

影响海水中 DMS 浓度和通量的若干化学过程研究

THE STUDY ON SEVERAL CHEMICAL PROCESSES AFFECTING THE CONCENTRATION AND FLUX OF DMS IN SEAWATER

杨桂朋 张正斌

(青岛海洋大学 266003)

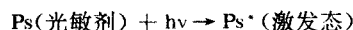
海水中的有机硫化物主要包括甲硫醇、二甲基硫(即 DMS)^[14]、二甲亚砷(即 DMSO)^[12]、二甲基二硫、二硫化碳^[15]、二苯并噻吩、苯并噻唑、苯并萘并噻吩^[28]等等,在这些众多的有机硫化物中,DMS 又是研究最多的一种生源有机硫化物。为研究 DMS 在大气中的化学反应、转化以及对全球硫循环和气候的影响,需要计算 DMS 的海-空通量。由于到目前为止,对海-空界面的分子扩散过程和湍流扩散过程还不十分清楚,没有非常满意的物理或数学模式来估计 DMS 的海-空通量值,现在一般仍采用的是滞留膜模型即气体交换模式来计算其通量值^[7,13,16]。在这一模型中,需要知道 DMS 的海-空浓度梯度及其交换系数才能最终求算其通量值。由于 DMS 在释放到大气中后会经受快速稀释且受到光化学氧化,其在大气中的浓度比与海水平衡时的浓度要低几个数量级,在通量计算时可被忽略不计^[13]。这样控制 DMS 海-空通量的要素只有两个。一个是 DMS 在表层海水中的浓度,另一个是交换系数 K 。其中 K 是风速和 Schmidt 数($Sc = \mu/D$, μ 为海水的动力粘度, D 为 DMS 的分子扩散系数)的函数。 K 值虽随环境条件而变化,但一般不会超过一个数量级^[10]。因此,DMS 在表层海水中的浓度成为控制其海-空通量的最关键性因素。要想计算 DMS 的海-空通量值,严格来说,应测定其在海水微表层中的浓度。一般认为,海水微表层会对金属离子和有机物产生富集作用^[8,18]。Nguyen 等人^[19]认为,DMS 在海水微表层中的浓度比在次表层中高出 3~4 倍。但也有的文献^[21]认为微表层不会对 DMS 产生富集作用,这可能与采样方法不同有关。不管怎样,在计算海-空通量时,以 DMS 在微表层中的浓度代替人们普遍使用的在表层海水中的浓度可减少人为误差。

影响海水中 DMS 浓度大小的因素很多。DMS 除与初级生产力直接相关外,还与生物过程(如细菌的氧化)、化学过程(如光化学氧化、化学氧化、络合作用、液-固界面吸附等)、物理过程(如海流等)有密切的关系。迄今,人们对 DMS 的产生机制和速率以及与环境条件、生

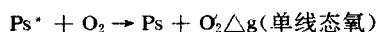
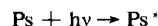
物生态过程的关系已有了较深入和全面的了解^[3~5,9],但对制约 DMS 浓度的化学过程却研究得很少。初步的研究已经表明,海水中的若干化学过程,特别是光化学氧化过程会对 DMS 的浓度产生重大影响^[11]。因此,搞清影响 DMS 含量与分布、通量与循环的化学过程已成为 DMS 生物地球化学研究的关键内容之一。

1 光化学氧化过程

DMS 属于硫醚类有机物,它是一种低沸点的无色液体,可显著吸收 260nm 以下的紫外光(最大吸收峰一般出现在 190, 200, 215nm)。因此,在紫外光照射下,DMS 可发生直接的光氧化。尽管 DMS 不吸收可见光,但在天然光敏剂如腐殖酸、葱醌等作用下,也容易发生光化学氧化。其氧化机制主要有两种。第一种为:



第二种为:



