

黄渤海海水中丙烯酸酸的生成与降解^{*}

刘欢欢 刘春颖^① 李培峰

(中国海洋大学海洋化学理论与工程技术教育部重点实验室 青岛 266100)

摘要 本文在黄渤海海域对 β -二甲基巯基丙酸内盐(DMSP)降解产生丙烯酸和丙烯酸的降解过程做了初步研究。结果表明,海水中有明显的 DMSP 降解和丙烯酸的生成现象。在 DMSP 降解初期,DMSP 不断降解,丙烯酸则在经过 1h 后浓度开始上升,达到最大值后再次下降。起始 DMSP 浓度越高,降解得越完全,且丙烯酸最大值越大。在观测的 5h 内,丙烯酸的表现降解速率总是大于 DMSP 的表现降解速率,且两者都与初始浓度成正相关。在丙烯酸的降解过程中,黑暗条件下起始浓度越大,丙烯酸变化速率越大,而光照条件下则恰好相反。光化学反应中前 2h 表现为丙烯酸的光化学生成,而后 2h 表现为光化学降解。

关键词 丙烯酸; β -二甲基巯基丙酸内盐(DMSP); 渤海; 黄海; 降解

中图分类号 P734 doi: 10.11693/hyh20140500156

丙烯酸(acrylic acid, AA)分子式为 $C_3H_4O_2$, 是海洋中主要含硫化合物 β -二甲基巯基丙酸内盐(dimethylsulfoniopropionate, DMSP)的裂解产物之一, DMSP 的另一裂解产物是广受关注的痕量活性气体二甲基硫(DMS)。DMSP 通过裂解酶和去甲基化反应两种途径均可产生丙烯酸,并满足生物体对碳和能量的需求(Bajt *et al.*, 1997; 杨桂朋等, 2004)。在海洋中,丙烯酸具有重要的生态学意义(Kiene, 1990)。研究表明,丙烯酸在棕囊藻的生长过程中表现出抗菌性,从而影响藻类的初级生产力(Sieburth, 1961; Slezak *et al.*, 1994); DMSP 降解反应是藻类被摄食时的一种激活化学防御系统的响应,丙烯酸作为防御因子起主要作用,对浮游植物、浮游动物捕食产生影响等(Wolfe *et al.*, 1996, 1997; 王朝晖等, 2002)。本实验室对中国近海海域丙烯酸的浓度分布展开了一系列的研究工作,并取得了一定的成果(王莉莉等, 2012; 刘春颖等, 2014)。丙烯酸可以经过光化学氧化和微生物过程被消耗掉(Bajt *et al.*, 1997),但是目前未见有现场研究的报道。

黄海和渤海均为中国近海,有多条河流直接或间接注入,受到人类活动影响较为严重,陆地、海洋、大气各种过程相互作用较为剧烈。地处中纬地带,具有

温带海域的性质,同时主要受到沿岸流和黄海暖流的影响。目前,有关黄渤海 DMSP、DMS 和丙烯酸浓度分布的研究已有相关报道(焦念志等, 1999; 杨桂朋等, 2007; 刘春颖等, 2014),但该海域丙烯酸迁移转化的有关研究还未见报道。本文开展现场海水的观测对该海域丙烯酸的产生和降解规律进行分析,并对其降解速率和其它环境因素对降解过程的影响进行了初步研究,以期对丙烯酸的迁移转化过程有进一步的认识。

1 材料与方法

1.1 采样航次及站位介绍

于 2013 年 6 月搭载“东方红 2”号,在黄渤海选取 F2(121.00°E, 35.00°N)、J5(123.18°E, 38.05°N)、E7(123.78°E, 34.00°N)和 P2(119.49°E, 37.97°N)站位(图 1)进行丙烯酸的生成与降解现场实验。

