 2002 年度《青岛市近岸海域环境质量公报》
收稿日期: 2003-03-13; 修订日期: 2003-06-13
基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (20177002, 20131160731)
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.

中 SO_2 浓度明显下降,如青岛^{**}.因此,应该重新评价在大气人为硫排放减少的情况下,污染海域排放的 DMS 对大气硫循环的贡献和作用.本研究在以往工作的基础上,探寻青岛近岸海域海水和大气中 DMS 浓度及其变化规律.

1 研究海域

青岛市近岸海域包括胶州湾、崂山湾、沙子口湾等 49 处海湾(港湾)和田横岛、灵山岛等 69 个岛屿,胶州湾是与黄海相通的扇形半封闭海湾.海泊河、李村河、楼山河等几条重要河流的入海口均位于胶州湾东南部海域,它们接纳了大量青岛及其上游区域的工业废水和生活污水,因而这些河流入海口处是青岛近岸污染最严重的区域(超 4 类海水水质).胶州湾外沿青岛南部海岸线区域是风景旅游区、科学实验区和混合区,浮山湾沿线是 2008 年奥运会帆船比赛赛场,是比较清洁的海域^{*}.在上述河口、风景旅游区 and 奥运赛场等 3 个区域内设置了 27 个样点,即沿海泊河、李村河和楼山河河道方向距河口 500 m、1000 m、1500 m 处各设置 3 个样点分别为 H1、H2、H3、L1、L2、L3、S1、S2、S3;沿胶州湾中部从北至南设置 3 个样点 J1、J2、J3;在风景旅游区的第 1、第 2、第 3 和第 6 海水浴场以及栈桥、燕儿岛和北海船厂设置了 7 个样点,为 Y1、Y2、Y3、Y6、ZQ、YE、BH;奥运赛场区自东向西设置 8 个样点,为 O1、O2、O3、O4、O5、O6、O7、O8(见图 1).

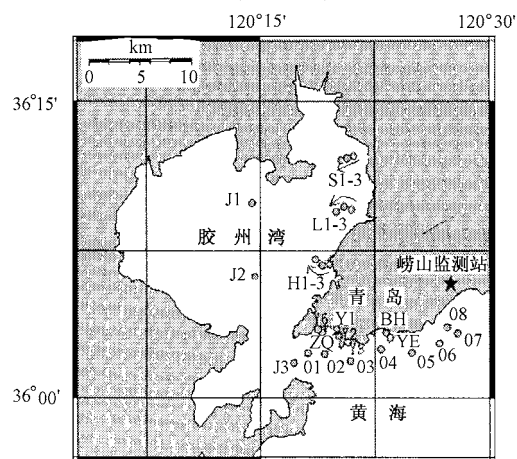


图 1 青岛近岸海域站位分布

Fig.1 Sampling stations in Qingdao nearshore waters

2 采样和样品分析方法

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.

样品分析方法: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制冷剂,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 %^[12],鼓气效率为 85 %.

大气采样方法:固体吸附-解吸富集.采样管是 20 cm × 4 mm 不锈钢或 Teflon 管,内填 TENAX-TA(80~100 目,CHROMPACK)约 400 mg,它能有效吸附海洋大气中的 DMS 气体.采样前,将采样管在 280 °C 通 N_2 (20 mL/min) 情况下老化 2 h.采样时,在采样管前端接去除氧化性物质的过滤头(内填 NaOH、KOH、KI)^[13],采样流速 0.5 L/min,采样体积分约 30~60 L.样品采完后,立即将大气采样管两端封住,在冰箱或液氮中低温保存.在实验室中,将大气采样管放入加热套,一端接高纯氮气钢瓶,另一端接 GC-8A 的六通阀.六通阀上接浓缩管(浸于液氮中),将加热套升温至 150 °C ± 10 °C,同时通氮气(30 mL/min),采样管中吸附的 DMS 被解吸吹出并浓缩富集于浓缩管中,以下操作和分析则与海水样品时相同.该方法大气采样管的饱和吸附量为 36 ng DMS,解吸效率为 80 %.