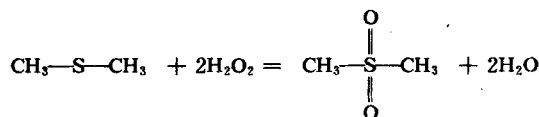
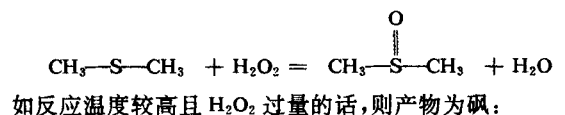
当 DMS 含量较低时,光氧化反应将按第二种方式进行。其进行光氧化反应的一级速率常数为 $2.4 \times 10^{-5} s^{-1}$ ^[11]。从 2mol DMS 可被 1mol O_2 氧化说明,DMSO 是 DMS 的光氧化产物。在近岸海水中 DMSO 的含量可达 10~20nmol/L^[6],大大超过 DMS 的含量。高浓度的 DMSO 除部分来自于生物体的释放外,还与 DMS 的高氧化速率有直接关系。DMSO 发生氧化的速率最多为 DMS 的 1/500^[11]。在一定条件下,DMSO 可被氧化成二甲砷,二甲砷又可进一步氧化成 SO_3^{2-} ,最终生成的 SO_3^{2-} 会被海洋植物吸收,通过一系列生化还原作用又生成了有机硫,构成了 DMS 在海水中的生物地球化学循环。在这一循环中,光化学氧化过程起了重要作用。

收稿日期:1995 年 3 月 30 日

根据 DMS 进行光氧化反应的一级速率常数以及在表层海水中 DMS 的平均浓度 $70\text{ng}(\text{s})/\text{L}^{[11]}$, 可以推算出在表层海水中(上 1m 层)DMS 被光氧化破坏的速率为 $1.7\text{ng}(\text{S})/\text{s m}^2$ 。就全球范围来说, 海洋中每年被光氧化破坏的 DMS 可达 $6 \times 10^{12} \sim 11 \times 10^{12}\text{g}(\text{S})$, 约占其海-空通量($17 \times 10^{12} \sim 30 \times 10^{12}\text{g}(\text{S})/\text{a}$)的 30% 左右。

2 其他化学氧化过程

DMS 分子中含有电负性较小的 S 原子, 在强氧化剂作用下, 可被氧化成亚砷或砷。在海水中能与 DMS 起作用的氧化剂主要是 H_2O_2 。已经表明, 海水中存有相当量的 H_2O_2 ($1.5 \times 10^{-8} \sim 2.0 \times 10^{-7}\text{mol/L}^{[13]}$), 这些 H_2O_2 是通过光化学或光生物过程产生的, 其在海水中呈明显的周日变化, 最高浓度出现在中午过后^[17]。 H_2O_2 与 DMS 进行反应的化学方程式为:



H_2O_2 与 DMS 进行反应的速率受介质、pH、温度的影响较大。如在 NaCl 溶液中比在海水中快 4 倍; 在酸性条件下比在中性或弱碱性(如海水)条件下快 3~5 倍; 温度每升高 10°C , 反应速率约增长 1 倍^[2]。一般认为, H_2O_2 与 DMS 进行氧化反应的二级速率常数为 $0.25\text{L/mol s}^{[22]}$, 若只考虑 DMS 被 H_2O_2 氧化的过程, 则 DMS 在表层海水中的逗留时间约为 230d。

能与海水中 DMS 起作用的氧化剂可能还有金属离子(如 Fe^{3+}), 但迄今所作的研究工作尚相当少, 它有待于人们进一步去探讨。

3 液-固吸附过程与络合过程

DMS 虽然主要存在于真光层中, 但在真光层以下的深层海水中仍然含有一定量的 DMS。这些 DMS 除来自于表层海水的涡流扩散外, 还可能来自于颗粒物的吸附沉降。

已经表明, DMS 可被吸附在大量的固体表面上, 其中包括活性碳、粘土矿物等^[20]。最近的研究也表明, 高岭石、纤维素等可显著地吸附 DMS。腐殖酸也对 DMS 显示出了同样的吸附性能。其吸附量为 $0.1\mu\text{g}(\text{S})/\text{g}$ 。若以此吸附量为最高上限, 海水中的悬浮物向下输送的速率