1.2 样品的采集、保存与测定方法

DMSP 降解实验中,分别采取 800mL F2 和 J5 站位的表层海水后,在“东方红 2”号甲板上,于恒温水浴槽中水浴,使水浴温度与现场水温保持一致,并避光放置。每隔 1h 取样一次,采集 DMSP 和丙烯酸水样各 10mL,连续采样 6 次。DMSP 水样现场测定,

* 国家自然科学基金项目, 41176062 号。刘欢欢, 硕士研究生, E-mail: lhhllhh923@126.com

通讯作者: 刘春颖, 博士, 教授, E-mail: roseliu@ouc.edu.cn

收稿日期: 2014-05-28, 收修改稿日期: 2014-09-08

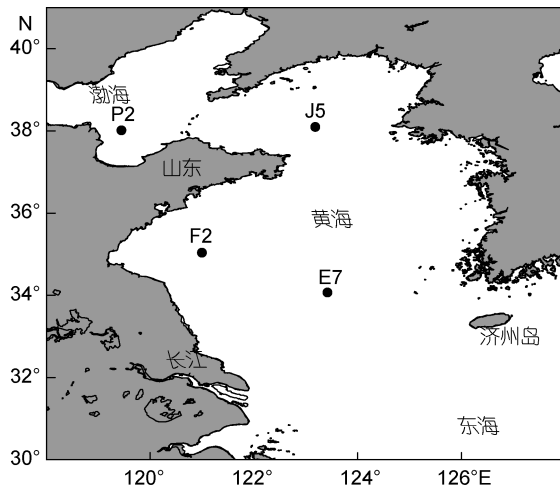


图1 黄渤海采样站位

Fig.1 Sampling stations in the Yellow Sea and the Bohai Sea

丙烯酸水样经过滤冷藏保存, 带回陆地 1 个月内完成测定, 此期间丙烯酸浓度几乎无变化(刘春颖等, 2013)。

丙烯酸的降解实验中, 采集 E7 和 P2 站位的表层水, 水样分别用 1L 的锡纸包裹的玻璃瓶、1L 的透光玻璃瓶和 250mL 的石英管盛装。在现场海水水浴, 自然光照条件下, 每隔 2h 采集 10mL 水样, 经过滤冷藏保存, 带回陆地测定。

丙烯酸浓度采用高效液相色谱法测定。选用 Agilent SB-AQ-C18 柱 (100mm×4.6mm, 填料粒径 5 μ m) 为分离柱, 以 90% 浓度为 0.35% 的磷酸溶液 (pH=2.0) 和 10% 的甲醇为流动相, 流速为 0.5mL/min, 测定时柱温设定为 40 $^{\circ}$ C, 使用紫外检测器, 检测波长为 210nm, 外标法用 L-2000 高效液相色谱仪(日立公司, 日本)定量测定。方法的检出限为 0.004 μ mol/L, 精密度为 1.6%(刘春颖等, 2013)。

DMSP 的测定是在 pH \geq 13 强碱条件下按 1:1 的比例完全降解为 DMS, 通过测定 DMS 含量间接得到 DMSP 的含量。DMS 的测定过程为: 将 10—20mL 样品用玻璃注射器注入气提室, 用 40mL/min 的高纯氮气吹扫 20min, 经过有无水 CaCl₂ 的干燥管干燥后, 经液氮冷阱捕集一段时间后, 再换热水浴加热解析, 最后 DMS 被载气带入 GC-14B 气相色谱仪(岛津公司, 日本)进行分析。所用方法和仪器的检出限为 2.7 μ mol (10—12mol) 硫, 精密度为 5%(Yang *et al*, 2006)。