实验中采用 DMS 渗透管(美, VICI, Metronics)和校准仪(Calibrator Model 8550,美, monitor labs inc.)配制 DMS 标准气体以测定工作曲线.将渗透管放在温度控制精度为 ±0.1 °C 的校准仪恒温室中,由稀释气将渗透出的 DMS 气体带出,根据稀释气流量和渗透量即可计算所配标准气的浓度.由差重法得出渗透管的渗透率,定期核准.

3 结果与讨论

3.1 海水 DMS 浓度的变化规律

2001 年 8、10 月和 2002 年 5、10 月在青岛近岸海域进行了 4 次采样和测量,分别代表春季(5 月)、夏季(8 月)和秋季(10 月)的情况,海水中 DMS 的季节变化如图 2 所示.在整个研究海域,夏季 DMS 海水浓度最高,平均达 1169.47 ng·L⁻¹,秋季次之,春季最低,只有 226.99 ng·L⁻¹.就各个分区而言,河口区、风景旅游区 and 奥运赛场区都呈现一致的季

* * 青岛市环境保护局,1999~2001 年度《青岛市环境状况公报》

节变化,夏季最高值与春季最低值之比约为 3~9 倍.由于夏季奥运赛场区 DMS 浓度偏高,也就造成了奥运赛场区 DMS 的季节变化比其它 2 区要大,各区域海水不同季节的平均浓度见表 1.根据青岛市环境监测站提供的气象及海水营养盐等数据,在夏季海水水温和叶绿素 A 浓度都明显高于春季和秋季.DMS 是由海洋浮游植物体内具有调节渗透压功能的二甲基磺酸丙酯(DMSP)分裂产生,因此 DMS 在海水中的含量与浮游植物的生长状况密切相关.夏季水温高,浮游生物活动旺盛,释放出大量的

DMS.在春秋季节 3 个海区 DMS 浓度分布比较均匀,没有明显差异,夏季 3 个海区 DMS 浓度梯度明显,水质梯度也很明显,总无机氮、活性磷酸盐、活性硅酸盐、叶绿素 A 等浓度河口区明显比风景旅游区 and 奥运赛场区高,而夏季 DMS 浓度却是奥运赛场区高,其它 2 区相对较低,呈现出与营养盐等相反的变化规律.海水中 DMS 空间分布和季节变化规律讨论和原因分析,以及与世界其它近岸海域的比较,在另文中详细讨论.

3.2 DMS 的海气通量

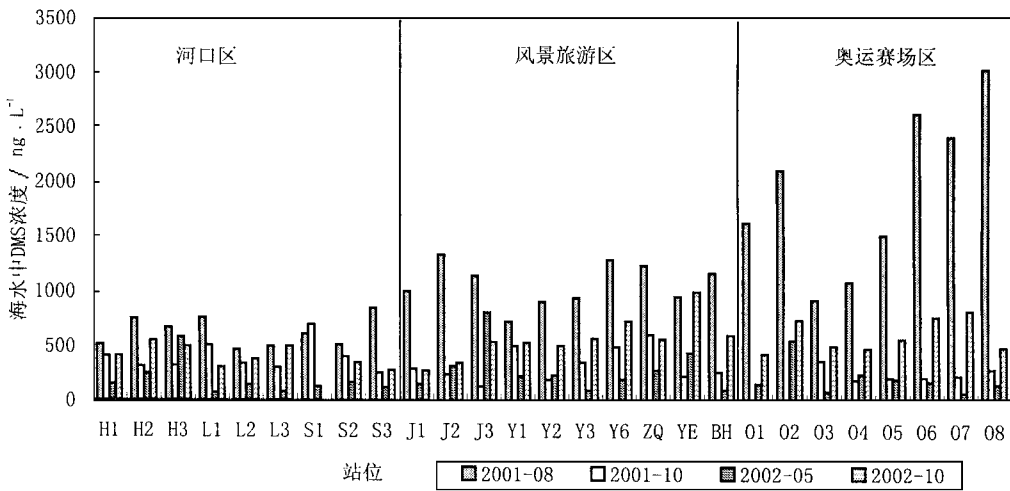


图 2 青岛近岸海域海水中 DMS 浓度的季节变化

Fig.2 Seasonal variation of DMS seawater concentrations in Qingdao near-shore waters