为 $100\text{mg}(\text{C})/\text{m}^2\text{d}^{[22]}$, 每年随悬浮物进入深层水中的 DMS 约为 $1 \times 10^9\text{g}(\text{S})$ 。

DMS 除可和 Hg^{2+} 形成较稳定的络合物外, 和其他金属离子如 Cu^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} 等形成的络合物较弱, 不会对海水中 DMS 的浓度产生重大影响。但实验室的研究已经证明, 这些离子可参与 DMS 被 O_2 氧化的过程。如 Cu^{2+} 的存在可使 DMS 被 O_2 氧化的速率增大 10 倍。 Cu^{2+} 参与的反应机理目前还不清楚。

到目前为止, 人们对于影响 DMS 含量和通量的若干化学过程只有初步的了解。但初步的研究已经揭示, 这些过程, 特别是光化学氧化过程, 对 DMS 的浓度和海-空通量会产生重大影响。海水中肯定还会存在许多潜在的对 DMS 有着直接或间接影响的化学过程, 需要我们进一步去探讨。为与国际地圈生物圈计划(IGBP)进行接轨, 我国一些海洋科学工作者已对我国海域的 DMS 进行了调查, 并对影响 DMS 分布和海-空扩散的诸多因素有了一定的了解。随着研究的不断深入, 对影响 DMS 分布的化学过程也必将会有更深刻、更全面的了解。

参考文献

- [1] 杨桂朋, 1988, 海洋科学 6: 51~55.
- [2] Adewuyi, Y. G. and G. R. Carmichael, 1986. *Environ. Sci. Technol.* 20: 1 017-1 022.
- [3] Andreae, M. O., 1990. *Mar. Chem.* 30: 1-29.
- [4] Andreae, M. O. et al., 1984. *Mar. Chem.* 14: 267-279.
- [5] Andreae, M. O., 1985. *Limnol. Oceanogr.* 30(6): 1 208-1 213.
- [6] Andreae, M. O., 1980. *Limnol. Oceanogr.* 25(6): 1 054-1 063.
- [7] Aneza, V. P. and J. H. Overton, 1990. *Chem. Eng. Comm.* 98: 199-209.
- [8] Barker, D. R. and H. Zeitlin, 1972. *J. Geophys. Res.* 77: 5 076-5 086.
- [9] Baumann, M. E. M. et al., 1994. *Mar. Chem.* 45: 129-136.
- [10] Berresheim, H., 1987. *J. Geophys. Res.* 92(D11): 13 245-13 262.
- [11] Brimblecombe, P. and D. Shooter, 1986. *Mar. Chem.* 19: 343-353.
- [12] Cheng, K. H., 1972. *J. Phycol.* 8: 399-400.
- [13] Erickson, D. J. et al., 1990. *J. Geophys. Res.* 95(D6): 7 543-7 552.
- [14] Lovelock, J. E. et al., 1972. *Nature* 237: 452-456.
- [15] Lovelock, J. E., 1974. *Nature* 248: 625-626.
- [16] Liss, P. S. and P. G. Slater, 1974. *Nature* 247: 181-184.

- [17] Moffett, J. M. and O. C. Zafiriou, 1993. *J. Geophys. Res. (Oceans)* **98**(C2): 2 307-2 313.
- [18] Nishizawa, S. , 1971. *Bull. Plankton. Soc. Jap.* 18: 42-44.
- [19] Nguyen, B. C. *et al.* , 1978. *Nature* 275: 637-639.
- [20] Tanada, S. *et al.* , 1978. *Chemical and Pharmacological Bulletin* 26: 1 527-1 532.
- [21] Turner, S. M. and Liss, P. S. , 1983. *Searex Newsletter* **6** (1):12.
- [22] Shooter, D. and P. Brimblecombe, 1989. *Deep-Sea Res.* **36** (4): 577-585.
- [23] Warner, J. S. , 1975. *Proc. Conf. on Prevention and Control of Oil Pollution*. Washington, D. C. 97-101.