

DOI: 10.5846/stxb201807131524

彭丽英,孙军.海洋二甲基硫观测技术及其海-气通量分析研究进展.生态学报,2020,40(2):428-439.

Peng L Y, Sun J. Advances in marine dimethyl sulfide observation and its air-sea flux estimation. Acta Ecologica Sinica, 2020, 40(2): 428-439.

## 海洋二甲基硫观测技术及其海-气通量分析研究进展

彭丽英<sup>1,2</sup>, 孙 军<sup>1,2,\*</sup>

1 天津科技大学海洋与环境学院, 天津 300457

2 天津科技大学天津市海洋资源与化学重点实验室, 天津 300457

**摘要:**二甲基硫(DMS)海-气交换是全球硫循环的主要参与者,对全球气候变化产生重要影响。有关海洋 DMS 排放及其海-气交换过程研究已引起人们的广泛关注,并成为现今国际上的研究热点之一。从海洋 DMS 观测技术及海-气通量估算两方面进行了系统总结,并指出了它们的最新进展和发展趋势,具体包括:虽然遥感技术在获取 DMS 时空分布及大面数据方面具有独特优势,但气相色谱法是目前应用最为广泛的观测技术,而质谱也越来越受到研究者的青睐;直接观测技术在提升分析性能的同时朝着自动化、智能化现场实时观测的方向发展;观测对象从单一 DMS 扩展至其前体、二甲基亚砷等其他物质,同时所获数据呈多元化趋势,准确度也逐渐提升;以滞膜模型为代表的模型估算和以涡旋相关法为代表的直接测量法是目前 DMS 海-气通量分析的主要方法,而多元化数据则促进了两种或两种以上通量分析方法的联合及对比;深入探究海洋环境因素对海-气交换过程的影响,进一步完善速率常数计算和通量估算方法,是获得适用性更广、准确度更高的 DMS 传输率常数及提高通量估算准确度的重要途径;将直接观测技术和遥感卫星观测技术相结合,开展时间、空间维度上的全球海域 DMS 大数据调查研究,并深入评估 DMS 对海洋环境及气候变化的影响将是未来研究的重要内容;基于大数据基础构建海洋 DMS 排放趋势模型,实现未来 DMS 排放的准确预测是 DMS 观测及其海-气通量分析研究的重要目标。

**关键词:**二甲基硫;观测技术;通量分析;海-气交换;全球气候变化

## Advances in marine dimethyl sulfide observation and its air-sea flux estimation

PENG Liying<sup>1,2</sup>, SUN Jun<sup>1,2,\*</sup>

1 College of Marine and Environmental Sciences, Tianjin University of Science and Technology, Tianjin 300457, China

2 Tianjin Key Laboratory of Marine Resources and Chemistry, Tianjin University of Science and Technology, Tianjin 300457, China

**Abstract:** The air-sea exchange of dimethyl sulfide (DMS) plays a key role in the sulfur cycle and global climate change. Studies on marine DMS emissions and its air-sea exchange process are still attracting wide attention. This paper summarized the latest progresses for the measurement techniques and air-sea flux estimation. Even though satellite remote sensing takes advantages of achieving large mass data for the spatial-temporal distribution of DMS, gas chromatography is now commonly used and mass spectrometry is becoming more and more popular. As the analytical performance being improved, the observation technologies are being developed toward automatic and intelligent field monitoring. Observation objects are also expanding from the DMS to other related substances such as its precursor and dimethyl sulfoxide, and more accurate data can be achieved. Methods of the DMS air-sea flux analysis mainly include model-based estimation such as stagnant film model and micro-meteorological direct measurement techniques such as eddy correlation. Combination of two or more methods is a way to deeply explore the influence of environmental factors on the air-sea exchange process, which can help to obtain more applicable DMS air-sea exchange rate and amend model parameterization of DMS flux. It will be an important

**基金项目:**天津市教科委科研项目(2017KJ013);国家自然科学基金项目(41676112, 41276124);天津市高等学校创新团队培养计划(TD12-5003);教育部长江学者奖励计划

收稿日期:2018-07-13; 网络出版日期:2019-11-04

\* 通讯作者 Corresponding author. E-mail: phytoplankton@163.com

part to study of the global spatial-temporal distribution of DMS and assess its impact on climate change in depth via direct observation and satellite remote sensing. It is also an important goal to build a trend model of marine DMS emissions based on mass data, aiming at the accurate prediction of DMS emissions in future.

**Key Words:** dimethyl sulfide; detecting techniques; flux estimation; sea-air exchange; global climate change

硫循环是全球最重要的物质循环之一,对全球气候和环境变化产生重要影响。海源性还原态硫化物是生物硫酸盐气溶胶的主要来源,也是硫循环的主要参与者。1972年, Lovelock 等首先报告了二甲基硫(Dimethyl Sulfide, DMS)在连接海洋与大气之间相互作用的重要性<sup>[1]</sup>。作为表层海水还原态硫化物的主要形态,海洋 DMS 占全球范围内海洋硫化物释放量的 90%以上。海水中浮游植物如颗石藻、普氏棕囊藻等可分泌产生 DMS 的前体物质-二甲基巯基丙酸内盐(Dimethylsulfoniopropionate, DMSP)。它在裂解酶、细菌及细胞破裂等作用下产生绝大部分海水 DMS,同时还有少量 DMS 是海水中细菌分解其他含硫有机物产生的<sup>[2, 3]</sup>。大部分海水中的 DMS 可通过细菌、光氧化等途径消耗掉<sup>[4-6]</sup>,而剩余近 10%则以海-气交换的方式穿过海洋微表层界面进入大气中( $\text{nmol}/\text{m}^3$ 级)<sup>[7-10]</sup>。它在大气中的氧化产物占全球大气自然硫酸盐负荷的 50%<sup>[10]</sup>。这部分硫酸盐不仅会参与酸雨形成,还会进一步生成非海盐硫酸盐(Non-sea-salt Sulphate,  $\text{NSS-SO}_4^{2-}$ )气溶胶并参与云凝结核(Cloud Condensation Nuclei, CCN)的形成。通过改变云的形成过程和太阳辐射的漫散射系数可降低地球辐射量及地球表面温度,造成 DMS 对全球气候的负反馈效应(CLAW 假说)<sup>[11-16]</sup>。Andrea 等认为,如果 DMS 海-气通量变化一倍,全球平均温度将变化几度<sup>[11]</sup>。另一方面,Quinn 等则对 CLAW 假说提出了质疑<sup>[17]</sup>。他们认为海洋 DMS 对 CCN 生成的控制作用并没有那么强烈,而 CNN 的形成及其对全球气候的影响可能比之前所想的更加复杂。为了更深入了解海洋 DMS 对全球气候变化所起的作用,有关海洋 DMS 排放及其海-气交换过程研究已引起人们的广泛关注,是全球海洋通量联合研究(Joint Global Ocean Flux Study, JGOFS)、上层海洋与低层大气耦合研究(Surface Ocean and Lower Atmosphere Study, SOLAS)等国际性研究项目的核心内容之一<sup>[18-19]</sup>。然而,目前 DMS 海-气通量的准确计算仍是研究者们致力解决的热点问题<sup>[20-23]</sup>,具体表现为以下几方面:1)海洋 DMS 的化学性质不稳定,需要海域现场观测,才能保证浓度的准确度;2)通量估算模型一般都是基于理想状态假设下建立的,估算结果与实际情况存在一定偏差;3)观测方法的速度、灵敏度难以满足某些通量算法的要求,导致算法应用受限。为此,近年来研究者们围绕这两方面进行了诸多研究。本文从观测技术研究及其海-气通量分析两方面进行了系统总结,以期指出海洋 DMS 观测和通量分析的研究现状、最新进展和发展趋势。

## 1 海洋 DMS 的观测技术

### 1.1 气相色谱法

气相色谱是一种被普遍应用的分离、分析技术。通过结合脉冲/火焰光度检测器(Pulse/Flame Photometric Detection, P/FPD)、质谱(Mass Spectrometry, MS)、硫化学发光检测器(Sulfur Chemiluminescence Detection, SCD)、原子发射检测器(Atomic Emission Detection, AED)及硫安培电化学检测器(Amperometric Sulfur Detection, ASD)等检测系统,GC 已被广泛应用于含硫化合物的检测<sup>[24]</sup>。其中,GC-P/FPD 和 GC-MS 在海洋 DMS 检测中被采用的最多。由于海洋环境中 DMS 含量很低,所以 GC 法通常需要结合预富集进样系统才能满足检测灵敏度的高要求。为此,研究者在探究灵敏度和分析时间之间的最佳平衡上做了诸多研究。

