

陆源营养盐输入对青岛近岸海域 DMS 生物生产的影响

刘玲莉¹, 胡敏¹, 马奇菊¹, 任久长¹, 刘峰²

(1. 北京大学环境学院环境模拟与污染控制国家重点联合实验室, 北京 100871; 2. 青岛市环境监测站, 青岛 266003)

摘要:近海海域是全球 DMS 的重要排放源, 同时近海海域, 尤其是城市近岸海域是生态环境受人为干扰最为严重的区域。为了解人为活动对 DMS 生物生产的干扰, 以青岛近岸海域为研究区域, 在 2001 ~ 2002 年进行了不同季节的采样。发现该区域 DMS 存在季节变化, 在生物量高的夏季, 水体的 DMS 浓度也最高; 高营养盐区域 DMS/Chl a (单位叶绿素的 DMS 产量) 低; 低透明度区域 DMS/Chl a 也较低, 且在长日照的夏季, 透明度与 DMS/Chl a 有显著相关关系。

关键词:二甲基硫; 陆源污染排放; 营养盐; 叶绿素 a; 生物量; 透明度

中图分类号: X145 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2004)02-0056-05

Influence of Terrestrial Nutrient Input on Biogenic Production of Dimethylsulfide in Qingdao Coastal Water

LIU Ling-li¹, HU Min¹, MA Qi-ju², REN Jiu-chang¹, LIU Feng²

(1. State Key Joint Laboratory of Environmental Simulation and Pollution Control, College of Environmental Sciences, Peking University, Beijing 100871, China; 2. Environmental Monitoring Station of Qingdao, Qingdao 266003)

Abstract: Nearshore water is one of the most important emission area of dimethylsulfide (DMS), at the same time, nearshore water is highly disturbed by human activities. The objectives of this study were to investigate the DMS concentration of coastal water and try to analyze the factors governing its distribution. Four situ investigations were made in the coastal water of Qingdao, which is located at west coast of Yellow Sea. DMS concentrations of surface water showed a clear seasonal variation with peak values during the summer. Spatial and temporal distributions of DMS in three studied areas (havey polluted area, light polluted area, and clean area) were irregular, but when the concentrations of DMS were moralized to chlorophyll a as a measure of phytoplankton biomass, there was significant difference of DMS/Chl a among the three areas, with the nutrient concentration improved, the DMS/Chl a decreased. And there was the positive relation between transparency and DMS/Chl a, especially in summer.

Key words: DMS; pollution emission from land; nutrient; Chl a; biomass; transparency

以往的关于二甲基硫(dimethylsulfide, DMS)的研究中, 关注较多的是 DMS 排放对太阳辐射平衡、气候变化和区域酸雨的影响^[1], 而较少关注人类活动对海水中 DMS 生物生产的影响。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%, 对全球海洋初级生产力的贡献高达 25 %^[2], 研究表明近海海域是全球 DMS 排放的重要区域^[3]。近海海域与陆地、大气和开阔海域有着复杂的相互作用, 尤其是城市近岸海域是生态环境受人为干扰最为严重的区域。人为活动导致最近 50 年从陆地输入到近海海域的自然物质和人工合成物质增加了 1.5 到 2 倍^[2]。较高的陆源营养盐的输入导致海域营养化, 使得近海海域成为全球赤潮爆发最重要区域。

国家海洋局发布的《2002 年国家海洋环境质量公报》显示我国的长江口、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。本研究的目的是弄清陆源污染物输入对近岸海域 DMS 生物生产的影响。

1 研究对象

选取青岛近岸海域为研究对象, 对海洋环境污染与 DMS 的生物生产的关系进行初步探讨。

青岛位于中国经济高速发展东部沿海城市带, 其近岸海域生态系统处于急剧变化状态中, 接纳的陆源性污染物和营养盐数量迅速增加。位于青岛西岸的胶州湾近 40 年来无机氮和磷酸盐分别增加了 3.8 和 1.4 倍^[4]。胶州湾内河流入海口附近海域主要为超四类海水水质, 按国家海水水质标准划分, 属于重度污染海域。胶州湾中心偏北区域无机氮浓度偏高为四类海水水质, 其它海域达到或好于三类海