2 结果与讨论

2.1 DMSP 的降解实验

2.1.1 DMSP 降解过程中 DMSP 和丙烯酸的变化

南黄海 F2 站位 DMSP 初始浓度(C_0)为 0.045 μ mol/L, 丙烯酸初始浓度为 0.597 μ mol/L。由图 2 可以看到, 在最初的 1h 中, DMSP 和丙烯酸分别降解为原来的 0.5% 和 0%, 随后丙烯酸在短暂的持衡之后迅速增多, 达到一个最大值, 在 3h 后浓度开始下降直至 0; 而 DMSP 则在略有增多后又保持在 0 左右, 这可能是避光后丙烯酸在微生物的活动下继续降解, 迅速减少, 而 DMSP 降解产生丙烯酸使得其自身含量下降, 丙烯酸增多, 最终丙烯酸通过微生物途径降解掉。

北黄海 J5 站位 DMSP 起始浓度为 0.034 μ mol/L, 丙烯酸起始浓度 0.344 μ mol/L, 均低于 F2 站位。J5 站位的降解与 F2 站位大致相似(图 3)。DMSP 在开始保持了一个短暂的持平, 1h 后开始降解, 至 2h 达到最小值 0, 随后略有增高。丙烯酸浓度在 1h 内降到了原来的 66.9%, 然后开始增多, 在 2h 即达到最大值, 为初始浓度的 190.7%, 随后下降, 至 3h 达到最低值

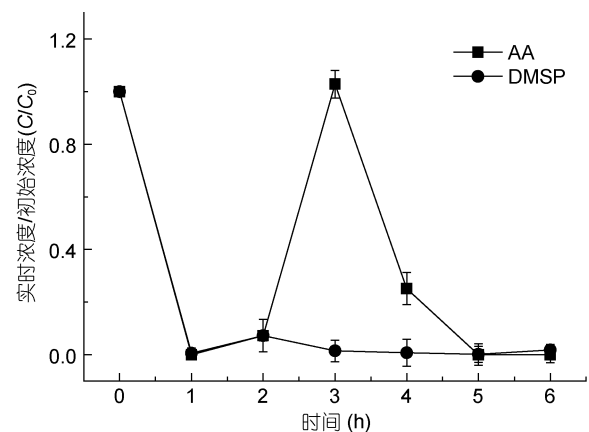


图2 南黄海 F2 站位 DMSP 和丙烯酸(AA)的浓度变化
Fig.2 The concentration variations of DMSP and AA at station F2 in the South Yellow Sea

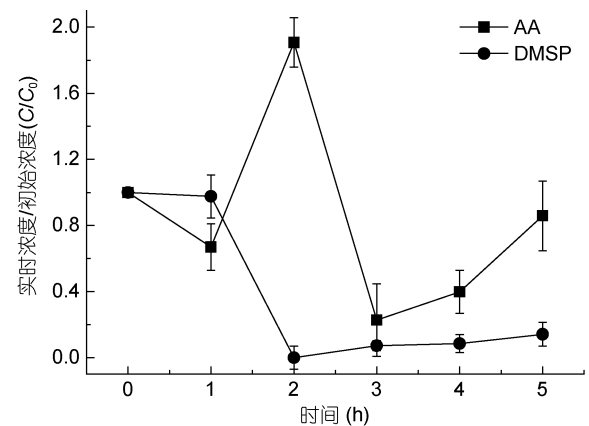


图3 北黄海 J5 站 DMSP 和丙烯酸(AA)的浓度变化
Fig.3 The concentration variations of DMSP and AA at station J5 in the North Yellow Sea

22.7%, 其后又有增加的趋势。F2 和 J5 站位的丙烯酸达到最低值和最大值的时间不相同, 虽然都在 1h 内降到最低值, 但可能由于 F2 站位丙烯酸和 DMSP 初始浓度高, 产生的丙烯酸在 3h 才达到最大值, 而 J5 站位丙烯酸在 2h 即达到最大值。

在南黄海和北黄海都观测到了 DMSP 的降解和丙烯酸的生成现象。但是由于影响 DMSP 和丙烯酸的产生和去除途径很多, DMSP 的降解和丙烯酸的生成表现出复杂性。

