

秋季东海挥发性卤代烃的分布和海-气通量研究

李冠霖¹, 何真¹, 杨桂朋^{1,2*}, 袁达¹ (1.中国海洋大学化学化工学院, 山东 青岛 266100; 2.海洋国家实验室海洋生态与环境科学功能实验室, 山东 青岛 266071)

摘要: 于2015年10月19日~11月02日对东海表层海水和PN断面不同深度海水中4种VHCs浓度进行了测定,并同时测定了调查海域大气中C₂Cl₄和3种CFCs浓度.海水中CH₃I、CH₃Br、CHBr₃和C₂Cl₄浓度水平分布总体呈现近岸高于外海的趋势;PN断面4种VHCs浓度高值出现在表面混合层.海水中4种VHCs分布受到长江冲淡水、黑潮水、生物生产释放以及人为污染等多种因素的影响.相关性分析表明CH₃I与Chl-*a*之间存在显著相关性,推断浮游植物生物量可能影响碘甲烷浓度分布.CH₃I与CH₃Br和CHBr₃之间也有一定的相关性,推测3种VHCs存在相似的来源或去除机制.东海大气中3种CFCs大气浓度值低于全球平均值,表明我国CFCs的排放逐步降低.后向轨迹分析表明来自近岸陆源污染物的扩散和输送是东海大气中C₂Cl₄、CFC-11、CFC-113和CFC-114的重要来源.海水中4种VHCs海-气通量的估算结果表明秋季东海是大气中CH₃I、CH₃Br、CHBr₃和C₂Cl₄的源.

关键词: 挥发性卤代烃; 分布; 海洋大气; 海-气通量; 东海

中图分类号: X511,X142 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-6923(2017)05-1724-11

Distribution characteristics and sea-to-air fluxes of volatile halocarbons in the East China Sea in autumn. LI Guan-lin¹, HE Zhen¹, YANG Gui-peng^{1,2,*}, YUAN Da¹ (1.College of Chemistry and Chemical Engineering, Ocean University of China, Qingdao 266100, China; 2.Laboratory for Marine Ecology and Environmental Science, Qingdao National Laboratory for Marine Science and Technology, Qingdao 266071, China). *China Environmental Science*, 2017,37(5): 1724~1734

Abstract: The concentrations of four kinds of VHCs including CH₃I, CH₃Br, CHBr₃ and C₂Cl₄ in the East China Sea were measured during the period of 19 October 2015 to 2 November 2015. Furthermore, C₂Cl₄ and three kinds of CFCs concentrations in the marine atmosphere were determined. The concentrations of CH₃I, CH₃Br, CHBr₃ and C₂Cl₄ in the coastal waters were higher than those in the open sea. In the PN section the vertical distribution of VHCs had a common feature that the maxima appeared in the upper mixed layer. The distributions of the four kinds of VHCs were significantly influenced by the Yangtze River runoff, the Kuroshio water, biological production and anthropogenic activities. A positive correlation was found between the CH₃I and chlorophyll-*a* (Chl-*a*) concentrations in the surface seawater, indicating that phytoplankton biomass might play an important role in the distribution of CH₃I. Besides, a marked positive correlation among the CH₃I, CH₃Br and CHBr₃ concentrations were observed, suggesting that they might have some common sources and removal pathways. The atmospheric concentrations of the three kinds of CFCs were lower than the global averages, showed that the emissions of CFCs in China were progressively reduced. According to the analysis results of backward trajectories, the offshore terrigenous pollutant diffusion and transport were the main source of C₂Cl₄, CFC-11, CFC-113 and CFC-114 in the East China Sea atmosphere. The sea-to-air flux data indicated that the entire East China Sea shelf acted as a source for atmospheric CH₃I, CH₃Br, CHBr₃ and C₂Cl₄ during the study period.