收稿日期: 2003-03-13; 修订日期: 2003-07-07

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

作者简介: 刘玲莉(1976-), 女, 硕士生, 主要研究方向为环境生态学。

水水质标准,属于中度或轻度污染海域。而胶州湾外的奥运帆船赛场水质整体状况良好,达到或好于二类海水水质标准,属于较清洁海域。

2008 年青岛近海作为奥运会帆船比赛的赛场,青岛市政府从 2001 年初开始强化近岸海域,尤其是奥运赛场和附近海域的污染治理。选择奥运赛场和胶州湾为本研究区域。希望通过长期监测,了解在一个环境逐渐好转的海域中 DMS 排放的变化。采样区域位于北纬 $36^{\circ}01' \sim 36^{\circ}12'$;东经 $120^{\circ}14' \sim 120^{\circ}20'$ 内。为了比较不同污染程度水体 DMS 排放的差异,按水质状况分区域布设采样点。河口区域在楼山河、海泊河和李村河沿河道方向各设置 3 个样点,分别为 H1、H2、H3、S1、S2、S3、L1、L2、L3;胶州湾中部从北至南设置 3 个样点 J1、J2、J3;奥运帆船赛场自东向西设置 8 个样点,为 O1、O2、O3、O4、O5、O6、O7、O8。采样点设置见图 1。分别在 2001 年 8 月、10 月,2002 年 5 月、10 月间在青岛近海进行了 4 次采样。

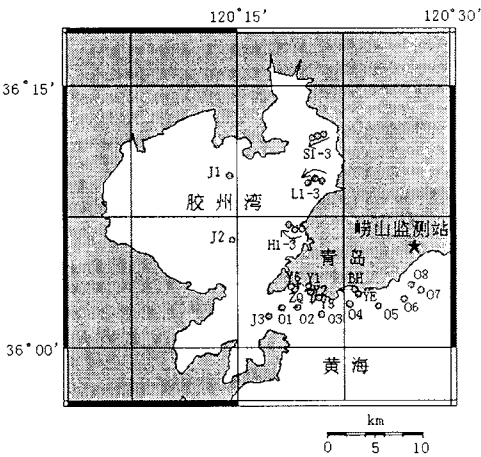


图 1 青岛近岸海域采样点分布

Fig.1 Investigation station in Qingdao coastal water

2 采样及分析方法

(1) DMS 的采样及分析 采集表层海水,海水尽量充满容器(顶空)。样品用高纯氮气将 DMS 鼓出,通过冷却预浓缩、加热解析,用气相色谱仪(GC-8A)火焰光度检测器(FPD)检测^[5]。

(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^[6]。

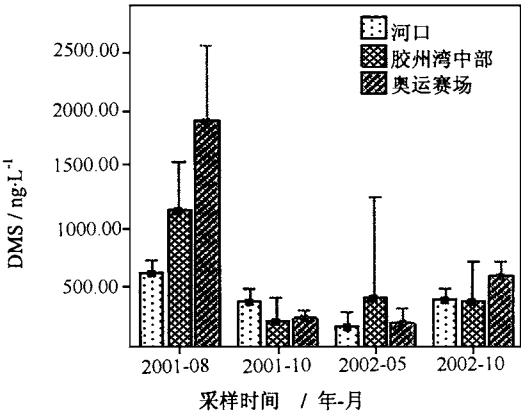
(3) 叶绿素、营养盐(无机氮、硝酸盐、氨氮、磷酸盐)、盐度、透明度等项目 按国家海洋局 1992 年

编写的《海洋调查规范》中的分析方法测定。

3 结果分析

3.1 DMS

图 2 为 2001-08、2001-10、2002-05、2002-10 的 4 次采样中各区域 DMS 平均浓度的柱状图。从图中可以看出各采样区域的 DMS 平均值夏季(2001-08)均为最高,春季、秋季较低。以所有采样点平均值作为青岛近岸海域 DMS 的平均浓度,比较 DMS 浓度的季节变化,结果表明青岛近岸海域 DMS 平均浓度存在季节性差异:夏季(2001-08 月) DMS 平均浓度显著高于春季(2002-05 月)和秋季(2001-10 月、2002-10 月),呈极显著性差异($p=0.001$),见表 1。各季节 DMS 浓度最大值分别出现在河口、胶州湾中部或奥运赛场,没有明显的规律性。



误差线表示均值的 95 % 的置信区间

图 2 各采样区域 DMS 平均浓度

Fig.2 Average concentration of DMS in studied areas

表 1 青岛近岸海域 DMS 浓度的季节变化/ $\text{ng} \cdot \text{L}^{-1}$

Table 1 Seasonal variation of DMS concentration in Qingdao coastal water/ $\text{ng} \cdot \text{L}^{-1}$

