

顶空气相色谱法测定海水二甲基硫 和浮游植物细胞二甲基硫丙酸的研究*

王永华 焦念志[‡]

(北京大学城市与环境学系, 北京 100871)

[‡](中国科学院海洋研究所, 青岛 266071)

提要 建立了顶空 GC/FPD 测定海水中二甲基硫 (DMS) 和浮游植物细胞中二甲基硫丙酸 (DMSP) 的方法, 并研究盐度、温度、气液相比 DMS 诸因素对 DMS 顶空灵敏度的影响。该法对 DMS 测定的相对标准偏差均小于 6%, 平均回收率为 106%, 最低检出限为 20 ng/L。细胞 DMSP 先经碱作用转化为 DMS, 在 50 °C 下作用时间不少于 6 h, 峰高与浓度的双对数线性相关系数大于 0.99。对 1994 年冬、1995 年夏采自胶州湾的实际样品分析结果表明, 本法可用于一般海洋样品的测定。

关键词 二甲基硫 二甲基硫丙酸 顶空气相色谱 海水 浮游植物细胞

硫酸盐是酸雨的主要致酸物质, 其人为来源为煤燃烧。天然来源为含硫有机质分解和海洋浮游生物产生的二甲基硫 (DMS) 向大气的扩散。据计算, 天然源约占全部硫排放的 15%。而海洋中 DMS 排放则占天然源的 50% 以上。主要的循环机制是海水中的浮游生物生产的 DMS 扩散至大气中, 被大气氢氧自由基氧化为硫酸盐和甲基磺酸盐, 形成硫酸盐气溶胶。这些气溶胶对海洋大气云凝结核的形成起重要作用。由于云的反射使地面温度降低, 从而影响气候 (Charlson et al., 1987)。因此研究 DMS 对酸雨和气候的影响就有重要意义。海洋中 DMS 的测定国外已有很多研究。Nguyen 等 (1978)、Andreae 等 (1983), Ridgeway 等 (1991) 曾采用多种方法, 但都存在着回收率不稳, 检出限较高或分析时间较长等问题, 结果均不理想。一般海水中 DMS 的平均浓度大约在 30 ng/L 以上 (Andreae et al., 1983), 而海藻细胞含量大于海水。根据上述浓度水平, 本文探讨顶空 GC/FPD 测定海水中的 DMS 和浮游植物细胞中的 DMSP 的可行性, 并对影响灵敏度一些因素进行研究, 以期建立一种简单、有效的方法。

1 材料与方 法

1.1 仪器 GC-9A 气相色谱仪 FPD 火焰光度检测器 (GC/FPD), C-R2A 数据积分仪, 均为日本岛津公司生产。

1.2 色谱条件 1.6 m × 3.2 mm 玻璃填充柱, 25% 聚乙二醇固定液, 红色硅藻土酸洗担体, 60—80 目; 柱温为 80 °C, 气化室温度 150 °C, 检测室温度 150 °C; 氮气载

* 国家自然科学基金资助项目, 49476298 号, 中国科学院院长基金资助项目。王永华, 男, 出生于 1953 年 3 月, 副教授。

收稿日期: 1995 年 3 月 2 日, 接受日期: 1995 年 8 月 31 日。

气流量为 60 ml/min, 空气 60 ml/min, 氢气 60ml/min, 量程 10, 衰减 2, 进样量顶空气体 1—3 ml。

1.3 标准样品 用甲醇作溶剂配制 DMS 标准使用液。取海水过 0.45 μ m 滤膜, 再配成 20% NaCl 海水溶液, 用氮气吹脱至无 DMS 峰, 再配制所需浓度的海水标准系列。

1.4 实际样品 于 1994 年 11 月采集胶州湾水样 27 个, 无顶空密封, 用于海水 DMS 分析。1995 年夏季采集胶州湾浮游植物样品 25 个, 用 GF/F 滤膜过滤海水 200 ml, 冷冻保存, 用于 DMSP 测定。