表 1 青岛近岸海水 DMS 浓度季节平均值/ ng·L⁻¹

Table 1 Seasonal average of DMS seawater concentrations in Qingdao near-shore waters / ng·L⁻¹

海域	2001-08	2001-10	2002-05	2002-10
河口区	623.66 ±139.22	390.56 ±137.37	185.28 ±156.71	405.34 ±99.92
风景旅游区	1066.93 ±261.81	327.80 ±153.23	283.54 ±204.71	564.64 ±198.80
奥运赛场区	1911.68 ±750.08	247.82 ±66.19	203.23 ±150.81	598.91 ±153.99
青岛近岸	1169.47 ±668.68	331.20 ±139.07	226.99 ±176.19	526.17 ±176.99

水中 DMS 海气排放通量估算一般采用 Liss 和 Slater^[14]提出的滞膜模型(Stagnant Film Model)公式.传输速率是由传输速率常数 K 决定的.

$$F = -K \cdot c_1$$

其中, F 是 DMS 海气排放通量; K 是传输速率; c_1 是海水中 DMS 浓度.

Monfray 在 Liss & Merlivat(1986)^[15] K 与 u 关系式及 R_n 和 SF_6 为示踪剂的实测数据基础上,确定 K 与 u 间如下关系式:

$$K = 0.17 [A(t)]^{-2/3} \cdot u \quad (u \leq 3.6 \text{ m/s})$$
$$K = 0.17 [A(t)]^{-2/3} \cdot u + 2.68 [A(t)]^{-1/2} \cdot (u - 3.6) \quad (3.6 < u \leq 13 \text{ m/s})$$
$$K = 0.17 [A(t)]^{-2/3} \cdot u + 2.68 [A(t)]^{-1/2}$$

$$\cdot (u - 3.6) + 3.05 [A(t)]^{-1/2} \cdot (u - 13) \cdot (u > 13 \text{ m/s})$$

其中, $A(t) = Sc(t) / Sc(20)$, $Sc(t)$ 为交换气体在温度 t °C 时的 Schmidt 数, $Sc(20)$ 为 CO_2 在 20 °C 时的 Schmidt 数,约为 595.海水 DMS 的 Sc 根据 Saltzman 等(1993)^[16]确定的方程得到:

$$Sc(t) = 2674.0 - 147.12t + 3.726t^2 - 0.038t^3$$

由上述公式就可得 DMS 的海气排放通量.

图 3 是 2001~2002 年春、夏、秋季 DMS 海气通量的季节变化,季节平均浓度见表 2.除 2002 年 10 月外, DMS 通量季节变化规律为夏季最高,秋季次之,春季最低,这与海水中 DMS 的季节规律一致.由 DMS 通量的计算过程可以清楚知道,通量是由

海水中浓度和传输速率决定,而传输速率常数又与海洋表面风速、水温、海水粘度等有关。当传输速率接近时,海气交换通量与海水浓度的变化规律一致,2001 年夏秋季和 2002 年春季属于这种情况。Tarrasón L. 等(1995)在北大西洋和北海也观测到夏季海水中 DMS 浓度和海气通量最高,冬季海水 DMS 和通量最低的季节变化规律^[18]。2002 年 10 月河口区 DMS 通量是 2001 年的 10 倍以上,同时明显高于其它季节的任何区域。根据青岛环境监测站提供的气象数据,采样期间河口区海域的风速偏大,平