季节	采样时间 / 年-月	最小值	最大值	平均值	N	标准差
春季	2002-05	69.3	806.5	228.3	20	195.3
夏季	2001-08	464.3	3028.2	1218.6	20	767.4
秋季	2001-10	128.1	697.4	314.1	18	131.3
	2002-10	270.3	824.8	483.4	19	159.8

3.2 叶绿素和营养盐

图 3 ~ 图 6 为 2001-08、2001-10、2002-05、2002-10 各区域叶绿素、无机氮、磷酸盐和活性硅酸盐的平均浓度柱状图。从图中可以看出 4 次采样中,河口区域叶绿素、无机氮、磷酸盐和活性硅酸盐均为最高,其次是胶州湾中部,而奥运赛场各项指标的浓度最低。(无 2002-05 胶州湾中部叶绿素浓度数据)。比

较各指标平均浓度,从图可见夏季各采样区域叶绿素浓度最高,各种营养盐浓度处于较低水平,尤其无机氮浓度最低.这是由于夏季大量浮游植物的繁殖吸收大量的营养盐,而春秋两季因浮游植物生物量低,因而对水体中营养盐的吸收也较少^[4].

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^[7].表 2 为各采样区域不同采样时间的 N、P 和 Si 的摩尔比.从表中可看出,青岛近岸各采样点 N/P 远高于 16,大部分区域 Si/N 低于 1,而 Si/P 波动较大.可见青岛近海 Si 和 P 均可能成为浮游植物生长的限制因子.而 2001 年 10 月, N/P 和 Si/P 出现异常高值,磷酸盐是浮游植物生长的主要限制因子,这可能造成 2001 年 10 月浮游植物生物量(以 Chla 值估计)较低的原因.

表 2 各采样区不同采样时间的 N、P、Si 摩尔比

Table 2 The molar ratio of N、P and Si of study areas in different sample time

采样日期/年-月	海域	N/ P	Si/ N	Si/ P
2001-08	河口	57.364	0.192	11.033
	胶州湾中部	19.855	1.245	24.726
	奥运赛场			
2001-10	河口	645.536	0.210	135.591
	胶州湾中部	860.250	0.181	155.554
	奥运赛场	205.187	0.199	40.780
2002-05	河口	49.084	0.263	12.902
	胶州湾中部	56.552	1.268	71.710
	奥运赛场	34.510	1.283	44.286
2002-10	河口	45.633	0.242	11.050
	胶州湾中部	54.951	0.202	11.094
	奥运赛场	19.598	0.605	11.858

4 讨论

4.1 复杂生物生产过程使得 DMS 浓度的时间分布呈现较大的变化

从表 1 可见青岛近岸海域 DMS 浓度存在着明显的季节分布.高温、长日照、高生物量等因素的共同作用,使得 DMS 的峰值出现在夏季.而秋季略高于春季,但是秋季 2 次采样(2001-10 和 2002-10)的浓度也有一定差异.DMS 浓度的时间分布的这种不稳定性在很多海域的调查中都存在.例如 Moret 在威尼斯的近海的研究中 1996 年 8 月调查海域的 DMS 浓度约为 217 ng•L⁻¹,而次年 8 月该区域浓度约为 341 ng•L⁻¹^[5].这种时间分布的差异源于 DMS 生物生产过程的复杂性.DMS 生产和消耗的一系列复杂反应是在大气、海洋和浮游植物群落共同影响下完成的.很多环境因子的变化如温度、营养盐、藻类等的变化都可能直接或者间接影响海水的 DMS

浓度^[6].因此同一海域环境不同季节 DMS 的浓度有很大波动,不同年份的同一季节也不尽相同,在野外条件下很难判断是那些因素对该时段内 DMS 生产过程起到主要的控制作用.