2.1.2 DMSP 的降解实验中表观反应速率的估算
在 DMSP 的降解实验中, 我们估算了 0—5h 内 DMSP 和丙烯酸的浓度变化速率, 由计算可知两者均表现出降解的趋势。表 1 为 F2 和 J5 站位 DMSP 和丙烯酸的表观降解速率。在 F2 站位, DMSP 和丙烯酸的表观降解速率分别为 $0.009\mu\text{mol}/(\text{L}\cdot\text{h})$ 和 $0.119\mu\text{mol}/(\text{L}\cdot\text{h})$, 在 J5 站位两者的表观降解速率分别为 $0.006\mu\text{mol}/(\text{L}\cdot\text{h})$ 和 $0.010\mu\text{mol}/(\text{L}\cdot\text{h})$, 丙烯酸的表观降解速率总是大于 DMSP 的表观降解速率, 这可能是因为暗反应中 DMSP 降解生成丙烯酸的酶的活性降低, 而微生物降解不受光照的影响。比较 F2 和 J5 站位发现, 不管是 DMSP 还是丙烯酸, 起始浓度越高, 其表观降解速率则越大, 这是与化学反应浓度质量定律一致的。

表 1 黄海 DMSP 和丙烯酸的表观降解速率
Tab.1 The degradation rates of DMSP and AA in the Yellow Sea

站位		初始浓度 ($\mu\text{mol}/\text{L}$)	降解速率 ($\mu\text{mol}/(\text{L}\cdot\text{h})$)
F2	DMSP	0.045	-0.009
	丙烯酸	0.597	-0.119
J5	DMSP	0.034	-0.006
	丙烯酸	0.344	-0.010

表中降解速率为负值表示其为降解过程

F2 和 J5 站位中 DMSP 的最大表观降解速率分别为 $0.045\mu\text{mol}/(\text{L}\cdot\text{h})$ 和 $0.033\mu\text{mol}/(\text{L}\cdot\text{h})$, 也与 DMSP 的起始浓度成正比; 而这两个站位丙烯酸的最大表观降解速率分别为 $0.597\mu\text{mol}/(\text{L}\cdot\text{h})$ 和 $0.578\mu\text{mol}/(\text{L}\cdot\text{h})$, 二者相差不大, 并未与丙烯酸的起始浓度表现出明显的相关性。F2 和 J5 站位丙烯酸的最大生成速率分别为 $0.571\mu\text{mol}/(\text{L}\cdot\text{h})$ 和 $0.426\mu\text{mol}/(\text{L}\cdot\text{h})$, 丙烯酸起始浓度越高, 则其最大生成速率越大。

2.2 丙烯酸的降解实验

2.2.1 丙烯酸的降解实验中不同容器中丙烯酸的浓度变化 南黄海 E7 站位丙烯酸起始浓度为

$0.015\mu\text{mol}/\text{L}$ 。由图 4 可以看到, 光照条件下丙烯酸含量迅速增加, 石英容器内丙烯酸浓度在 2h 内达到了初始浓度的 35 倍左右, 之后下降, 在 4h 降至一个低值, 约为起始浓度的 20 倍, 而此时恰好玻璃容器内丙烯酸的含量达到最大值, 此后石英光照丙烯酸浓度回升, 在 6h 达到最大值后于 8h 降至 66.7% 左右, 而玻璃容器内丙烯酸则直接降解, 在 8h 同时达到 0 左右。而黑暗条件下丙烯酸在 2h 降至 0 后逐渐增大, 在 8h 后已达到起始浓度的 9 倍左右。

由图 5 可以看出, 渤海 P2 站位石英容器内丙烯酸的含量在初始 2h 增加至起始浓度的 2 倍左右, 然后迅速下降, 至 4h 时已基本完全降解, 这段时间的变化与南黄海 E7 站位一致, 不同的是之后浓度上升, 至 8h 才达到最大值, 然后在 10h 下降至 0, 比 E7 站位滞后了 2h, 10h 后丙烯酸浓度陡然上升, 12h 已达到起始浓度的 6 倍左右。玻璃容器内丙烯酸浓度在 0—4h 经历了一个下降的过程, 浓度低至 0, 在 4h 到 10h 之间变化趋势与石英容器结果保持了一致, 同时