均风速在 3.6 m/s 以上,根据 K 值的计算公式,在 3.6 m/s 这个临界风速以上,传输速率急剧加快,因此在河口区 DMS 的交换通量明显升高。

3.3 海洋大气中的 DMS

表 2 青岛近岸海域 DMS 海气通量季节平均值 $3 / \mu\text{mol} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{d})^{-1}$

Table 2 Seasonal average of DMS sea-air flux in Qingdao near-shore waters/ $\mu\text{mol} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{d})^{-1}$				
海域	2001-08	2001-10	2002-05	2002-10
河口区	6.54±5.68	2.26±0.26	1.20±1.04	24.39±3.23
风景旅游区	6.87±1.57	1.83±0.32	0.85±0.64	7.47±0.85
奥运赛场区	13.43±5.31	1.49±0.16	0.87±1.04	4.23±0.71

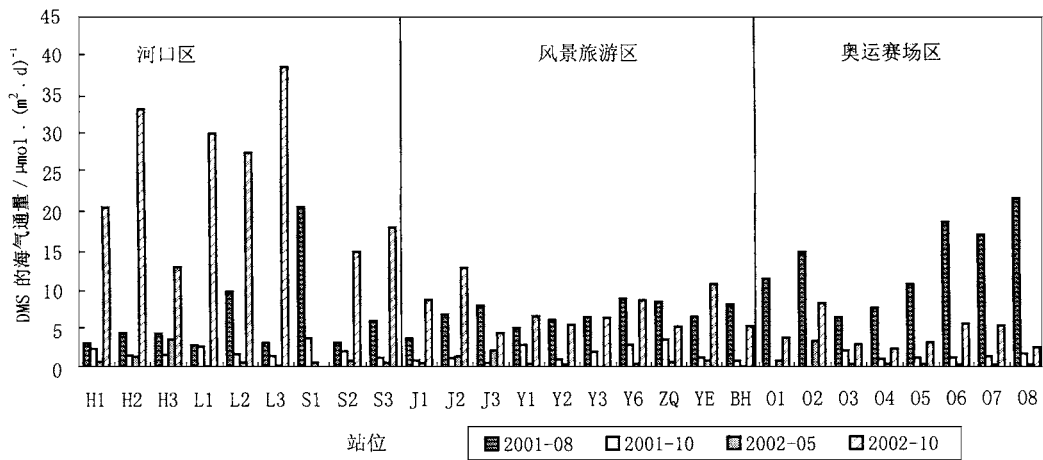


图 3 青岛近岸海域 DMS 海气通量的季节变化

Fig.3 Seasonal variation of DMS sea-air fluxes in Qingdao near-shore waters

3.3.1 大气 DMS 的空间分布和季节变化

2001 年 8 月和 2002 年 10 月在海水采样期间同时采集了大气样品,表 3 列出了 2001 年夏季大气样品的浓度值。比较海水和大气中 DMS 浓度,海水中的浓度比大气中高 3 个数量级左右,符合前面滞膜模型中计算通量时的简化条件^[14]。在空间上看,夏季胶州湾中部大气 DMS 浓度最高,河口海域最低。河口区、风景旅游区和奥运赛场区的大气 DMS

浓度递变规律与海水中 DMS 浓度、海气通量一致。但由于数据量有限,监测范围比较小,无法得出确切结论。2001 年夏季(8 月)海洋大气 DMS 平均浓度为 $256.44 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$,2002 年秋季(10 月)为 $195.64 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$,夏季平均浓度略高于秋季。1997 ~ 1999 年,G. Kouvarakis 等在与青岛相近纬度的东地中海监测到夏季大气 DMS 的浓度最高,平均为 $231.88 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$,冬季最低,只有 $53.94 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$ 。^[18]

表 3 青岛近岸海洋海水和大气中 DMS 浓度及海气通量(2001-08)