4.2 陆源营养盐的输入导致海域生物量增加,进而可能使得 DMS 排放增加

表 3 是青岛近岸与世界其他温带近海海域 DMS 浓度比较.表 3 中所列出的其他研究区域均是位于发达国家周边海域.青岛近岸的 DMS 平均浓度高于其他区域.在图 3~6 可以看出营养盐浓度高的区域,Chl a 平均值也较高.以 Chl a 浓度表示生物量,近海海域的富营养化使得胶州湾及其周边海域浮游植物生物量的大量增加.分析显示 Chl a 与 DMS 之间没有显著性相关关系,但比较不同时期各区域叶绿素平均值,发现在胶州湾和奥运赛场叶绿素浓度最高的季节(2001-08),DMS 浓度也最高.R. L. Iverson 等人在 1986 年 9 月对美国东海岸的 Potomac 等几个河口湾的研究中发现,除了藻种组成外,生物量也是影响 DMS 排放量的重要因素^[10].根据笔者在青岛近岸的浮游植物分类计数的结果来看,青岛近岸浮游植物种群中硅藻占绝对优势,如骨条藻、圆筛藻等,这些都是 DMS 的低产藻种.但是 DMS 低产藻种生物量的大量增长,仍可能导致海水中 DMS 浓度的增加.图 3~图 6 中误差线表示均值的 95 %的置信区间.

表 3 青岛近岸与世界其他温带近海海域 DMS 浓度比较^[11,12]/ ng•L⁻¹

Table 3 The difference of DMS concentration of coastal water in Qingdao and in other temperate zones/ ng•L⁻¹

海域	采样季节	浓度范围 / ng•L ⁻¹	平均浓度 / ng•L ⁻¹	研究者
青岛近岸	春季(5月)	69.3 ~ 806.5	224.5	本研究
	夏季(8月)	464.3 ~ 3028.2	1169.4	
	秋季(10月)	128.1 ~ 697.4	331.1	
英国近海	冬季		7.75	Suzanne M. Turner etc
	夏季	27 ~ 2300	426.3	
新西兰近海	夏季	25 ~ 800		C. F. Walker
Ligurian(意大利)近岸海域		285.2 ~ 1000.4		Boniforti

4.3 DMS/ Chl a 与营养盐的关系

图 7 为各采样时间不同区域的单位叶绿素 DMS 产量.图中误差线表示均值的 95 %的置信区间.由图 3~6 可知,各采样区域叶绿素、无机氮、磷酸盐和活性硅酸盐浓度平均值均为:河口区域 > 胶州湾中部 > 奥运赛场.而图 7 中单位叶绿素的 DMS

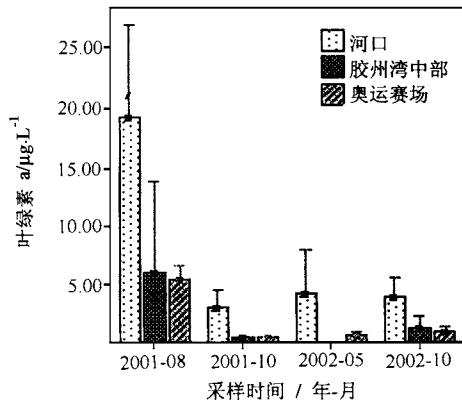


图 3 各采样区域叶绿素 a 平均浓度

Fig.3 Average concentration of Chl a in study areas

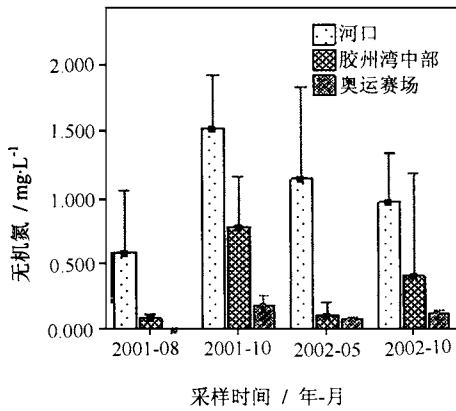


图 4 各采样区域无机氮平均浓度

Fig.4 Average concentration of inorganic nitrogen in study areas

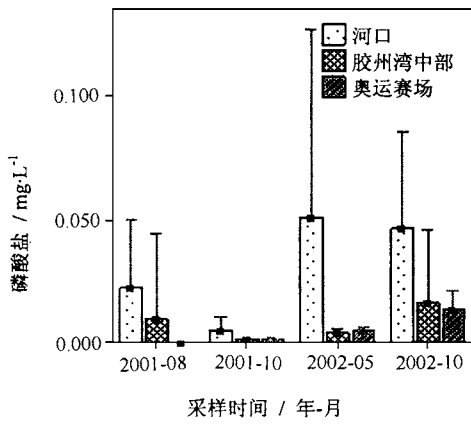


图 5 各采样区域磷酸盐平均浓度

Fig.5 Average concentration of phosphate in study areas

产量的平均值依次为:河口区域 < 胶州湾中部 < 奥运赛场。

而蒋林等在对 *Amp. hoefleri* 的培养实验中发现过高或过低氮浓度都可能抑制浮游植物的 DMS 生产^[8]。Douglas 等在研究藻细胞内蛋氨酸转化为