1.5 操作步骤 用 50 ml 玻璃注射器改制而成可变相比气液平衡器 (王永华, 1991)。头部用聚四氟乙烯膜垫衬, 再用硅橡胶垫密封。抽 20.0 ml 标准海水样品或 20.0 ml 海水加入 4 g NaCl, 吸入 10.0 ml 无 DMS 的清洁空气, 使气液相比为 0.5, 在 40 $^{\circ}$ C 恒温水浴下摇动 5 min, 达到平衡后用玻璃注射器抽 3 ml 顶空气体注入 GC, 记录峰高。

1.6 DMSP 的测定 将滤膜放入 12 ml 顶空瓶内, 加入 2.0 ml 10 mol/L 的 NaOH 溶液, 置 50 $^{\circ}$ C 恒温至少 6 h, 取 1.0 ml 气体进 GC 分析。

2 结果与讨论

2.1 海水 DMS

气液平衡方法的灵敏度与盐含量、相比温度和组分的蒸气压、溶解度有关, 但对不同的组分影响程度不同。为适应海水样品的分析, 选择最佳分析条件, 本文对上述影响因素进行定量研究。

2.1.1 盐浓度的影响 添加电解质可以降低 DMS 在水中的溶解度, 从而提高灵敏度。其影响大小与所用盐的性质和浓度有关。用蒸馏水配制 DMS, 当等体积平衡时, 检出限为 1.69 ng/ml。当加入 NaCl 使其浓度达到 20% 时, 灵敏度可以提高一个数量级。不同含量 NaCl 对顶空峰面积 (A) 灵敏度的影响见图 1a。

2.1.2 气液相比影响 当气液平衡时, 组分在气液两相间浓度之比为分配常数。当改变气液相比 (r) 时, 可以增加或减少气相浓度。虽然气液平衡瓶可用固定体积的玻璃瓶代替, 但抽气量较大时容易形成负压, 使误差增大。使用可变相比平衡器可以任意改变相比, 从而提高气相浓度。当气液相比小于 1 时, 灵敏度增加较大, 大于 1 时, 影响

渐小, 其函数关系为 $C_g = \frac{C_o}{K+r}$ (王永华, 1990)。以 $\frac{1}{K+r}$ 对 r 作图见图 1b, r 越

小灵敏度越高。为减小误差, 在满足检测限的前提下, 本文取 0.5 相比。

2.1.3 温度的影响 提高温度可以增加组分的饱和蒸气压, 降低在水中的溶解度, 从而提高灵敏度。但对不同组分, 影响程度也不同。温度对 DMS 顶空分析灵敏度的影响见图 1c。大约在沸点附近较高, 再增加温度, 由于水蒸气压增加较快, 气相体积膨胀, 误差增大。本文采用 40 $^{\circ}$ C 恒温。

2.1.4 标准曲线 用 NaCl 配制过 0.45 μ m 滤膜的 20% 海水溶液, 用移液管取 20.0 ml 加入到可变相比平衡器内, 然后加入 DMS 标准使用液, 配成不同浓度的标准系列, 进样 3 ml 顶空气体。根据 FPD 响应原理, 以峰高 (h) 对数对浓度对数作图得一直线, 线性相关系数大于 0.99。线性方程为 $\lg h = 0.9068 \lg C + 0.9691$ 。标准系列色谱