Table 3 Seawater and atmospheric DMS concentrations and sea-air fluxes in Qingdao near-shore water (2001-08)						
编号	采样日期	采样时段	采样海域	海水浓度 $3 / \text{ng} \cdot \text{L}^{-1}$	海气通量 $3 / \mu\text{mol} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{d})^{-1}$	大气浓度 $3 / \text{ng} \cdot \text{m}^{-3}$
1	2001-08-13	10:00 ~ 12:08	胶州湾内(J1, J2)	1162.69	5.40	391.23
2	2001-08-13	12:15 ~ 14:00	河口海域	623.66	6.54	163.32
3	2001-08-14	10:42 ~ 12:54	风景旅游区	1066.93	6.87	192.27
4	2001-08-15	09:40 ~ 11:25	奥运赛场区	1911.68	13.43	278.93

3.3.2 大气 DMS 日变化

2002 年秋季在崂山环境监测站(见图 1,距海岸约 2 km)进行了 3d 连续观测,采样时间 12h 为 08:00 ~ 20:00。从 3d 数据看(见图 4),15:00 ~ 17:00 点大气 DMS 浓度偏高,较低值出现在 13:00 或 19:00 左右,日变化规律不十分明显。大气中 DMS 的浓度

是由海洋 DMS 的排放通量、大气中氧化性物质(如 OH、NO₃ 自由基)浓度、大气边界层高度、大气气团性质等因素决定^[19]。清洁的海洋大气中 DMS 日变化规律一般是白天低,晚上高,这是因为 OH 自由基浓度白天高,晚上低^[20]。但在污染的海洋的大气中 NO₃ 的夜间浓度不可忽略,因此有可能大气 DMS

日变化不明显,甚至白天浓度高,夜间浓度低, Kouvarakis G. 等在东地中海监测到的结果就是如此^[18]。采样期间白天 DMS 浓度低值出现在中午,与光化学过程有关。19:00 左右 DMS 浓度的低值可能有 2 方面原因:①一般说来,海水中 DMS 的日变化规律是白天高、晚上低,在相似气象条件下晚上 DMS 排放通量降低;②与夜间 NO_3 自由基有关。 NO_3 主要来源于 $\text{NO}_2 + \text{O}_3 \rightarrow \text{NO}_3 + \text{O}_2$, 由 NO_x 的日

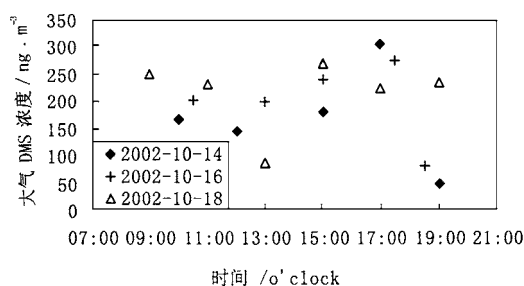


图 4 青岛近岸大气中 DMS 的日变化

Fig. 4 Diurnal variation of atmospheric DMS in Qingdao

变化情况推断(见图 5),夜间的 NO_x 浓度并不低,10 月 14 日夜间的 NO_x 还非常高,这为 NO_3 自由基的生成提供条件。其中,14 日晚上 18:00 ~ 20:00 低值,可能还有以下 2 方面原因:①14 日一直是刮南风,即风从海洋吹向陆地,但在 19:00 左右,风向由南转为北,风由陆地上来,则稀释了大气中 DMS 的浓度;②14 日 19:00 左右开始下雨,雨水冲刷也可能造成大气 DMS 浓度降低。

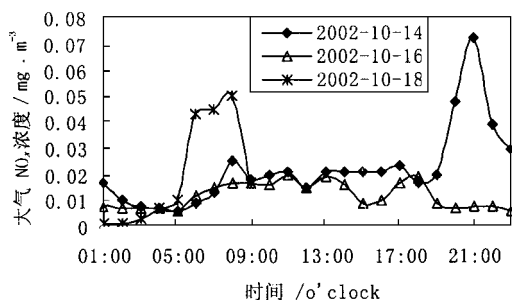


图 5 青岛近岸大气中 NO_x 的日变化

Fig. 5 Diurnal variation of NO_x in Qingdao

4 结论

(1) 青岛近岸海域海水 DMS 季节变化明显,夏季高,春、秋季低。

(2) 在受人为影响大的近岸海域,营养盐和海水 DMS 浓度水平平均较高,这与浮游植物的种类、数量以及生长状况密切相关。

(3) DMS 海气排放通量在海况变化不大的情况下,与海水 DMS 浓度的变化规律一致。但在风速较大($>3.6 \text{ m/s}$)时,传输速率常数成为通量增大的