DMS 的过程中,发现蛋氨酸与不含氮的中间产物 MTOB 的转化是一个可逆的氨基转移过程。低氮环境能促进蛋氨酸向 MTOB 转化,从而促进 DMS 合成^[13]。

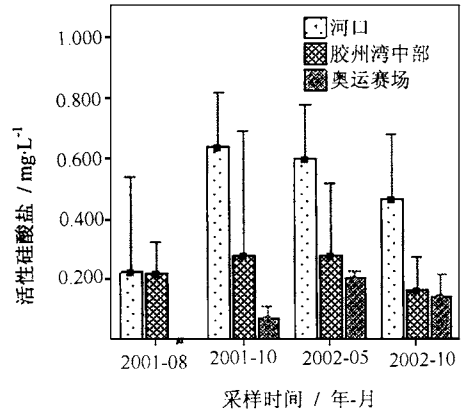


图 6 各采样区域活性硅酸盐平均浓度

Fig.6 Average concentration of active silicate in study areas

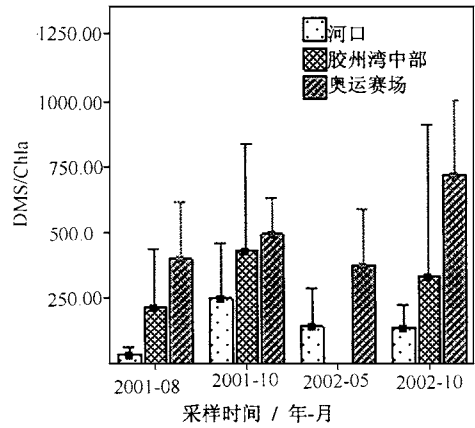


图 7 各采样区域 DMS/Chl a 平均值

Fig.7 Average value of DMS/Chl a in study areas

奥运赛场单位叶绿素 DMS 产量较高的原因可能是由于该区域营养盐的浓度满足浮游植物生长需求的同时,没有抑止浮游植物 DMS 的合成过程.而随着营养盐浓度的增加,胶州湾中部和河口区域 DMS 的生产受到不同程度的抑制。

4.4 胶州湾对青岛近海 DMS 生物生产的意义

青岛市区大部分生活污水和工业废水经海泊河、楼山河及李村河排入胶州湾内,河口区域严重富营养化导致浮游植物大量繁殖.生物量的增加将可能引起 DMS 排放量增加,但是过高浓度的无机氮又抑止了单位叶绿素的 DMS 产量.这一增一减之间的平衡可能最终决定该区域内 DMS 排放总量的变化.而从另一方面来说,胶州湾作为半封闭中型海

湾,环境相对稳定,污染扩散比外海缓慢,胶州湾的底泥和水体成为一个接纳储存陆源营养物的库.同时通过相对较慢的水体交换,胶州湾又为外海提供营养盐.这种营养盐的缓释作用使得胶州湾临近的海域如奥运赛场,在获得生物量增加需要的营养盐的同时,无机氮浓度不至达到抑止 DMS 生物生产的水平.因此这一过程最终可能导致湾外较大面积海域 DMS 的排放量增加.

4.5 污染对海域透明度和浮游植物 DMS 排放的影响

在严重污染海域浮游植物生物量过大或者悬浮物含量很高,使得水体透明度降低,以 2001-08 胶州湾为例,污染较为严重的河口区域平均透明度为 130cm,而较清洁的奥运赛场的平均透明度为 350cm.对 4 次采样数据进行分析,发现在透明度较低的区域,DMS/Chl a 也较低.且夏季透明度与 DMS/Chl a 的相关性最明显.DMS/Chl a 随透明度的增加而呈指数增长(见图 8).这可能与浮游植物的光合作用有关.Simó 等人发现 DMSP 在海洋浮游植物体内的合成过程主要是在白天进行.光强和日照长度都能影响藻细胞 DMSP 含量.在长日照(18h 日长)条件下,DMSP 浓度随着光强的提高而增加.此外透明度还可能影响 DMS 的光化学氧化过程.透明度增加使得光强增加,促进 DMS 光化学氧化过程^[14,15].