Key words: volatile halocarbon; distribution; marine atmosphere; sea-to-air flux; East China Sea

挥发性卤代烃(VHCs)是一类重要的大气痕量气体,而海洋是大气中卤素(Br和I)的一个巨大储库.Lovelock^[1]首先报告了海水中含有CH₃X (Br和I),使其在海洋环境中的来源与迁移途径受到了更广泛的关注. CH₃X在大气中不仅直接与O₃反应产生卤氧自由基(XO),直接造成大气中臭

氧的破坏,并且通过大气化学反应影响大气中其

收稿日期: 2016-09-30

基金项目: 国家自然科学基金(41320104008,41506088);山东省博士后创新基金(82214237);中央高校青年教师专项基金(841513026);山东省“泰山学者”建设工程

* 责任作者, 教授, gpyang@ouc.edu.cn

它气体的浓度(如 NO_4)^[2],从而直接或者间接的影响到全球气候^[3].大多数氯代烃也是有机污染物(如 C_2Cl_4).其对全球环境和气候的影响也主要体现在对大气对流层及平流层中臭氧的破坏^[4].海洋中 VHCs 一部分由海洋外部系统输入称为人为源,是指人类活动产生释放的 VHCs 经过河流或海-气界面交换进入海洋.另一部分由海域内部产生称为自然源,是指生物作用和化学过程合成释放而产生的 VHCs.表层海水中 VHCs 和上方大气均存在不同的溶解状态,海-气界面是重要的气体交换场所之一.大气中 VHCs 的源和汇受到了海水中 VHCs 的释放产生不同的变化的影响.海洋中 VHCs 的浓度分布与影响因素、海-气通量与全球循环的研究早已成为国际的研究热点,是上层海洋与低层大气研究(SOLAS)的核心内容之一.已经认知的影响海洋中 VHCs 生产与迁移转化过程的环境参数仍然很少,尝试建立的全球模式预测结果与实际海域 VHCs 的现场监测有很大的差距,还有许多不足和亟待解决的问题.本文通过探讨东海 CH_3I 、 CH_3Br 、 CHBr_3 和 C_2Cl_4 的浓度分布特征、海-气通量以及东海大气中 C_2Cl_4 和 3 种 CFCs(CFC-11、CFC-113 和 CFC-114)浓度分布,进一步提高在区域尺度上对海洋排放的 VHCs 温室气体的认识,为全球 VHCs 的数据库提供第一手近岸和陆架海域调查资料.

1 材料与方法

1.1 仪器装置

GC- μECD 气相色谱(Agilent 6890N);数据记录和处理采用 G2070 化学工作站(美国安捷伦公司);色谱柱采用 DB-624 弹性石英毛细管柱($60\text{m} \times 0.530\text{mm} \times 3.00\mu\text{m}$);吹扫-捕集装置;Entech 3100 多通道采样罐清洗系统;Entech 7100 低温预浓缩系(Pre-concentrator);Entech 4600 动态稀释仪;气相色谱/质谱仪(HP Agilent 5890/5973-GC/MSD);容积为 3.2L 内壁被抛光的不锈钢采样罐(Canister).

1.2 试剂

22 种 VHCs 混合液体标准样品;39 种卤代烃浓度均为 1×10^{-6} (以混合体积分数计)的混标气体

(美国 Spectra Gases 公司提供);色谱纯甲醇:HPLC,Caledon Laboratories Ltd, Canada; $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ 干燥剂,分析纯,天津广成化学试剂有限公司; CO_2 吸附剂(Merck 试剂公司);高纯 N_2 纯度 99.999%(青岛合利气体有限公司)

1.3 实验方法

本航次于 2015 年 10 月 19 日-11 月 2 日随“东方红 2 号”科研调查船对东海进行了现场调查,调查海区 and 站位如图 1 所示.本航次大面站 22 个,每站采集表层海水研究 4 种 VHCs 浓度水平分布并在 PN 断面采集不同水层的海水研究 4 种 VHCs 浓度的垂直分布,同时对东海大气中 C_2Cl_4 和三种 CFCs 浓度分布进行研究.采集站位为 P3、P5、P9、P12、QT1、QT8、QT11 和 QT15 八个站位.