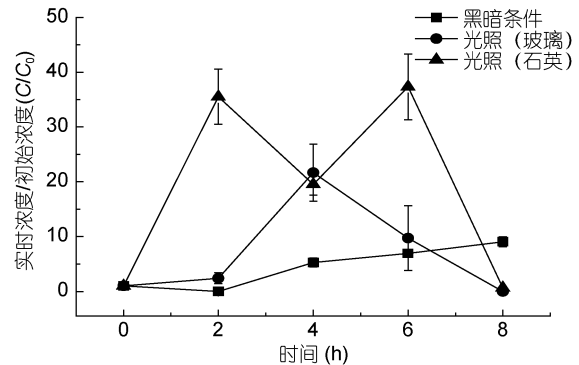


图 4 南黄海 E7 站位丙烯酸的浓度变化

Fig.4 Variation in concentration of AA at station E7 in the South Yellow Sea

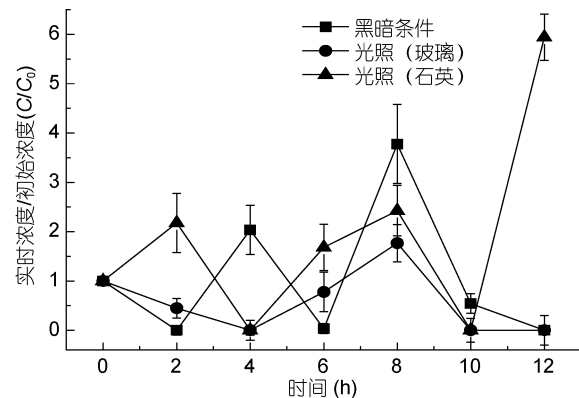


图 5 渤海 P2 站位丙烯酸的浓度变化

Fig.5 Variation in concentration of AA at station P2 in the Bohai Sea

在 8h 左右达到最大值, 10h 之后到 12h 基本维持浓度为 0。黑暗条件下丙烯酸浓度的变化比较复杂, 前 2h 下降至 0 左右, 随后的 8h 先后两次升降, 在 4h 和 8h 时达到极大值, 分别是起始浓度的 2 倍和 4 倍左右, 至 12h 则彻底降至 0。

对比南黄海和渤海的丙烯酸降解实验, 可以发现, 在石英容器中, 丙烯酸浓度均是连续两次先升后降, 产生两个最高浓度, 且这两个最高浓度相差不大。而玻璃容器中, 丙烯酸的浓度均有一个维持时间为 6h 左右的先升后降过程, E7 站位最高浓度达到了起始浓度的 20 倍左右, 而 P2 站位只有起始浓度的 2 倍左右。黑暗条件下丙烯酸的浓度在最初 2h 均下降至 0 左右, 2h 到 4h 则有上升的趋势, 其后的变化无相似之处。总体来看, E7 站位丙烯酸浓度变化幅度远大于 P2 站位, 这可能主要是两个站位起始浓度不同引起的, E7 站位为 $0.015\mu\text{mol/L}$, 而 P2 站位则高达 $0.085\mu\text{mol/L}$ 。Bajt 等(1997)研究发现, 在同一种介质中, 起始浓度越小, 丙烯酸的降解率和降解速率常数越大, 推测其原因为位于激发态的丙烯酸分子和位于基态的丙烯酸分子可以发生分子间反应, 且丙烯酸浓度越高分子间反应越显著。对比石英和玻璃容器的结果, 可以发现, 石英容器中丙烯酸浓度变化更为明显, 其原因可能是光源达到溶液表面时, 石英容器对光强和光能损耗均小于玻璃容器, 其对光的利用率高于玻璃材质。光强越大, 光能越大, 更能有效地激发并降解有机物。