最早于 1982 年 Barnard 等<sup>[25]</sup>将 GC-FPD 系统与填充金丝的石英预富集管相结合测定了南大西洋海水及低层大气中的 DMS 含量,并根据海水中 DMS 结果获得了海-气通量值。所建方法检测该海域大气中 DMS 所需的富集时间超过 20 min。随后 Curran 等<sup>[26]</sup>采用相同的方法测定了南大洋澳大拉西亚海域 DMS 和 DMSP

的空间分布。虽然金丝预富集 GC 法可以实现海洋 DMS 的检测,但该法在金丝富集后需利用液氮中的毛细管进行进一步富集以增强灵敏度。这会增加操作步骤及时间,难以实现样品的快速分析。针对这一问题,Dacey 等<sup>[27]</sup>采用低温 Tenax FEP 管富集从海水中顶空吹扫出来的 DMS,大大简化了 GC 检测的操作步骤。该法被应用于马尾藻海 DMS 和 DMSP 的时空分布研究中。而 Yang 等<sup>[28]</sup>将填充有 Tenax-RG 的 PFA 管作为 GC-FPD 的低温(-78 °C)预富集系统,并利用该法研究了日本北海道芬卡湾微表层海水的富集效应以及它和次表层海水间的分配循环过程。同样基于 Tenax 冷阱富集,Zemmelink 所在团队<sup>[29]</sup>利用 GC-SCD 系统,并结合涡旋积累法(Eddy Accumulation, EA)和梯度通量法(Gradient Flux Techniques, GF)获取了 DMS 的海-气交换通量。但 Tenax 冷阱富集 GC 法在当时更多的仅限于实验室内检测,还不能完全满足海域现场测定的要求。为此,研究者们针对这一难点展开了许多工作,如 Yang 所在团队通过进一步优化 Tenax-RG-GC-FPD 系统的分析灵敏度和时间,成功将该法应用于船载走航过程中海水 DMS 的测定,并对中国各海域(南黄海、东海等)中 DMS、DMSP 及二甲基亚砜(DMSO)的生理生态过程展开了诸多研究<sup>[6, 30-32]</sup>;Lee 等通过将碳分子筛 300 富集阱与 GC-SCD 结合,成功在航船上测定了南太平洋海水中 DMS 的垂直变化<sup>[33]</sup>。虽然样品富集-检测周期长达 3—6 h,但该方法成功应用于大气中 DMS 的现场检测。为了进一步提升船载走航中 GC 法测定海洋 DMS 的能力,基于该技术所构建的方法正朝着自动化、智能化方向发展。2015 年,Zhang 等<sup>[34]</sup>和 Swan 等<sup>[35]</sup>均基于 GC-PFPD 建立了自动化进样的检测系统。前者基于常规吹扫捕集装置,通过集成自动化控制系统实现了未过滤海水中 DMS 的连续检测。单次检测周期只需 8.5 min,检测限低至 0.05 nmol/L。后者则是基于液氮包裹铜管中的 Teflon™管作为富集管,结合自动化设计,可现场近实时检测海洋大气中 pmol 级 DMS 含量。2016 年,Jang 等<sup>[36]</sup>在 Tenax 冷阱富集 GC-PFPD 系统中加入智能化数据采集系统,大大简化了海洋大气 DMS 的分析过程,并应用于北冰洋-大西洋海域中大气 DMS 的较长时间分析。随着分析性能的提升,基于 GC 的方法从单测海水样品扩展至大气样品,检测对象也扩展至 DMSP、DMSO 等其他物质。所获数据呈现多元化趋势。虽然在已有的研究报道中,基于 GC 法大多与滞膜模型结合来估算海-气通量,但分析频率的提高正慢慢增加它在其他通量分析方法中的应用。通过探索如何进一步完善 GC 法的采样、富集、分析检测等过程,实现与不同通量估算模型的紧密结合,提升 DMS 海-气通量估算的准确性,是今后基于 GC 法发展的重要方向。

## 1.2 质谱法

基于质谱的方法不仅可连续获得时间分辨较高的数据,而且检测灵敏度高,近几年深受研究者的青睐。早在 1991 年,Kelly 等就提出了利用大气压化学电离三重四级杆质谱(Atmospheric Pressure Chemical Ionization (APCI) Triple Quadrupole Mass Spectrometer)检测大气中硫化物的方法。以苯为试剂离子和热金属丝电离检测 DMS 的灵敏度分别可达 2 和 4 pptv<sup>[37]</sup>。但该团队仅建立了检测方法,并未将该法应用于实际样品的检测。接着,研究者们尝试将该技术应用于航船现场,并朝连续快速监测的方向发展。从 1993 年开始,Bandy 等<sup>[38]</sup>首次将同位素标记 MS 与 GC 联用检测了航船上空大气中包含 DMS 在内的多种含硫化合物。其中,3 min 内 DMS 的检测限低至 1 pptv。近几年在基于同位素标记大气压电离质谱(Atmospheric Pressure Chemical Ionization Mass Spectrometry, API-CIMS)与涡旋相关法(Eddy Correction, EC)测定 DMS 海-气通量方面有不少研究报道<sup>[39-42]</sup>。2005 年,Tortell 等<sup>[43]</sup>采用片状膜进样三重四级杆质谱(Membrane Inlet Mass Spectrometry, MIMS)检测了海洋中包含 DMS 在内的多种可溶性气体含量。在没有任何预富集处理的情况下,所建方法的检测限可达 2 nmol/L,且 1 min 内分析频率大于 1,实现了亚北极太平洋区域沿海和大洋中 O<sub>2</sub>、CO<sub>2</sub>和 DMS 等的近实时同步检测。2009 年,Kameyama 等<sup>[44]</sup>开发了平衡器进样质子转移质谱(Equilibror Inlet-proton Transfer Reaction Mass Spectrometry, EI-PTR-MS)并应用于北太平洋西部海域海水中溶解 DMS 的检测。该法中平衡器的整个响应时间为 1 min,5 s 周期内的检测限为 50 pmol/L。Said-Ahmad 等<sup>[45]</sup>基于吹扫捕集 GC 与电感耦合等离子体质谱(Multicollector Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer, MC-ICP-MS)并结合同位素标记建立了 DMS 和 DMSP 的检测方法。该法的线性范围为 26—179 pmol/L。2014 年 Tanimoto 等<sup>[46]</sup>首次将 GF 技术和质子转移质谱(PTR-MS)相结合,并应用于北太平洋西部海域 DMS 和丙酮等多个挥发性有机物

海-气通量的现场测定。在他们所建立的方法中,DMS 和丙酮的检测灵敏度低至 0.06—0.07 ppbv ( $S/N=2$ ),海平面以上 7 个垂直点位的检测时间为 7 min。相对于 EC 法,该团队基于 PTR-MS 建立的梯度通量法只能在相对较平静的海域环境中应用,而且检测结果受环境湿度影响较大。通过采用苯作为试剂离子,并参与 DMS 的化学电离过程, Kim 等<sup>[47]</sup>大大提高了化学电离飞行时间质谱 (Chemical Ionization Time-of-flight Mass Spectrometer, CI-TOFMS) 检测 DMS 的灵敏度和选择性。该法检测得到的数据 10 s 平均结果和 API-CIMS 的结果具有良好相关性 ( $R^2 > 0.95$ )。Iyadomi 等<sup>[48]</sup>基于分子离子反应质谱 (Ion Molecule Reaction Mass Spectrometry, IMRMS) 并以  $Hg^+$  作为试剂离子建立了可连续检测海水中 DMS、DMSP 和大气中 DMS 的方法,实现两次检测时间间隔为 30 min。Jiang 等<sup>[49]</sup>提出了在 TOF-MS 中利用二溴甲烷光电离生成的正离子为反应试剂离子来化学电离含硫化合物,大大提高了光电离检测灵敏度,其中 DMS 的检测限可达 0.01 ppbv ( $S/N=3$ )。该法在海洋 DMS 检测中具有一定的应用前景。Smith 等<sup>[23]</sup>基于 APCI-MS 同时采用 EC 法和 GF 法测定了 DMS 海-气通量。两种方法结果相关性分析的回归斜率为 0.96 ( $R^2=0.89$ )。虽然基于 APCI-MS,分别利用 EC 和 GF 法得到的结果的一致性较好,但却明显低于耦合海洋大气响应试验 (Coupled Ocean-Atmosphere Response Experiment, COARE) 的计算结果。至此为止,通过不断提升灵敏度和分析频率,质谱法已经实现海域现场应用,并可同时与 EC、GF 等多种通量分析法结合起来获取多种通量数据。但是基于质谱观测数据,不同通量分析法所得结果之间的一致性以及与其他经验方法估算结果的耦合性还需要进一步探究。而基于质谱法的设备便携性、分析性能的进一步提升是后续深入探究的基础,也是扩大该法应用范围的唯一途径。