主要因素。

(4) 海洋大气中 DMS 浓度夏季略高于秋季,日变化规律不明显,这与青岛沿海大气氧化性和天气状况有关。

(5) 在沿海地区人为 SO_2 排放逐渐得到控制,输入海洋的陆源营养物却有所增加的形势下,重新审视海洋硫排放规律为研究沿海地区硫循环和酸沉降提供科学依据。

致谢:衷心感谢青岛市环保局王珉,环境监测站谢依民、刘峰、崔勇和胡运城等同志在采样过程中提供的帮助。

参考文献:

- [1] Berresheim H, Eisele F L. Sulfur chemistry in the Antarctic tropospheric environment: an overview of project SCATE[J]. J. Geophys. Res., 1998, **103**(D1): 1619 ~ 1627.
- [2] 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.
- [3] 胡敏, 马奇菊, 朱彤. 海洋排放二甲基硫通量的研究进展[J]. 海洋环境科学, 2002, **21**(3): 70 ~ 75.
- [4] Kettle A J, Andreae M O. Flux of dimethylsulfide from the oceans: A comparison of updated data and flux models[J]. J. Geophys. Res., 2000, **105**(D22): 26793 ~ 26808.
- [5] Peter Liss. Take the Shuttle from Marine Algae to Atmospheric Chemistry[J]. Science, 1999, **285**: 1217 ~ 1218.
- [6] 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.
- [7] Yang G P. Spatial distributions of dimethylsulfide in the South China Sea[J]. Deep Sea Research I, 2000, **47**: 177 ~ 192.
- [8] 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.
- [9] 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.
- [10] 杜晓明, 刘厚田, 柳君安, 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.
- [11] 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.
- [12] 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.
- [13] Brian M D, Andrew G A. A method for sampling dimethylsulfide in polluted and remote marine atmospheres[J]. Atmospheric Environment, 1994, **28**(10): 1721 ~ 1729.
- [14] Liss P S, Slater P G. Flux of gases across the air-sea interface[J]. Nature, 1974, **247**: 181 ~ 184.
- [15] Liss P S, Merlivat L. The ocean as a source of atmospheric sulphur compounds. The Role of Air-Sea Exchange in Geochemical Cycling[J]. Dordrecht: D Reidel, 1986, 113 ~ 127.
- [16] Saltzman E S, King D B, Holmen K, et al. Experimental determination of the diffusion coefficient of dimethylsulfide in water[J]. J. Geophys. Res., 1993, **98**(C9): 16481 ~ 16486.
- [17] Tarrasón L, Turner S, Floisand I. Estimation of seasonal dimethyl sulphide fluxes over the North Atlantic Ocean and their contribution to European pollution levels[J]. J. Geophys. Res., 1995, **100**(D6): 11623 ~ 11639.
- [18] Kouvarakis G, Mihalopoulos N. Seasonal variation of dimethylsulfide in the gas phase and of methanesulfonate and non-sea-salt sulfate in the aerosols phase in the Eastern Mediterranean atmosphere[J]. Atmospheric Environment, 2002, **36**: 929 ~ 938.
- [19] Sciare J, Baboukas E, Kanakidou M. Spatial and temporal variability of atmospheric sulfur containing gases and particles during the Albatross campaign[J]. J. Geophys. Res., 2000, **105**(D11): 14433 ~ 14448.
- [20] Ayers G P, Gillett R W. DMS and its oxidation products in the remote marine atmosphere: implications for climate and atmospheric chemistry[J]. Journal of Sea Research, 2000, **43**: 275 ~ 286.