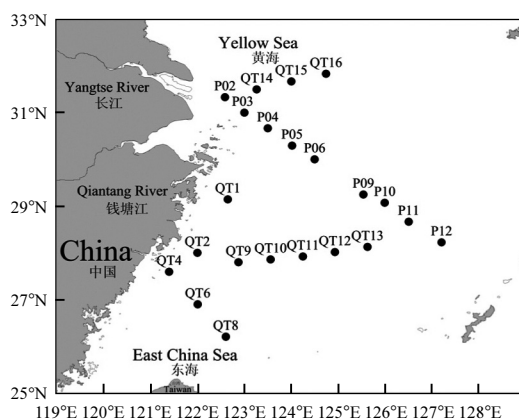


图 1 2015 年秋季中国东海调查站位示意

Fig.1 Locations of sampling stations in the East China Sea in autumn 2015

海水样品由 Niskin 采水器采集,先用少量海水润洗注射器 2~3 次,再用一根硅胶管直接取样到 100mL 注射器,然后用三通阀密封注射器.取样过程要避免产生气泡和较大的涡流,防止空气造成样品污染^[5].样品采集后立即运用吹扫-捕集气相色谱法尽快测定,用外标法进行定量分析,该方法的精确度为 $1.83\% \sim 3.97\%$,检出限为 $0.36 \sim 0.48\text{pmol} \cdot \text{L}^{-1}$,具体测定方法见文献^[6].海洋大气样品由真空的采样罐采集.将清洗干净并抽成真空的采样罐置于船体顶层甲板(距离海平面大约 10m),迎着风向(防止船体排放污染)进行采样,采集后返回陆地实验室后用预浓缩仪(Entech

7100pre-concentrator)和气相色谱-质谱检测器(Agilent 5973N GC-MSD)联用仪进行测定,用外标法进行定量分析,方法检测限为 $0.5 \times 10^{-12} \sim 4.2 \times 10^{-12}$,精密度为 1%~6%,具体测定方法见文献[7].

Chl-*a* 的测定:采集的 Chl-*a* 滤膜样品,采用 Parsons 提出的荧光法进行测定分析[8].现场海水

温度、盐度等一系列参数由 CTD 探头在海水采集时同步测定,风速由船载风速仪在距离海面约 10m 的距离进行测量.