### 1.3 化学发光法

早期, Benner 等利用氢火焰或熔炉将 DMS 等还原态硫化物转化为  $SO$ , 然后再与臭氧相互作用产生激发态的  $SO_2^*$ , 该激发态物质跃返回基态时发出波长为 340 nm 的近红外光波, 可根据该光波的波长和强度进行定性、定量分析<sup>[50]</sup>。根据这个原理, 研究者们开发了总硫化学发光检测器用于硫化物硫总量的检测, 并被用作气相色谱的检测器。然而该诱导发光方式对 DMS 和其他还原态硫化物几乎没有选择性, 很难从最终结果解析得到海洋环境中 DMS 的准确含量。为此, Hill 等提出了氟诱导化学发光法, 通过利用  $F_2$  和 DMS 的特异性反应实现了大气 DMS 的选择性检测, 检测限达 0.4 pmol/L<sup>[51]</sup>。接着, 该团队基于全过程臭氧诱导发光集成开发了适用于海洋藻生 DMS 检测的传感器, 检测限可达 0.89 pmol/L, 且响应时间低至 0.1 s<sup>[52]</sup>。该传感器检测 DMS 的原理如方程式 (1)—(5) 所示。2013 年 Nagahata 等在臭氧诱导发光的基础上通过采用物理引入进样, 极大的提高了 DMS 的检测灵敏度, 并将该法应用于 DMSP 的检测<sup>[53]</sup>。虽然化学发光法的灵敏度高, 分析时间短, 并可近实时检测, 但是该方法为保证准确度要求无空气操作, 且需要使用大量臭氧或者其他诱导气体, 增加了方法的复杂性。因此在实际调查研究中应用较少, 更多的被作为气相色谱法中的检测器。



### 1.4 卫星遥感技术

由于海洋 DMS 及相关物质在海洋环境中的寿命周期一般只有几个小时或几天, 不同时间、地点的含量差异很大, 因而大面积同步了解海洋 DMS 分布情况对准确估算 DMS 海-气通量具有重要意义。然而, 现场观测所得数据暂时无法满足这种需求。为此, 利用卫星遥感技术进行监测是目前获得大面积海域 DMS 分布的最可行方式。2002 年 Simo 等<sup>[54]</sup>提出了基于卫星遥感的叶绿素 (Chl a) 和混合层深度 (MLD) 数据估算海水中 DMS 浓度的方法, 并结合遥感观测的风速、表层海水温度等, 利用之前的经验公式 (滞膜模型) 估算海-气通量。通过数据拟合, 他们得到了以下两个估算表层海水 DMS 浓度的公式, 如公式 (6)—(7) 所示。基于这两个公式他们获得了包括马尾藻海在内的诸多海域 DMS 的分布, 并和现场观测结果相一致。2014 年, Land

等<sup>[55]</sup>提出了利用地球卫星观测数据如风速  $u_{10}$ 、表层海水温度 SST 并结合全球气候学派生的 DMS 浓度数据库估算其海-气通量,并应用于未来 25 年海洋排放量的预测。2015 年, Gali 等建立了卫星遥感所得的 Chl a、海洋表面温度(SST)与表层海水中 DMS 总量(DMSPt)之间的关系模型。随后于 2018 年进一步提出了表层海水 DMS 浓度与 DMSPt、光合有效辐射(PAR)之间的关系模型,并应用于海洋 DMS 的大范围观测<sup>[56-57]</sup>。虽然卫星遥感技术基于 Chl a 值、混合层深度等参数能够实现表层海水 DMS 浓度的长时间、大面积间接估算<sup>[58]</sup>,但它暂时还不适用于海洋大气 DMS 的观测。另外,基于不同估算模型得到的 DMS 值也存在差异,最终仍须与现场观测数据相结合并进行一定的校准才能获得较准确的浓度值。

$$[\text{DMS}] = -\ln(\text{MLD}) + 5.7 \text{ Chla}/\text{MLD} < 0.02 \quad (6)$$

$$[\text{DMS}] = 55.8(\text{Chla}/\text{MLD}) + 0.6 \text{ Chla}/\text{MLD} \geq 0.02 \quad (7)$$

综上所述,国内、外已报道的关于海洋二甲硫的观测方法主要有气相色谱法<sup>[33, 59]</sup>、质谱法<sup>[45, 60-62]</sup>、化学发光法以及卫星遥感等<sup>[52-53, 58]</sup>。其中气相色谱法、质谱法和化学发光法可直接测定海水或大气中 DMS 的浓度,而卫星遥感则是一种间接观测技术。气相色谱是目前最成熟、应用最广泛的方法,主要应用于通量的滞膜模型(Stagnant Film Model)估算中;质谱法既可用于直接测定通量也可用于模型估算,是 DMS 通量分析中最有应用前景的技术之一;化学发光法有极佳的检测灵敏度和分析速度,可应用于滞膜模型估算中。表 1 详细列出了直接观测技术的检测性能及其在通量分析中的应用情况。由于模型估算和直接测量法分别以表层海水和低层大气 DMS 浓度为基础,因此 DMS 观测技术的发展决定着通量分析的准确性。

表 1 海洋环境中 DMS 的直接测定技术性能参数及应用

Table 1 Performances and applications of direct detection technologies for marine DMS

检测技术 Detection technologies	进样系统 Sampling system	检出限 Limit of detection	分析时间 Analysis time	优点 Advantages	不足 Shortcomings	通量分析 Flux estimation	文献 References
气相色谱 Gas chromatography	吹扫捕集	< 0.2 nmol/L	≥ 8.5 min	精确度高 方法成熟	前处理复杂 分析时间较长	滞膜模型 质量平衡模型 梯度通量法	[24-36]
质谱 Mass spectrometry	膜进样 平衡器 吹扫捕集	0.05—2 nmol/L	< 1 min	可连续检测 时间分辨率高	设备体积较大 价格较昂贵	滞膜模型 质量平衡模型 涡旋相关法 梯度通量法	[23, 37-49]
化学发光 Chemiluminescence	顶空-物理进样	0.4 pmol/L	—0.1 s	灵敏度高 响应速度快	需臭氧量大 无空气操作	滞膜模型	[50-53]

## 2 DMS 海-气通量分析法及研究现状

### 2.1 模型估算

模型估算中以滞膜模型最具代表性。1974 年 Liss 和 Slater 在综合前人研究基础之上提出了气、液之间的双膜模型。他们认为在气、液相交界面的两侧分别存在一个混合均匀的气体薄层和液体薄层;气体交换迁移是通过交界层两边的分子扩散运动实现的,且交换阻滞力主要来自于气、液相间的交界面。后来,该模型被研究者们应用于上层海水与低层大气间的气体(如  $\text{CO}_2$ 、DMS 等)交换,也被称之为滞膜模型,如图 1 所示<sup>[25, 63]</sup>。根据该模型,气体从海水向大气的排放通量由分子穿过  $z$  厚度滞膜过程中的扩散速率决定,分子的扩散过程符合 Fick 第一定律,且气体在界面处遵守亨