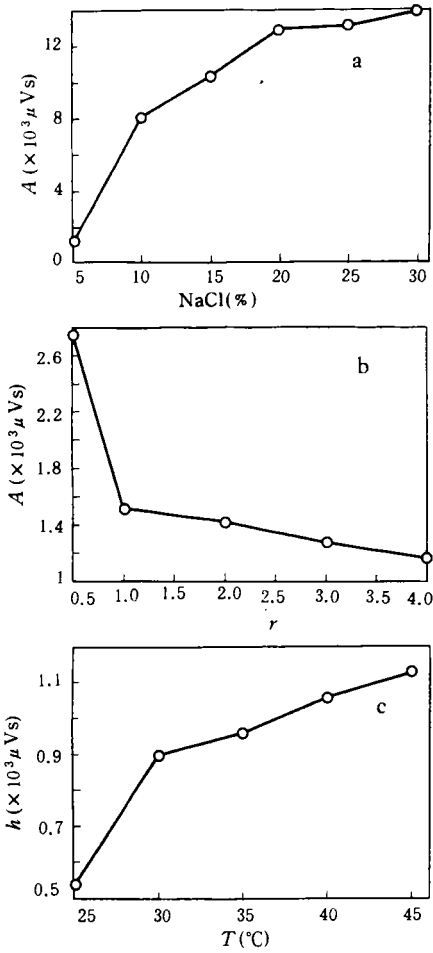


图1 NaCl 含量 (a), 气液相比 (b) 和温度 (c) 对 DMS 顶空灵敏度的影响

Fig.1 Effects of NaCl (a), gas/liquid ratio (b) and temperature (c) on DMS Headspace sensitivity for seawater samples

图见图 2。

2.1.5 方法检出限 本仪器噪音为 $60 \mu V$ 。以 2 倍噪音信号所相应的浓度定义为检出限, 则检出浓度为 20 ng/L 。海水样品的浓度范围普遍高于检出限, 说明该法可以满足海水样品的分析。

2.1.6 方法精密性与准确度 配制 3 种 ng/L 级浓度的质控管理样品, 同条件下独立分析 4 次。相对误差和相对标准偏差均小于 6%。平行取 2 个海水样品, 先测定其浓度为 196 ng/L ; 然后加入已知量的 DMS 3.38 ng , 再测定其浓度, 为 376 ng/L ; 计算回收率, 为 106%。实测胶州湾样品的浓度范围在 $20 - 500 \text{ ng/L}$ 之间。

2.1.7 样品保存问题 DMS 易随生物活动而变化。它的沸点为 $37^{\circ}C$, 易挥发易氧化, 因此一般都在现场采样测试。文献中有采用 HgCl_2 固定法 (Nguyen et al., 1978),

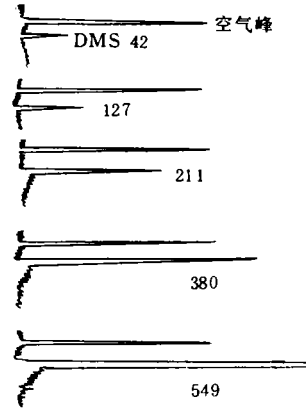


图2 海水DMS 标准系列色谱图 (单位: ng/L)

Fig.2 Chromatogram of standard DMS seawater samples

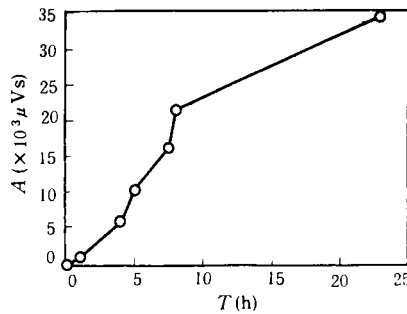


图3 DMSP 释放过程中顶空 DMS 浓度随时间的变化

Fig.3 Time series variation of DMS headspace concentration during the release course of DMSP in alkaline treated phytoplankton cell

酸化和冷藏法 (Andreae et al., 1983)。一般含硫化合物易与 $HgCl_2$ 络合。根据这一原理,取 5% $HgCl$ 溶液 1 ml 加入到 10 ml 84 ng/L 的 DMS 标样中,顶空分析色谱峰很小,说明已络合。问题是加入 6 mol/L HCl_2 以后色谱峰高基本不变,说明酸的解吸效果较差。目前还没有更好的保存方法,本文建议采用无顶空密封冷藏保存,24 h 内测定。

2.2 浮游植物细胞DMSP

2.2.1 细胞DMSP 释放时间 浮游植物细胞碱处理后在室温 30 °C 下静置, DMS 顶空浓度随时间的变化见图 3。可以看出,作用时间至少要在 6 h 以上。本研究对大量样品的测定是在 50 °C 下静置 12 h。