2 结果与讨论

2.1 秋季东海表层海水 VHCs 浓度的水平分布

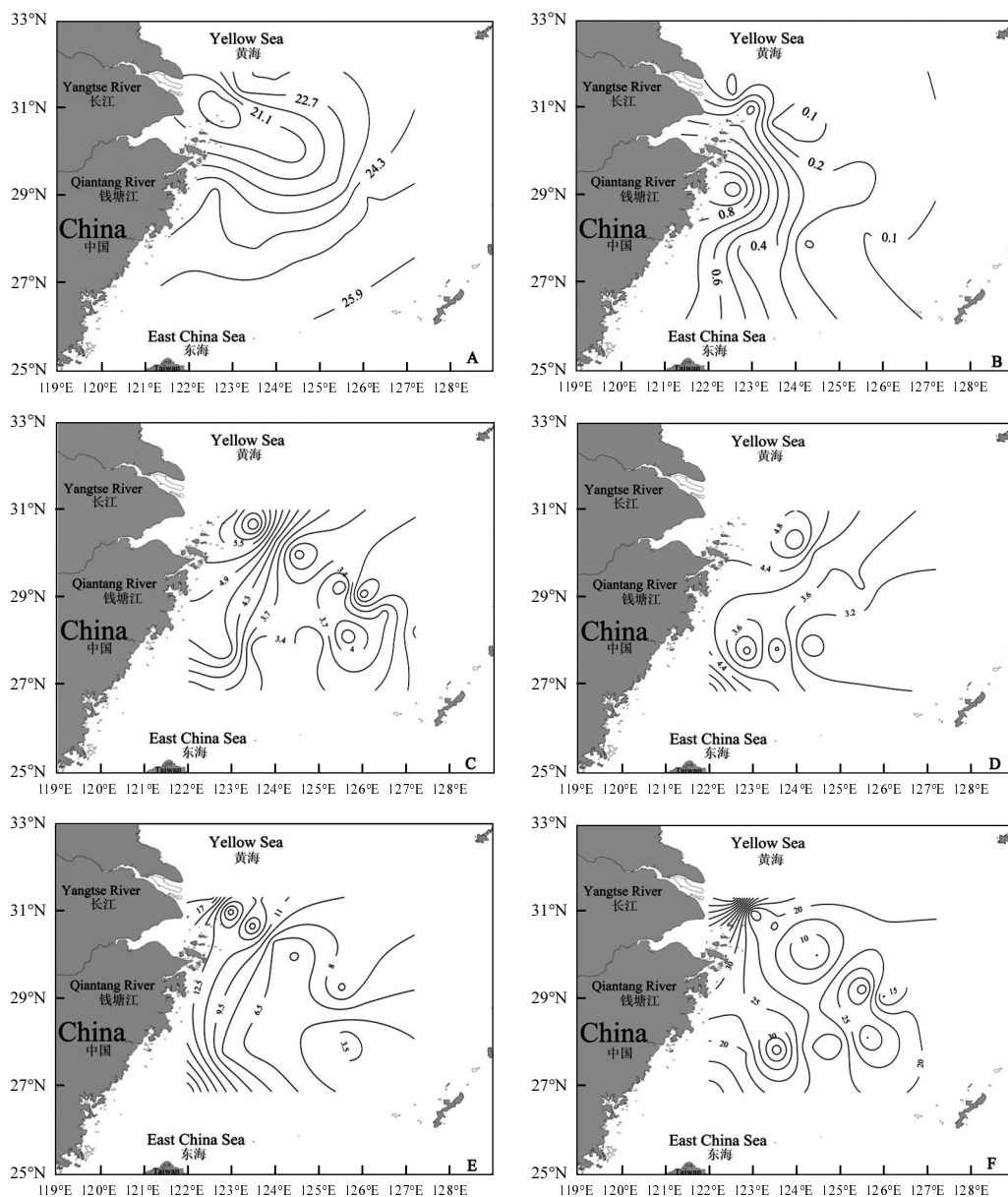


图 2 秋季东海表层海水中温度(°C)、Chl-*a*(μg/L)和 4 种 VHCs(pmol/L)浓度水平分布

Fig.2 Horizontal distributions of temperature (°C), Chl-*a* (μg/L), CH₃I, CH₃Br, CHBr₃ and C₂Cl₄ (pmol/L) in the surface water of the East China Sea in autumn

A:温度;B:Chl-*a*;C:CH₃I;D:CH₃Br;E:CHBr₃;F:C₂Cl₄

本航次调查结果表明,秋季东海表层海水中 CH_3I 、 CH_3Br 、 CHBr_3 和 C_2Cl_4 的平均浓度和范围分别是 3.74pmol/L(1.45~6.74pmol/L)、4.14pmol/L(2.46~5.99pmol/L)、8.70pmol/L(2.78~19.90pmol/L)和 22.92pmol/L(4.72~80.49pmol/L)。4 种 VHCs 浓度范围与文献报道一致^[6],其浓度分布见图 2。

调查海域处于黑潮、台湾暖流、长江冲淡水、浙闽沿岸流的综合作用区^[9-11]。温度受到陆源输入影响呈现出由西北向东南增大的趋势(图 2A)。调查海域冬季 $\text{Chl-}a$ 整体较低,表层海水中 $\text{Chl-}a$ 的浓度范围在 0.04~1.08 $\mu\text{g/L}$,平均浓度为 0.32 $\mu\text{g/L}$ 。总体趋势为近岸高,外海低。 $\text{Chl-}a$ 在 QT1 站位出现极大值(1.07 $\mu\text{g/L}$),推测由于受到近岸长江冲淡水陆源输入的影响^[12]。受到东北季风影响,秋季长江冲淡水沿岸南下,成为江浙沿岸流的主要组成部分,此外其富含丰富的营养盐,给浮游植物生长提供了良好的条件,使得该海域出现 $\text{Chl-}a$ 的最大值,与 Ching 等^[13]的报道相一致。 $\text{Chl-}a$ 最小值区域出现在东海的 P12 海域,这可能受到高温高盐低营养盐的黑潮水入侵的影响。