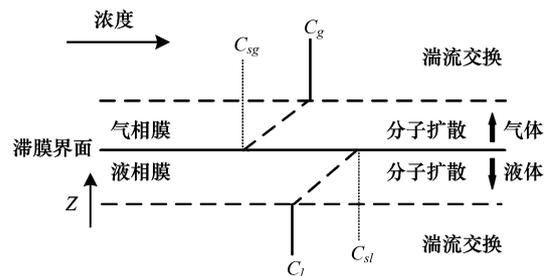


图 1 滞膜模型示意图<sup>[1]</sup>

Fig.1 Diagram of stagnant film model

利定律。那么在垂直方向上该气体的扩散通量  $F$  与滞膜厚度  $z$ 、气体浓度  $C$  之间的关系如公式(8)所示,其中  $D$  为气体穿过滞膜界面的分子扩散系数。当该模型应用于 DMS 海-气交换过程时,公式(8)经解析后得到最常用的形式如公式(9)所示,其中  $K$  为气体交换常数,即传输速率常数; $\Delta C$  为滞膜层气、液两相中的 DMS 浓度差; $H$  为亨利常数; $C_l$ 、 $C_g$  分别为表层海水和大气中的 DMS 浓度。由于  $C_l \gg C_g/H$ ,所以  $C_g/H$  相对于  $C_l$  可以忽略,公式(9)可简写为公式(10)。根据公式(10)可知,海-气交换过程中 DMS 通量的准确性主要由传输速率  $K$  和表层海水中 DMS 浓度  $C_l$  决定。目前,多种方法已经应用于传输速率常数  $K$  的计算,如 LM86 法<sup>[64]</sup>, W92 法<sup>[65]</sup> 及  $^3\text{He}/\text{SF}_6$  双示踪法<sup>[66-67]</sup> 等。值得注意的是,采用 LM86 法和 W92 法估算得到通量值分别偏低和偏高,而基于 Nightingale 等<sup>[66]</sup> 的  $^3\text{He}/\text{SF}_6$  双示踪法(N2000 法)所获得的通量值水平位于前两种方法之间,并且适用于较宽范围的风速条件。基于此方法,Jian 等估算了春、秋两季中国东海 DMS 的通量。由于 LM86 法局限于湖泊环境,且 W92 和 N2000 更适用于近岸海域,所以它们在远洋中的应用具有一定误差。针对这个问题,Ho 等<sup>[67]</sup> 于 2006 年基于  $^3\text{He}/\text{SF}_6$  双示踪技术,通过包含近岸和大洋区域的南大洋现场试验,提出了适用风速范围更广(如高风速  $>15 \text{ m/s}$  条件)的传输速率计算方法,如公式(11)和(12)所示(其中  $u_{10}$  为距离海面 10 m 处的风速,  $Sc_{\text{DMS}}$  为 DMS 的施密特数,  $t$  为表层海水温度),该法几乎可在全球海洋的 DMS 通量估算中使用。近期 Zavarisky 等的研究表明风速、波浪等环境条件对传输速率有抑制作用,并提出了补偿这种抑制作用的算法<sup>[68]</sup>。进一步探究风速、波浪、湍流等环境条件对交换过程的影响可推动适用性更广的传输速率常数计算方法的提出,并减少外部环境对通量估算带来的不确定性。在此基础上,只要观测获得表层海水中 DMS 浓度就可基于该模型估算海-气界面上 DMS 交换通量。虽然滞膜模型理想化的将滞膜层厚度近似成均一不变的,且仅依据表层海水 DMS 的平均值进行近似估算,但它是目前在 DMS 海-气通量估算中应用最广泛的模型<sup>[69]</sup>。

$$F = -D \frac{\partial C}{\partial z} \quad (8)$$

$$F = K\Delta C = K \left( C_l - \frac{C_g}{H} \right) = \frac{D}{z} \left( C_l - \frac{C_g}{H} \right) \quad (9)$$

$$F = K C_l \quad (10)$$

$$K_{\text{DMS}} = (0.266 \pm 0.019) u_{10}^2 \times \left( \frac{600}{Sc_{\text{DMS}}} \right)^{1/2} \quad (11)$$

$$Sc_{\text{DMS}} = 2674.0 - 147.12t + 3.726 t^2 - 0.038 t^3 \quad (12)$$

此外,Saltzman 等<sup>[70]</sup> 和 Chen 等<sup>[71-72]</sup> 基于 DMS 在大气中与 OH、 $\text{NO}_3$  等的光化学氧化反应,利用 DMS 及其氧化产物的质量平衡关系计算获取了 DMS 海-气通量,如公式(13)所示,其中  $[DMS]$  为 DMS 的浓度; $F_{\text{DMS}}$  是 DMS 海-气通量;EMD 是 DMS 的同等混合深度; $k_{\text{OH}}$ 、 $k_{\text{NO}_3}$  分别是 DMS 与 OH 和  $\text{NO}_3$  的氧化反应速率常数; $[\text{OH}]$ 、 $[\text{NO}_3]$  依次为 OH、 $\text{NO}_3$  的浓度; $t$  为时间。然而该模型对研究区域内 DMS 浓度均一度要求相当高,且要求 DMS 气相浓度水平能反应出光化学准稳态条件<sup>[73]</sup>,故它的应用具有一定局限性。

$$\frac{d[DMS]}{dt} = \frac{F_{\text{DMS}}}{\text{EMD}} - (k_{\text{OH}} [\text{OH}] + k_{\text{NO}_3} [\text{NO}_3]) [DMS] \quad (13)$$

## 2.2 半经验或微气象学直接测量技术

由于采用模型估算获得的 DMS 海-气通量具有诸多不确定性,近年来研究者们逐渐将注意力转向直接测量技术。迄今为止,直接测量技术主要包含半经验梯度通量法<sup>[29]</sup> 和微气象学方法<sup>[69]</sup>。半经验的梯度通量法是根据湍流扩散中向低浓度方向传输物质的性质测定惰性层内不同高度下的物质浓度。具体计算公式如(14)所示,其中  $u_*$  为摩擦速率, $C_*$  为气体浓度  $C$  的尺度参数, $k$  为冯卡门常数, $\varphi_c$  是质量稳定函数, $z$  是高度, $L$  是莫宁-奥布霍夫定标长度。从公式(14)可以整合得到气体浓度梯度和高度之间的关系式(15),其中  $z_{0c}$  是气体浓度  $C$  的表面粗糙度; $\psi_c$  是从最低水平高度起的  $\varphi_c$  集成,可依据 Edson 等<sup>[74]</sup> 发表的 COARE 3.5 中的函数形式进行计算。根据公式(15),通过气体浓度与  $[\ln(z/z_{0c}) - \Psi_c(z/L)]$  的曲线可以得到  $C_*/k$  值,再根据

公式(14)和  $u_*$  值计算海-气通量。半经验梯度通量法主要包含混合层梯度技术和混合层方差技术,且均是针对缺乏快速响应传感器的痕量气体<sup>[23, 75-76]</sup>。由于方差能够被精确测量,因此利用混合层方差技术得到的结果比梯度技术的更精确,但该法无法估算中尺度过程的影响。

$$F \equiv u_* C_* = - \frac{u_* k}{\varphi_c(z/L)} \left( \frac{\partial C}{\partial \ln z} \right) \quad (14)$$

$$C(z) = C(z_{0c}) + \frac{C_*}{k} [\ln(z/z_{0c}) - \Psi_c(z/L)] \quad (15)$$

微气象学直接测量法主要包括涡旋相关法<sup>[77-79]</sup>、涡旋积累法和弛豫涡旋积累法(Relaxed Eddy Accumulation, REA)<sup>[80-81]</sup>,其中涡旋相关法是最直接测量气体通量的方法,也最具代表性。它是通过计算干燥空气密度  $\rho_{air}$  与该气体浓度  $c$  和垂向风速  $w$  协方差的乘积(公式(16))以长期准确测量空间上某一点的实时通量值,然后根据泰勒(Taylor)冻结湍流假说得到通量的时空分布。该方法所需数据可通过风速计(如超声风速仪)和气体传感器获得,但对传感器的响应速度有较严格的要求:对风速和浓度的响应频率须  $>20$  Hz 才足以覆盖对目标物质通量有贡献的全部通量<sup>[41]</sup>。这在某种程度上限制了涡旋相关法的推广及应用。另外,鉴于 EC 法可获得最直接的海-气通量值,常与滞膜模型结合用于 DMS 海-气交换速率常数的计算。计算结果表明基于风速等参数的速率常数算法与经验派生法所得结果之间存在偏差,并且产生这种偏差的主要原因是气体传输过程与气体溶解性间的相关性,以及风速、波浪、湍流等外部条件对 DMS 交换过程的影响<sup>[22, 68]</sup>。相对而言,涡旋积累法和弛豫涡旋积累法对 DMS 传感器的响应速度要求较低,且后者是在前者的基础上发展起来的。样品被特定容器富集或采集后可以利用慢响应的仪器进行分析,可在线分析也可离线分析。然而,由于受走航过程中船体晃动和船体对真实风速值检测的干扰,该法目前在走航观测中的应用还有一定限制。