2.2.2 丙烯酸的降解实验中表观反应速率的估算
因丙烯酸降解实验中其浓度变化受到多种因素的影响, 包括了光产生, 光降解和微生物消耗。本文选取前 4h 计算其变化速率并进行分析讨论。

表 2 黄渤海丙烯酸浓度变化速率
Tab.2 The rate of variation in concentration of AA in the Yellow Sea and Bohai Sea

站位	初始浓度 ($\mu\text{mol/L}$)	实验条件	0—2h 变化速率 ($\mu\text{mol}/(\text{L}\cdot\text{h})$)	2—4h 变化速率 ($\mu\text{mol}/(\text{L}\cdot\text{h})$)
E7	0.015	黑暗条件	-0.008	0.040
		光照(石英)	0.259	-0.120
		光照(玻璃)	0.011	0.145
P2	0.085	黑暗条件	-0.043	0.086
		光照(石英)	0.050	-0.093
		光照(玻璃)	-0.024	-0.019

表中变化速率若为正值, 表示为生成过程; 若为负值, 表示为降解过程

由表 2 可以看出, 在黑暗条件下, 0—2h 丙烯酸的降解大于其生成, 表现为降解过程, 2—4h 丙烯酸生成大于降解, 表现为生成过程。E7 和 P2 站位在 0—2h 的降解速率分别为 $0.008\mu\text{mol}/(\text{L}\cdot\text{h})$ 和 $0.043\mu\text{mol}/(\text{L}\cdot\text{h})$, 在后 2h 生成速率分别为 $0.040\mu\text{mol}/(\text{L}\cdot\text{h})$ 和 $0.086\mu\text{mol}/(\text{L}\cdot\text{h})$, 可以看到起始浓度越高, 其变化速率越大。石英容器内, 丙烯酸先为生成大于降解, 后为降解大于生成, 且起始浓度越高, 变化速率越小, 与黑暗反应表现相反。这可能是由于光化学反应的影响造成的, 在光照条件下, 浮游植物中酶的活性强, DMSP 生成丙烯酸的速率大, 补充了由于微生物活动和光降解造成的丙烯酸的减少; 在黑暗条件下, DMSP 生成丙烯酸的速率相对较弱, 而丙烯酸的降解主要依靠微生物活动, 而无光降解过程。运用黑暗条件下和光照条件下(石英容器内)的变化速率, 我们可以计算出丙烯酸的光化学表观反应速率。在 0—2h 丙烯酸光化学表观反应速率为 $0.267\mu\text{mol}/(\text{L}\cdot\text{h})$ 和 $0.093\mu\text{mol}/(\text{L}\cdot\text{h})$, 在 2—4h 丙烯酸的光化学表观反应速率为 $-0.16\mu\text{mol}/(\text{L}\cdot\text{h})$ 和 $-0.179\mu\text{mol}/(\text{L}\cdot\text{h})$, 这说明前 2h 丙烯酸的光化学反应表现为丙烯酸的生成, 后 2h 表现为丙烯酸的光降解。使用玻璃容器的光照条件下 E7 站位表现出丙烯酸增加的过程, 而 P2 站位表现出丙烯酸降解的过程, 两者截然相反, 与使用石英容器的结果也不相同, 由于该过程受到的影响因素很多, 造成这种结果的原因需进一步研究。

3 结语

研究表明, 黄渤海海水中存在着 DMSP 的降解和丙烯酸的生成现象。在 DMSP 降解过程中, 丙烯酸的表观降解速率一直大于 DMSP, 起始浓度越高, 降解速率越大。在 AA 降解过程中, 前 2h 表现为丙烯酸的光化学生成, 而后 2h 表现为光化学降解。由于丙烯酸的生成和降解受到多种因素的影响, 故表现出复杂的特征。