2.2.2 标准曲线 取 5 个顶空瓶各加入 2.0 ml 10mol/L NaOH 溶液,再加入不同量的 DMS 配成标准系列,取 1.0 ml 顶空气体进样,峰高与浓度的双对数线性关系见图 4,线性方程为 $lg h = 2.15 lg C + 0.12$,相关系数为 0.99,回归系数与理论值一致,说明结果可靠。

2.2.3 精密度 取同一海水样各 200 ml 分过 6 个膜,同条件测定相对标准偏差为 5%。置信区间 $u = 111 \pm 20$ ng/L。

2.2.4 DMSP 的测定结果 浮游植物样品中 DMSP 含量在 1 000 — 3 000 ng /L 之间。

3 结语

顶空 GC/FPD 法是测定海水 DMS 和浮游植物细胞中 DMSP 较理想的方法。测定海水 DMS 的最佳平衡温度为 40 °C,进样量为 3 ml,气液相比为 0.5,PEG-20M 色谱填充柱,柱温 80 °C,在此条件下,方法检出限为 20 ng/L,相对误差和相对标准差均小于 6%,回收率为 106%,双对数线性相关系数大于 0.99。浮游植物细胞 DMSP 先经碱作用转化为 DMS,在 50 °C 下测定海藻 DMSP 的碱作用时间至少要 6 h,作用温度为 50 °C,峰高与含量的双对数线性相关系数大于 0.99。回归系数 2.154,与理论值一致。

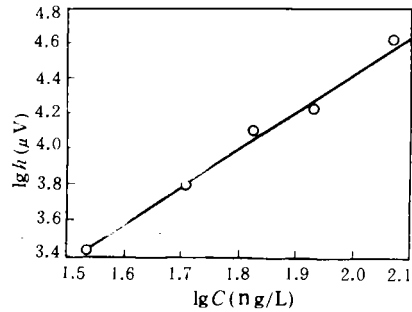


图 4 浮游植物DMSP 顶空分析标准曲线
Fig.4 The standard curve of Headspace analysis of DMSP in phytoplankton cell

参 考 文 献

王永华, 1991, 环境科学学报, 11 (1): 97 — 103.
 Andreae, M. O., et al., 1983, *Anal. Chem.* 55 (4): 611.
 Charlson, R. J., et al., 1987, *Nature*, 326: 655 — 661.
 Nguyen, B. C., et al., 1978, *Nature*, 275: 637 — 639.
 Ridgeway, J. R. G., et al., 1991, *Marine Chemistry*, 33: 321 — 334.

**DETERMINATION OF DIMETHYLSULFIDE IN SEAWATER
AND DIMETHYLSULPHONIOPROPIONATE IN
PHYTOPLANKTON CELLS BY HEADSPACE
GC/FPD METHOD**

Wang Yonghua, Jiao Nianzhi[‡]

(Department of Geography, Beijing University, Beijing 100871)

[‡](Institute of Oceanology, Chinese Academy of Sciences Qingdao 266071)

Abstract This paper presents a modified Headspace GC/FPD method for determination of dimethylsulfide (DMS) in seawater and dimethylsulphoniopropionate (DMSP) in phytoplankton cells. The effects of temperature, gas/liquid phase ratio, and salt concentration on headspace sensitivity were investigated. The optimum condition of these three factors are at 40 °C, 0.5% and 20% respectively. The method's detection limit is 20 ng/L. The relative standard deviation is less than 6%, the average recovery rate is 106%; relative error is less than 10%. The double logarithm linear correlation coefficient between peak height and DMS concentrations is better than 0.99. The completion time of DMS release from cell DMSP under alkaline condition (10 mol/L NaOH) is at least 6 hours. This procedure can be used for the measurement of DMS and DMSP in a variety of natural samples.

Key words Dimethylsulfide (DMS) Dimethylsulphoniopropionate (DMSP)
Headspace Gas chromatograph Seawater Phytoplankton cell