$$F = \rho_{air} \times \overline{w' c'} \quad (16)$$

### 2.3 DMS 海-气通量调查研究现状

基于现有的通量分析方法,研究者们已经对全球诸多海域展开了调查研究。从全球表层海水 DMS 浓度数据库(<https://saga.pmel.noaa.gov/dms/>)中,我们可以查询到 1972 至 2017 年期间全球各海域表层海水 DMS 的浓度信息。近年来所发表的关于 DMS 观测及其通量分析的研究报道如表 2 所示。国外学者们针对太平洋、大西洋和南北极等海域展开了诸多研究。纵观这些研究可以发现以下特点:1)涉及的观测技术主要集中于吹扫捕集 GC 法、质谱法和遥感技术,并且时有同时涉及两种观测技术的情况;2)通量分析技术主要涉及梯度通量法,涡旋相关法和滞膜模型估算,而两种或两种以上估算方法同时进行对比研究是目前提高通量准确性的一个重要手段;3)如何获得适用性更宽、更准确的 DMS 海-气界面传输速率常数仍然是有待解决的问题;4)近几年 DMS 相关研究较少涉及印度洋,这可能是下一步调查研究的热点海域。相对而言,近几年国内 DMS 相关的研究则较单一,特点如下:1)焦念志团队、杨桂朋团队、胡敏团队等对中国海域 DMS 通量的时空分布及其与生物环境因子之间的关系进行了研究,并取得了系列成果<sup>[2, 82-84]</sup>;2)调查研究中涉及的 DMS 观测技术和通量估算方法较单一,主要为吹扫捕集-气相色谱法和滞膜模型,较少涉及其他技术与方法;3)受观测技术灵敏度和分析速度的限制,这些研究大多集中于海水 DMS 的检测及通量估算,较少涉及中国各海域大气中 DMS 的检测,只有杨桂朋等人<sup>[85]</sup>和马奇菊等人<sup>[86]</sup>分别对黄海北部、青岛海域大气 DMS 的小范围空间及季节变化进行了现场观测。

## 4 总结与展望

通量分析研究中无论是模型估算还是直接测量技术均是以表层海水或低层大气中 DMS 浓度为基础的,因此海水或大气中 DMS 的准确观测是获得准确通量值的前提。在海洋 DMS 观测中,虽然卫星遥感技术在获取 DMS 时空分布及数据量方面具有独特优势,但气相色谱和质谱法仍是目前研究中的主要观测技术。其中,

表 2 近几年发表的国内外有关 DMS 海-气通量研究的海域及相应估算方法

Table 2 Publishes for the air-sea flux of DMS and corresponding models in recent years

研究海域 Sea-area	研究团队 Research team	观测技术 Technique	海水 DMS 浓度 Content of DMS in seawater (nmol/L)	大气 DMS 浓度 Content of DMS in air (ppb)	通量分析法 Flux estimation	海-气通量值 Air-sea flux/ ( $\mu\text{mol m}^{-2}\text{d}^{-1}$ )	调查年份 Investigation years	文献 References
黄渤海 Yellow Sea and Bohai Sea	Yang 等	吹扫捕集- GC-FPD	2.15	—	滞膜模型, N2000	0.05—27.4	2011 秋	[87-88]
			3.92	—		0.11—43.45	2012 秋	
			12.01	—		0.49—92.30	2013 夏	
南海 South China Sea	Yang 等	吹扫捕集- GC-FPD	1.76 ± 1.35	—	滞膜模型, N2000	4.36 ± 3.94	2014 春夏	[89]
东海及长江口 East China sea and Yangtze Estuary	Yang 等	吹扫捕集- GC-FPD	2.40	—	滞膜模型, N2000	2.31—20.5	2015 秋	[90-92]
			6.26	—		0.41—38.9	2016 春	
			3.63	—		0.31—33.37	2015 秋冬	
南海北部沿海水域 Northern South China Sea	Shen 等	GC-MS	2.12 ± 1.38	—	滞膜模型	2.12 ± 3.20	2000 夏	[93]
南太平洋 South Pacific Ocean	Omori 等	PTR-MS	2.1 ± 0.5	0.37 ± 0.09	梯度通量法	1.9—31	2011, 2013 冬	[94]
北太平洋 North Pacific Ocean			3.7 ± 0.6	0.74 ± 0.15			2012 秋	
北太平洋西部 Western North Pacific Ocean	Tanimoto 等	PTR-MS	—	0.4—1.4	梯度通量法	5.5 ± 1.5	2010 春	[46]
波罗的海 Baltic Sea	Webb 等	GC-MS	4.6 ± 2.6	—	—	—	2012 夏	[95]
南大洋 Southern Ocean	Smith 等	API-CIMS	—	—	涡旋相关法	<80	2012 冬	[23]
		GC-SCD	5—17	0.04—0.75	梯度通量法	5—45		
加拿大亚北极和北极海域 Canadian subarctic and Arctic marine waters	Jarnikova 等	吹扫捕集- GC-FPD	3.20 ± 2.4	—	滞膜模型, N2000	< 1— 80	2015 夏	[19]
		MI-MS	2.70 ± 1.5					
亚极地大西洋和太平洋 North Atlantic and northeast Pacific	Gali 等	卫星遥感	6.6 ± 1.1	—	—	—	2005—2016	[57]
南极洲沿海地区 Antarctic coastal zone	Webb 等	PTR-TOF-MS	30—170	—	滞膜模型, N2000	22.7 ± 67.6	2013—2016 夏	[10]
			0.1—7.1	—		2.5 ± 5.3	2013—2016 冬	
北大西洋 North Atlantic	Bell 等	API-CIMS	<12	<1.80	涡旋相关法	<60	2011 夏	[96]
大西洋北极区 Atlantic Arctic	Marandino 等	API-CIMS	8.63 ± 2.77	1.46 ± 0.87	涡旋相关法	96.7 ± 63.0	2007 夏	[97]
大西洋热带区 Tropical Atlantic	Archer 等	吹扫捕集- GC-FPD	0.5—1.5	—	—	—	2008 冬	[98]
印度河口区 Indian estuaries	Viswanadham 等	吹扫捕集- GC-FPD	丰水期	—	滞膜模型	丰水期	2011 夏	[99]
			0.1—38.3	—		0.02—2.71	2012 冬	
			枯水期	—		0.51—6.01		
			1.4—56.4					

气相色谱是应用最为广泛,而质谱也越来越受研究者们青睐。由于海洋 DMS 的化学性质不稳定,周期短,需要现场观测才能获取准确的浓度值。为此在近几年发展中,无论是哪种观测技术在进一步提升检测灵敏度和分析速度等性能的同时均朝着自动化、智能化现场应用的方向发展<sup>[36]</sup>。观测对象也从单一海水 DMS 样品扩展至大气 DMS 及海水 DMSP、DMSO 等物质,数据呈现多元化趋势。多元化数据促进了两种或两种以上通量分析方法的同时使用,并实现了模型估算和直接测量法的对比与联合,例如直接测量海-气通量值的 EC 法常与滞膜模型相结合用于计算海-气交换速率常数<sup>[96]</sup>。在此基础上,关于海洋环境因子对 DMS 海-气交换过程影响的研究也逐渐展开,如研究发现风-浪对传输速率有抑制作用及微表层海水中 DMS 的富集现象等<sup>[20, 68]</sup>。

然而,风速、界面湍流和波浪等环境因素对 DMS 海-气交换过程的具体影响和机理还不是很清楚,这是继续提高通量分析准确性的难点之一。

为此,未来 DMS 观测和通量分析研究可集中于以下几点:1) 针对海水、大气中 DMS 及相关化合物,进一步提高现有观测技术的灵敏度和分析速度等性能,或者发展可应用于海域现场的快速检测新技术,实现海水或大气 DMS、其前体及氧化产物的现场自动化在线观测;2) 基于先进观测技术及通量分析方法,探究海样环境因素对海-气交换过程的影响,进一步完善海-气通量及传输速率常数的计算方法,获得适用性更宽、更准确的 DMS 传输率常数,提高通量分析准确性;3) 开展时间、空间维度上的大数据调查研究,准确估算全球各海域向大气输送 DMS 的量,深入评估 DMS 对海洋环境和气候变化的影响;4) 将直接观测技术和卫星遥感观测相结合,基于大面数据基础构建海洋 DMS 排放趋势模型,实现未来 DMS 排放的较准确预测。