参 考 文 献

- 王莉莉, 刘春颖, 杨桂朋等, 2012. 海洋中丙烯酸的研究进展. 海洋环境科学, 31(2): 295—299
王朝晖, 尹伊伟, 陈善文等, 2002. 丙烯酸及丙烯酯对水生生物的急性毒性. 暨南大学学报(自然科学版), 23(5): 76—80
刘春颖, 王莉莉, 杨桂朋等, 2013. 海水中丙烯酸的高效液相色谱法建立及应用. 海洋学报, 35(1): 172—176
刘春颖, 刘欢欢, 杨桂朋等, 2014. 夏季黄海冷水团海域的丙

- 烯酸分布与海洋环境因子和叶绿素 *a* 变化之间的关系. 地球科学进展, 29(3): 361—368
- 杨桂朋, 康志强, 景伟文等, 2007. 海水中痕量 DMS 和 DMSP 分析方法的研究. 海洋与湖沼, 38(4): 322—328
- 杨桂朋, 景伟文, 陆小兰, 2004. 海洋中 DMSP 的研究进展. 中国海洋大学学报, 34(5): 854—860
- 焦念志, 柳承璋, 陈念红, 1999. 东海二甲基硫丙酸的分布及其制约因素的初步研究. 海洋与湖沼, 30(5): 525—531
- Bajt O, Šket B, Faganeli J, 1997. The aqueous photochemical transformation of acrylic acid. Marine Chemistry, 58(3—4): 255—259
- Kiene R P, 1990. Dimethyl sulfide production from dimethylsulfoniopropionate in coastal seawater samples and bacterial cultures. Application Environment Microbiology, 56(11): 3292—3297
- Sieburth J M, 1961. Antibiotic properties of acrylic acid, a factor in the gastrointestinal antibiosis of polar marine animals. Journal of Bacteriology, 82(1): 72—79
- Slezak D M, Puskaric S, Herndl G J, 1994. Potential role of acrylic acid in bacterioplankton communities in the sea. Marine Ecology Progress Series, 105: 191—197
- Wolfe G V, Steinke M, 1996. Grazing-activated production of dimethyl sulfide (DMS) by two clones of *Emiliana huxleyi*. Limnology and Oceanography, 41(6): 1151—1160
- Wolfe G V, Steinke M, Kirst G O, 1997. Grazing-activated chemical defence in a unicellular marine alga. Nature, 387(6636): 894—897
- Yang G P, Jing W W, Li L *et al*, 2006. Distribution of dimethyl sulfide and dimethylsulfoniopropionate in the surface microlayer and subsurface water of the Yellow Sea, China during spring. Journal of Marine Systems, 62(1—2): 22—34

GENERATION AND DEGRADATION OF ACRYLIC ACID IN YELLOW SEA AND BOHAI SEA

LIU Huan-Huan, LIU Chun-Ying, Li Pei-Feng

(Key Laboratory of Marine Chemistry Theory and Technology, Ministry of Education, Ocean University of China, Qingdao 266100, China)

Abstract We conducted in situ measurement onboard research vessel the degradation of dimethylsulfoniopropionate (DMSP) into acrylic acid (AA) in two stations over the Yellow Sea and the Bohai Sea, during which DMSP degradation and AA generation in seawater were observed. At the initial stage, DMSP degraded continually, and AA concentration began to increase in 1h and declined when reached the maximum. The greater the initial concentration of DMSP was, the more AA was degraded, and the greater the maximum of AA was. The degradation rate of AA was higher than those of DMSP in the first 5h. The degradation rates of the two compounds were both proportional to the initial concentrations. In regard to the degradation rate of AA, it was proportional to the initial concentration in dark condition, and vice versa in illumination condition. In four-hour photochemical reaction, AA was photochemically produced in the first 2h and degraded in the last 2h.

Key words acrylic acid; dimethylsulfoniopropionate (DMSP); the Bohai Sea; the Yellow Sea; degradation