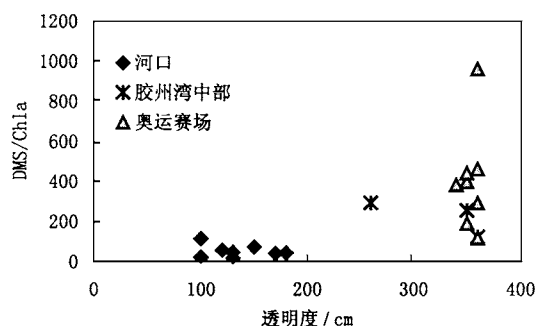


图 8 DMS/Chl a 与透明度的关系

Fig.8 DMS/Chl a vs transparency

5 结论

在青岛近海,污染物进入海域中,导致海水的物理化学特征等发生一系列的变化.这些物理化学特性的变化将影响与 DMS 生产相关的生物过程,如富营养化使得浮游植物生物量增加.而陆源 N, P 输入改变海域营养盐结构, Si 对浮游植物生长的限制

作用越来越明显^[7].从而影响海域中浮游植物的种群结构.生物量和物种的变化进一步影响 DMS 的生产.污染导致海域透明度下降,又影响了浮游植物 DMSP 的合成和的光化学氧化.可见人为污染对海域中 DMS 生物生产的影响是复杂的.

致谢:衷心感谢青岛市环境保护局王珉,环境监测站谢依民、崔勇、胡运城等同志在采样过程中提供的帮助.

参考文献:

- [1] Simó R, *et al.* Role of vertical mixing in controlling the oceanic production of dimethylsulphide [J]. *Nature*, 1999, **402**: 396 ~ 399.
- [2] Christophe Rabouille, *et al.* 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] Andreae M O, Hans Raemdonck. Dimethyl Sulfide in the Surface Ocean and the Marine Atmosphere: A Global View [J]. *Science*, 1983, **221**: 744 ~ 747.
- [4] 沈志良. 胶州湾营养盐结构的长期变化及其对生态环境的影响 [J]. *海洋与湖沼*, 2002, **33**(3): 322 ~ 331.
- [5] Ivo Moret, Andrea Gambaro, *et al.* The seasonal variations of dimethyl sulphide and carbon disulphide in surface water of the Venice Lagoon [J]. *Marine Chemistry*, 2000, **71**: 283 ~ 295.
- [6] Rafel Simó. Production of atmospheric sulfur by oceanic plankton: biogeochemical, ecological and evolutionary links [J]. *Trend in Ecology & Evolution*, 2003, **16**: 287 ~ 294.
- [7] 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.
- [8] 蒋林. 海洋二甲基硫的生物生产研究 [D]. 北京: 北京大学, 1997.
- [9] Justic D, Rabalais N N, Turner R E. Stoichiometric nutrient balance and origin of coastal eutrophication [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 1995, **30**(1): 41 ~ 46.
- [10] Iverson R L, Andreae M O, *et al.* Production of dimethylsulfonium propionate and dimethylsulphide by phytoplankton in estuarine and coastal water [J]. *Limnol. Oceanogr.*, 1989, **34**: 53 ~ 67.
- [11] Sally Jo Palmer Locarnini, Turner S M, Liss P S. The distribution of dimethylsulfide, DMS, and dimethylsulfoniopropionate, DMSP, in waters of the Western Coast of Ireland [J]. *Continental Shelf Research*, 1998, **18**: 1455 ~ 1473.
- [12] Walker C F, Harvey M J, Bury S J, Chang F H. Biological and physical controls on dissolved dimethylsulfide over the north-eastern continental shelf on New Zealand [J]. *Journal of Sea Research*, 2000, **43**: 253 ~ 264.
- [13] Gage D A, *et al.* A new route for synthesis of dimethylsulphonio propionate in marine algae [J]. *Nature*, 1997, **387**: 891 ~ 894.
- [14] Gabric, Albert, Gregg, Watson, *et al.* Modeling the biogeochemical cycle of dimethylsulfide in the upper ocean: a review [J]. *Chemosphere Global Change Science*, 2001, **3**: 377 ~ 392.
- [15] 李和阳等. 海洋二甲基硫的研究进展 [J]. *厦门大学学报(自然科学版)*, 2001, **40**(3): 715 ~ 725.