#### 参考文献 (References):

- [ 1 ] Lovelock J E, Maggs R J, Rasmussen R A. Atmospheric dimethyl sulphide and the natural sulphur cycle. *Nature*, 1972, 237(5356): 452-453.
- [ 2 ] 焦念志, 柳成章, 洪华生, 原田茂树, 越川海, 渡边正孝. 中国近海浮游植物生产的二甲基硫和二甲基硫丙酸的分布状况及其影响因素(英文). *植物学报*, 2003, 45(7): 774-786.
- [ 3 ] Wakeham S G, Howes B L, Dacey J W H, Schwarzenbach R P, Zeyer J. Biogeochemistry of dimethylsulfide in a seasonally stratified coastal salt pond. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1987, 51(6): 1675-1684.
- [ 4 ] Bates T S, Kiene R P, Wolfe G V, Matrai P A, Chavez F P, Buck K R, Blomquist B W, Cuhel R L. The cycling of sulfur in surface seawater of the northeast Pacific. *Journal of Geophysical Research*, 1994, 99(C4): 7835-7843.
- [ 5 ] Kieber D J, Jiao J F, Kiene R P, Bates T S. Impact of dimethylsulfide photochemistry on methyl sulfur cycling in the equatorial Pacific Ocean. *Journal of Geophysical Research*, 1996, 101(C2): 3715-3722.
- [ 6 ] Li C X, Yang G P, Wang B D, Xu Z J. Vernal distribution and turnover of dimethylsulfide (DMS) in the surface water of the Yellow Sea. *Journal of Geophysical Research*, 2016, 121(10): 7495-7516.
- [ 7 ] Dacey J W H, Wakeham S G. Oceanic dimethylsulfide: production during zooplankton grazing on phytoplankton. *Science*, 1986, 233(4770): 1314-1316.
- [ 8 ] Ferek R J, Chatfield R B, Andreae M O. Vertical distribution of dimethylsulphide in the marine atmosphere. *Nature*, 1986, 320(6062): 514-516.
- [ 9 ] Schwartz S E. Are global cloud albedo and climate controlled by marine phytoplankton? *Nature*, 1988, 336(6198): 441-445.
- [ 10 ] Webb A L, van Leeuwe M A, den Os D, Meredith M P, Venables H J, Stefels J. Extreme spikes in DMS flux double estimates of biogenic sulfur export from the Antarctic coastal zone to the atmosphere. *Scientific Reports*, 2019, 9(1): 2233.
- [ 11 ] Andreae M O, Ferek R J, Bermond F, Byrd K P, Engstrom R T, Hardin S, Houmère P D, LeMarrec F, Raemdonck R, Chatfield R B. Dimethyl sulfide in the marine atmosphere. *Journal of Geophysical Research*, 1985, 90(D7): 12891-12900.
- [ 12 ] Bates T S, Cline J D. The role of the ocean in a regional sulfur cycle. *Journal of Geophysical Research*, 1985, 90(C5): 9168-9172.
- [ 13 ] Charlson R J, Lovelock J E, Andreae M O, Warren S G. Oceanic phytoplankton, atmospheric sulphur, cloud albedo and climate. *Nature*, 1987, 326(6114): 655-661.
- [ 14 ] Savoie D L, Prospero J M. Comparison of oceanic and continental sources of non-sea-salt sulphate over the Pacific Ocean. *Nature*, 1989, 339(6227): 685-687.
- [ 15 ] Shooter D, Brimblecombe P. Dimethylsulphide oxidation in the ocean. *Deep Sea Research Part A. Oceanographic Research Papers*, 1989, 36(4): 577-585.
- [ 16 ] Simó R. Production of atmospheric sulfur by oceanic plankton: biogeochemical, ecological and evolutionary links. *Trends in Ecology & Evolution*, 2001, 16(6): 287-294.
- [ 17 ] Quinn P K, Bates T S. The case against climate regulation via oceanic phytoplankton sulphur emissions. *Nature*, 2011, 480(7375): 51-56.
- [ 18 ] Jones G, Curran M, Deschaseaux E, Omori Y, Tanimoto H, Swan H, Eyre B, Ivey J, McParland E, Gabric A, Cropp R. The flux and emission of dimethylsulfide from the Great Barrier Reef region and potential influence on the climate of NE Australia. *Journal of Geophysical Research*, 2018, 123(24): 13835-13856.
- [ 19 ] Jarníková T, Dacey J, Lizotte M, Levasseur M, Tortell P. The distribution of methylated sulfur compounds, DMS and DMSP, in Canadian subarctic and Arctic marine waters during summer 2015. *Biogeosciences*, 2018, 15(8): 2449-2465.
- [ 20 ] Walker C F, Harvey M J, Smith M J, Bell T G, Saltzman E S, Marriner A S, McGregor J A, Law C S. Assessing the potential for dimethylsulfide enrichment at the sea surface and its influence on air-sea flux. *Ocean Science*, 2016, 12(5): 1033-1048.
- [ 21 ] Tesdal J E, Christian J R, Monahan A H, von Salzen K. Sensitivity of modelled sulfate aerosol and its radiative effect on climate to ocean DMS concentration and air-sea flux. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2016, 16(17): 10847-10864.
- [ 22 ] Zavarsky A, Goddijn-Murphy L, Steinhoff T, Marandino C A. Bubble-mediated gas transfer and gas transfer suppression of DMS and CO<sub>2</sub>. *Journal of Geophysical Research*, 2018, 123(12): 6624-6647.
- [ 23 ] Smith M J, Walker C F, Bell T G, Harvey M J, Saltzman E S, Law C S. Gradient flux measurements of sea-air DMS transfer during the Surface Ocean Aerosol Production (SOAP) experiment. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2018, 18(8): 5861-5877.

- [24] Pandey S K, Kim K H. A review of methods for the determination of reduced sulfur compounds (RSCs) in air. *Environmental Science & Technology*, 2009, 43(9): 3020-3029.
- [25] Barnard W R, Andreae M O, Watkins W E, Bingemer H, Georgii H W. The flux of dimethylsulfide from the oceans to the atmosphere. *Journal of Geophysical Research*, 1982, 87(C11): 8787-8793.
- [26] Curran M A J, Jones G B, Burton H. Spatial distribution of dimethylsulfide and dimethylsulfoniopropionate in the Australasian sector of the Southern Ocean. *Journal of Geophysical Research*, 1998, 103(D13): 16677-16689.
- [27] Dacey J W H, Howse F A, Michaels A F, Wakeham S G. Temporal variability of dimethylsulfide and dimethylsulfoniopropionate in the Sargasso Sea. *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, 1998, 45(12): 2085-2104.
- [28] Yang G P, Watanabe S, Tsunogai S. Distribution and cycling of dimethylsulfide in surface microlayer and subsurface seawater. *Marine Chemistry*, 2001, 76(3): 137-153.
- [29] Zemmink H J, Gieskes W W C, Klaassen W, De Groot H W, De Baar H J W, Dacey J W H, Hintsa E J, McGillis W R. Simultaneous use of relaxed eddy accumulation and gradient flux techniques for the measurement of sea-to-air exchange of dimethyl sulphide. *Atmospheric Environment*, 2002, 36(36/37): 5709-5717.
- [30] Yang J, Yang G P, Zhang H H, Zhang S H. Temporal variations of dimethylsulfide and dimethylsulfoniopropionate in the southern Yellow Sea in spring and autumn. *Acta Oceanologica Sinica*, 2016, 35(2): 76-87.
- [31] Jian S, Zhang H H, Zhang J, Yang G P. Spatiotemporal distribution characteristics and environmental control factors of biogenic dimethylated sulfur compounds in the East China Sea during spring and autumn. *Limnology and Oceanography*, 2018, 63(S1): S280-S298.
- [32] Liu Y, Liu C Y, Yang G P, Zhang H H, Zhang S H. Biogeochemistry of dimethylsulfoniopropionate, dimethylsulfide and acrylic acid in the Yellow Sea and the Bohai Sea during autumn. *Environmental Chemistry*, 2016, 13(1): 127-139.
- [33] Lee G, Park J, Jang Y, Lee M, Kim K R, Oh J R, Kim D, Yi H I, Kim T Y. Vertical variability of seawater DMS in the South Pacific Ocean and its implication for atmospheric and surface seawater DMS. *Chemosphere*, 2010, 78(8): 1063-1070.
- [34] Zhang M M, Chen L Q. Continuous underway measurements of dimethyl sulfide in seawater by purge and trap gas chromatography coupled with pulsed flame photometric detection. *Marine Chemistry*, 2015, 174: 67-72.
- [35] Swan H B, Ivey J P, Jones G B, Eyre B D. The validation and measurement uncertainty of an automated gas chromatograph for marine studies of atmospheric dimethylsulfide. *Analytical Methods*, 2015, 7(9): 3893-3902.
- [36] Jang S, Park K T, Lee K, Suh Y S. An analytical system enabling consistent and long-term measurement of atmospheric dimethyl sulfide. *Atmospheric Environment*, 2016, 134: 217-223.
- [37] Kelly T J, Kenny D V. Continuous determination of dimethylsulfide at part-per-trillion concentrations in air by atmospheric pressure chemical ionization mass spectrometry. *Atmospheric Environment. Part A. General Topics*, 1991, 25(10): 2155-2160.
- [38] Bandy A R, Thornton D C, Driedger III A R. Airborne measurements of sulfur dioxide, dimethyl sulfide, carbon disulfide, and carbonyl sulfide by isotope dilution gas chromatography/mass spectrometry. *Journal of Geophysical Research*, 1993, 98(D12): 23423-23433.
- [39] Bandy A R, Thornton D C, Tu F H, Blomquist B W, Nadler W, Mitchell G M, Lenschow D H. Determination of the vertical flux of dimethyl sulfide by eddy correlation and atmospheric pressure ionization mass spectrometry (APIMS). *Journal of Geophysical Research*, 2002, 107(D24): 4743.
- [40] Blomquist B W, Fairall C W, Huebert B J, Kieber D J, Westby G R. DMS sea-air transfer velocity: direct measurements by eddy covariance and parameterization based on the NOAA/COARE gas transfer model. *Geophysical Research Letters*, 2006, 33(7): L07601.
- [41] Blomquist B W, Huebert B J, Fairall C W, Falona I C. Determining the sea-air flux of dimethylsulfide by eddy correlation using mass spectrometry. *Atmospheric Measurement Techniques*, 2010, 3(1): 1-20.
- [42] Blomquist B W, Huebert B J, Fairall C W, Bariteau L, Edson J B, Hare J E, McGillis W R. Advances in air-sea CO<sub>2</sub> flux measurement by eddy correlation. *Boundary-Layer Meteorology*, 2014, 152(3): 245-276.
- [43] Tortell P D. Dissolved gas measurements in oceanic waters made by membrane inlet mass spectrometry. *Limnology and Oceanography: Methods*, 2005, 3(1): 24-37.
- [44] Kameyama S, Tanimoto H, Inomata S, Tsunogai U, Ooki A, Yokouchi Y, Takeda S, Obata H, Uematsu M. Equilibrator inlet-proton transfer reaction-mass spectrometry (EI-PTR-MS) for sensitive, high-resolution measurement of dimethyl sulfide dissolved in seawater. *Analytical Chemistry*, 2009, 81(21): 9021-9026.
- [45] Said-Ahmad W, Amrani A. A sensitive method for the sulfur isotope analysis of dimethyl sulfide and dimethylsulfoniopropionate in seawater. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 2013, 27(24): 2789-2796.
- [46] Tanimoto H, Kameyama S, Iwata T, Inomata S, Omori Y. Measurement of air-sea exchange of dimethyl sulfide and acetone by PTR-MS coupled with gradient flux technique. *Environmental Science & Technology*, 2014, 48(1): 526-533.
- [47] Kim M J, Zoerb M C, Campbell N R, Zimmermann K J, Blomquist B W, Huebert B J, Bertram T H. Revisiting benzene cluster cations for the chemical ionization of dimethyl sulfide and select volatile organic compounds. *Atmospheric Measurement Techniques*, 2016, 9(4): 1473-1484.
- [48] Iyadomi S, Ezoe K, Ohira S I, Toda K. Monitoring variations of dimethyl sulfide and dimethylsulfoniopropionate in seawater and the atmosphere based on sequential vapor generation and ion molecule reaction mass spectrometry. *Environmental Science: Processes & Impacts*, 2016, 18(4): 464-472.
- [49] Jiang J C, Wang Y, Hou K Y, Hua L, Chen P, Liu W, Xie Y Y, Li H Y. Photoionization-generated dibromomethane cation chemical ionization source for time-of-flight mass spectrometry and its application on sensitive detection of volatile sulfur compounds. *Analytical Chemistry*, 2016, 88(10): 5028-5032.
- [50] Benner R L, Stedman D H. Universal sulfur detection by chemiluminescence. *Analytical Chemistry*, 1989, 61(11): 1268-1271.

- [51] Hills A J, Lenschow D H, Birks J W. Dimethyl sulfide measurement by fluorine-induced chemiluminescence. *Analytical Chemistry*, 1998, 70(9): 1735-1742.
- [52] Green B C, Suggest D J, Hills A, Steinke M. Optimisation of a fast DMS sensor (FDS) for real time quantification of dimethyl sulfide production by algae. *Biogeochemistry*, 2011, 110(1/3): 163-172.
- [53] Nagahata T, Kajiura H, Ohira S I, Toda K. Simple field device for measurement of dimethyl sulfide and dimethylsulfoniopropionate in natural waters, based on vapor generation and chemiluminescence detection. *Analytical Chemistry*, 2013, 85(9): 4461-4467.
- [54] Simó R, Dachs J. Global ocean emission of dimethylsulfide predicted from biogeophysical data. *Global Biogeochemical Cycles*, 2002, 16(4): 1018.
- [55] Land P E, Shutler J D, Bell T G, Yang M. Exploiting satellite earth observation to quantify current global oceanic DMS flux and its future climate sensitivity. *Journal of Geophysical Research*, 2014, 119(11): 7725-7740.
- [56] Galí M, Devred E, Levasseur M, Royer S J, Babin M. A remote sensing algorithm for planktonic dimethylsulfoniopropionate (DMSP) and an analysis of global patterns. *Remote Sensing of Environment*, 2015, 171: 171-184.
- [57] Galí M, Levasseur M, Devred E, Simó R, Babin M. Sea-surface dimethylsulfide (DMS) concentration from satellite data at global and regional scales. *Biogeosciences*, 2018, 15(11): 3497-3519.
- [58] Blondeau-Patissier D, Gower J F R, Dekker A G, Phinn S R, Brando V E. A review of ocean color remote sensing methods and statistical techniques for the detection, mapping and analysis of phytoplankton blooms in coastal and open oceans. *Progress in Oceanography*, 2014, 123: 123-144.
- [59] 杨桂朋, 康志强, 景伟文, 陆小兰, 高先池. 海水中痕量 DMS 和 DMSP 分析方法的研究. *海洋与湖沼*, 2007, 38(4): 322-328.
- [60] Royer S J, Galí M, Saltzman E S, McCormick C A, Bell T G, Simó R. Development and validation of a shipboard system for measuring high-resolution vertical profiles of aqueous dimethylsulfide concentrations using chemical ionisation mass spectrometry. *Environmental Chemistry*, 2014, 11(3): 309-317.
- [61] Berresheim H, Huey J W, Thorn R P, Eisele F L, Tanner D J, Jefferson A. Measurements of dimethyl sulfide, dimethyl sulfoxide, dimethyl sulfone, and aerosol ions at Palmer Station, Antarctica. *Journal of Geophysical Research*, 1998, 103(D1): 1629-1637.
- [62] Mungall E L, Croft B, Lizotte M, Thomas J L, Murphy J G, Levasseur M, Martin R V, Wentzell J J B, Liggio J, Abbatt J P D. Dimethyl sulfide in the summertime Arctic atmosphere: measurements and source sensitivity simulations. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2016, 16(11): 6665-6680.
- [63] Liss P S, Slater P G. Flux of gases across the air-sea interface. *Nature*, 1974, 247(5438): 181-184.
- [64] Liss P S, Merliwa L. Air-sea gas exchange rates: introduction and synthesis//Buat-Ménard P, ed. *The Role of Air-Sea Exchange in Geochemical Cycling*. Dordrecht: Springer, 1986: 113-127.
- [65] Wanninkhof R. Relationship between wind speed and gas exchange over the ocean. *Journal of Geophysical Research*, 1992, 97(C5): 7373-7382.
- [66] Nightingale P D, Malin G, Law C S, Watson A J, Liss P S, Liddicoat M I, Boutin J, Upstill-Goddard R C. In situ evaluation of air-sea gas exchange parameterizations using novel conservative and volatile tracers. *Global Biogeochemical Cycles*, 2000, 14(1): 373-387.
- [67] Ho D T, Law C S, Smith M J, Schlosser P, Harvey M, Hill P. Measurements of air-sea gas exchange at high wind speeds in the Southern Ocean: implications for global parameterizations. *Geophysical Research Letters*, 2006, 33(16): L16611.
- [68] Zavarisky A, Marandino C A. The influence of transformed Reynolds number suppression on gas transfer parameterizations and global DMS and CO<sub>2</sub> fluxes. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2019, 19(3): 1819-1834.
- [69] 张麋鸣, 陈立奇, 汪建君. 南大洋二甲基硫海—气交换过程研究进展. *地球科学进展*, 2013, 28(9): 1015-1024.
- [70] Saltzman E S, Cooper D J. Dimethyl sulfide and hydrogen sulfide in marine air//Saltzman E S, Cooper W J, eds. *Biogenic Sulfur in the Environment*. Washington: American Chemical Society, 1989: 330-351.
- [71] Chen G, Davis D, Kasibhatla P, Bandy A, Thornton D, Blake D. A mass-balance/photochemical assessment of DMS sea-to-air flux as inferred from NASA GTE PEM-West A and B observations. *Journal of Geophysical Research*, 1999, 104(D5): 5471-5482.
- [72] Davis D, Chen G, Bandy A, Thornton D, Eisele F, Mauldin L, Tanner D, Lenschow D, Fuelberg H, Huebert B, Heath J, Clarke A, Blake D. Dimethyl sulfide oxidation in the equatorial Pacific: comparison of model simulations with field observations for DMS, SO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(g), MSA(g), MS and NSS. *Journal of Geophysical Research*, 1999, 104(D5): 5765-5784.
- [73] 张洪海. 中国东海、黄海 DMS 和 DMSP 的生物地球化学研究[D]. 青岛: 中国海洋大学, 2009.
- [74] Edson J B, Jampana V, Weller R A, Bigorre S P, Plueddemann A J, Fairall C W, Miller S D, Mahrt L, Vickers D, Hersbach H. On the exchange of momentum over the open ocean. *Journal of Physical Oceanography*, 2013, 43(8): 1589-1610.
- [75] Lenschow D H, Paluch I R, Bandy A R, Thornton D C, Blake D R, Simpson I. Use of a mixed-layer model to estimate dimethylsulfide flux and application to other trace gas fluxes. *Journal of Geophysical Research*, 1999, 104(D13): 16275-16295.
- [76] Wyngaard J C, Brost R A. Top-down and bottom-up diffusion of a scalar in the convective boundary layer. *Journal of the Atmospheric Sciences*, 1984, 41(1): 102-112.
- [77] Marandino C A, De Bruyn W J, Miller S D, Saltzman E S. Eddy correlation measurements of the air/sea flux of dimethylsulfide over the North Pacific Ocean. *Journal of Geophysical Research*, 2007, 112(D3): D03301.
- [78] Landwehr S, Miller S D, Smith M J, Bell T G, Saltzman E S, Ward B. Using eddy covariance to measure the dependence of air-sea CO<sub>2</sub> exchange rate on friction velocity. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2018, 18(6): 4297-4315.
- [79] Huebert B J, Blomquist B W, Hare J E, Fairall C W, Johnson J E, Bates T S. Measurement of the sea-air DMS flux and transfer velocity using eddy correlation. *Geophysical Research Letters*, 2004, 31(23): L23113.
- [80] Zemmeling H J, Gieskes W W C, Klaassen W, Beukema W J, De Groot H W, De Baar H J W, Hintsa E J, McGillis W R, Dacey J W H.

- Relaxed eddy accumulation measurements of the sea-to-air transfer of dimethylsulfide over the northeastern Pacific. *Journal of Geophysical Research*, 2004, 109(C1): C01025.
- [81] Hints E J, Dacey J W H, McGillis W R, Edson J B, Zappa C J, Zemmelenk H J. Sea-to-air fluxes from measurements of the atmospheric gradient of dimethylsulfide and comparison with simultaneous relaxed eddy accumulation measurements. *Journal of Geophysical Research*, 2004, 109(C1): C01026.
- [82] 于娟, 赵丽军, 杨桂朋, 田继远, 刘伟, 许超平. 海水 pH 对颗石藻生长以及二甲基硫产生的影响. *中国海洋大学学报*, 2015, 45(02): 72-79.
- [83] 李江萍, 张洪海, 杨桂朋. 夏季中国东海生源有机硫化物的分布及其影响因素研究. *环境科学*, 2015, 36(1): 49-55.
- [84] 胡敏, 任久长, 蒋林, 方晨, 唐孝炎. 海水中二甲基硫含量与海洋环境因子间关系的研究. *环境科学*, 1998, 19(4): 9-12.
- [85] Yang G P, Zhang H H, Su L P, Zhou L M. Biogenic emission of dimethylsulfide (DMS) from the North Yellow Sea, China and its contribution to sulfate in aerosol during summer. *Atmospheric Environment*, 2009, 43(13): 2196-2203.
- [86] 马奇菊, 胡敏, 田旭东, 刘玲莉, 朱彤. 青岛近岸海域二甲基硫排放和大气中二甲基硫浓度变化. *环境科学*, 2004, 25(1): 20-24.
- [87] Yang G P, Song Y Z, Zhang H H, Li C X, Wu G W. Seasonal variation and biogeochemical cycling of dimethylsulfide (DMS) and dimethylsulfoniopropionate (DMSP) in the Yellow Sea and Bohai Sea. *Journal of Geophysical Research*, 2014, 119(12): 8897-8915.
- [88] Yang G P, Zhang S H, Zhang H H, Yang J, Liu C Y. Distribution of biogenic sulfur in the Bohai Sea and northern Yellow Sea and its contribution to atmospheric sulfate aerosol in the late fall. *Marine Chemistry*, 2015, 169: 23-32.
- [89] Zhai X, Zhang H H, Yang G P, Li J L, Yuan D. Distribution and sea-air fluxes of biogenic gases and relationships with phytoplankton and nutrients in the central basin of the South China Sea during summer. *Marine Chemistry*, 2018, 200: 33-44.
- [90] Jian S, Zhang H H, Zhang J, Yang G P. Spatiotemporal distribution characteristics and environmental control factors of biogenic dimethylated sulfur compounds in the East China Sea during spring and autumn. *Limnology and Oceanography*, 2018, 63(S1): S280-S298.
- [91] Zhang S H, Sun J, Liu J L, Wang N, Zhang H H, Zhang X H, Yang G P. Spatial distributions of dimethyl sulfur compounds, DMSP-lyase activity, and phytoplankton community in the East China Sea during fall. *Biogeochemistry*, 2017, 133(1): 59-72.
- [92] Wu X, Li P F, Liu C Y, Zhang H H, Yang G P, Zhang S H, Zhu M X. Biogeochemistry of dimethylsulfide, dimethylsulfoniopropionate, and acrylic acid in the Changjiang Estuary and the East China Sea. *Journal of Geophysical Research*, 2017, 122(12): 10245-10261.
- [93] Shen P P, Tang Y N, Liu H J, Li G, Wang Y, Qi Y Z. Dimethylsulfide and dimethylsulfoniopropionate production along coastal waters of the northern South China Sea. *Continental Shelf Research*, 2016, 117: 118-125.
- [94] Omori Y, Tanimoto H, Inomata S, Ikeda K, Iwata T, Kameyama S, Uematsu M, Gamo T, Ogawa H, Furuya K. Sea-to-air flux of dimethyl sulfide in the South and North Pacific Ocean as measured by proton transfer reaction-mass spectrometry coupled with the gradient flux technique. *Journal of Geophysical Research*, 2017, 122(13): 7216-7231.
- [95] Webb A L, Leedham-Elvidge E, Hughes C, Hopkins F E, Malin G, Bach L T, Schulz K, Crawford K, Brussaard C P D, Stühr A, Riebesell U, Liss P S. Effect of ocean acidification and elevated  $f\text{CO}_2$  on trace gas production by a Baltic Sea summer phytoplankton community. *Biogeosciences*, 2016, 13(15): 4595-4613.
- [96] Bell T G, De Bruyn W, Miller S D, Ward B, Christensen K H, Saltzman E S. Air-sea dimethylsulfide (DMS) gas transfer in the North Atlantic: evidence for limited interfacial gas exchange at high wind speed. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2013, 13(21): 11073-11087.
- [97] Marandino C A, De Bruyn W J, Miller S D, Saltzman E S. DMS air/sea flux and gas transfer coefficients from the North Atlantic summertime coccolithophore bloom. *Geophysical Research Letters*, 2008, 35(23): L23812.
- [98] Archer S D, Stefels J, Airs R L, Lawson T, Smyth T J, Rees A P, Geider R J. Limitation of dimethylsulfoniopropionate synthesis at high irradiance in natural phytoplankton communities of the Tropical Atlantic. *Limnology and Oceanography*, 2018, 63(1): 227-242.
- [99] Viswanadham R, Bharathi M D, Sarma V V S S. Variations in concentrations and fluxes of dimethylsulfide (DMS) from the Indian estuaries. *Estuaries and Coasts*, 2016, 39(3): 695-706.