4 种 VHCs 均呈现近岸高远海低的特点(图 2C~2F)。 CH_3I 和 CH_3Br 浓度高值区均在长江冲淡水区 P05 站位(6.74pmol/L 和 5.99pmol/L)。此外浙江沿岸地区这 2 种 VHCs 浓度相对也较高。一方面,这些海域 2 种 VHCs 浓度分布受到长江冲淡水输入的影响。另一方面,在浙江近岸海区长江冲淡水带来丰富的营养盐,它的结构浓度直接影响到浮游植物的生长及其对 VHCs 的生产释放。所以这些海域海水中 CH_3I 和 CH_3Br 在一定程度上也可能来自于生物释放。在浙江近岸海区长江冲淡水带来丰富的营养盐,它的结构浓度直接影响到浮游植物的生长及其对 VHCs 的生产释放。文献报道近岸或上升流区浮游植物 CH_3I 年产生量在 4.4~78.0 $\text{Gg}^{[14-15]}$,总体来说 CH_3I 和 CH_3Br 水平分布略有不同,其原因可能是与调查海域生物种群结构有关。2 种 VHCs 之所以没有出现在长江口海域可能是由于长江入海口存在强烈的湍流和水质较高的浑浊度,抑制了浮游植物的光合作用和 VHCs 生产释放。 CH_3I 和 CH_3Br 的低值区

出现在在东海外海海域 P10 站位(1.45pmol/L 和 2.46pmol/L),此区域叶绿素浓度也相对较低,推测该海域 CH_3I 和 CH_3Br 低值与东海东部台湾暖流和黑潮水水团的混合低营养盐的条件限制有关。 CHBr_3 浓度分布在苏南近海和长江口流域均出现高值区(站位 QT6:19.90pmol/L;站位 P02:19.06pmol/L)。这些海域 CHBr_3 的浓度高值,与 Abrahamsson 等报道的大洋海域浓度相当^[16]。文献[17-19]报道海水在氯化过程,卤仿是主要的副产品,由此推断这些海域的 CHBr_3 浓度分布受到浙江沿岸发达工业废水的入侵,长江冲淡水及浙江沿岸工业废水携带高浓度 CHBr_3 导致。此外,海水中 CHBr_3 以生物来源为主^[20-21],该海域同时受到台湾暖流、长江冲淡水、浙江沿岸上升流作用^[22],可能促进某些种类的藻类(硅藻、蓝藻等)生长,释放更多 CHBr_3 。表层海水 C_2Cl_4 浓度高值区出现在长江口附近海域 P02 站位(80.49pmol/L),其主要受到长江冲淡水输入的影响。Biziuk 等^[23]曾经报道过河流淡水中 VHCs 一般高出海水浓度 1~3 个数量级。工业废水以及城市污水等陆源的输入是其主要来源。

表 1 秋季东海表层海水 4 种 VHCs 及环境因子相关性分析

Table 1 Correlation among the VHCs and environmental parameters in the East China Sea in autumn

VHCs		CH_3I	CH_3Br	C_2Cl_4	CHBr_3
CH_3Br	r	0.36*			
	P	0.02			
C_2Cl_4	r	0.24	-0.26		
	P	0.40	0.40		
CHBr_3	r	0.40*	0.35	0.36	
	P	0.03	0.25	0.21	
$\text{Chl-}a$	r	0.67**	0.52*	-0.16	0.28*
	P	0.009	0.02	0.58	0.03

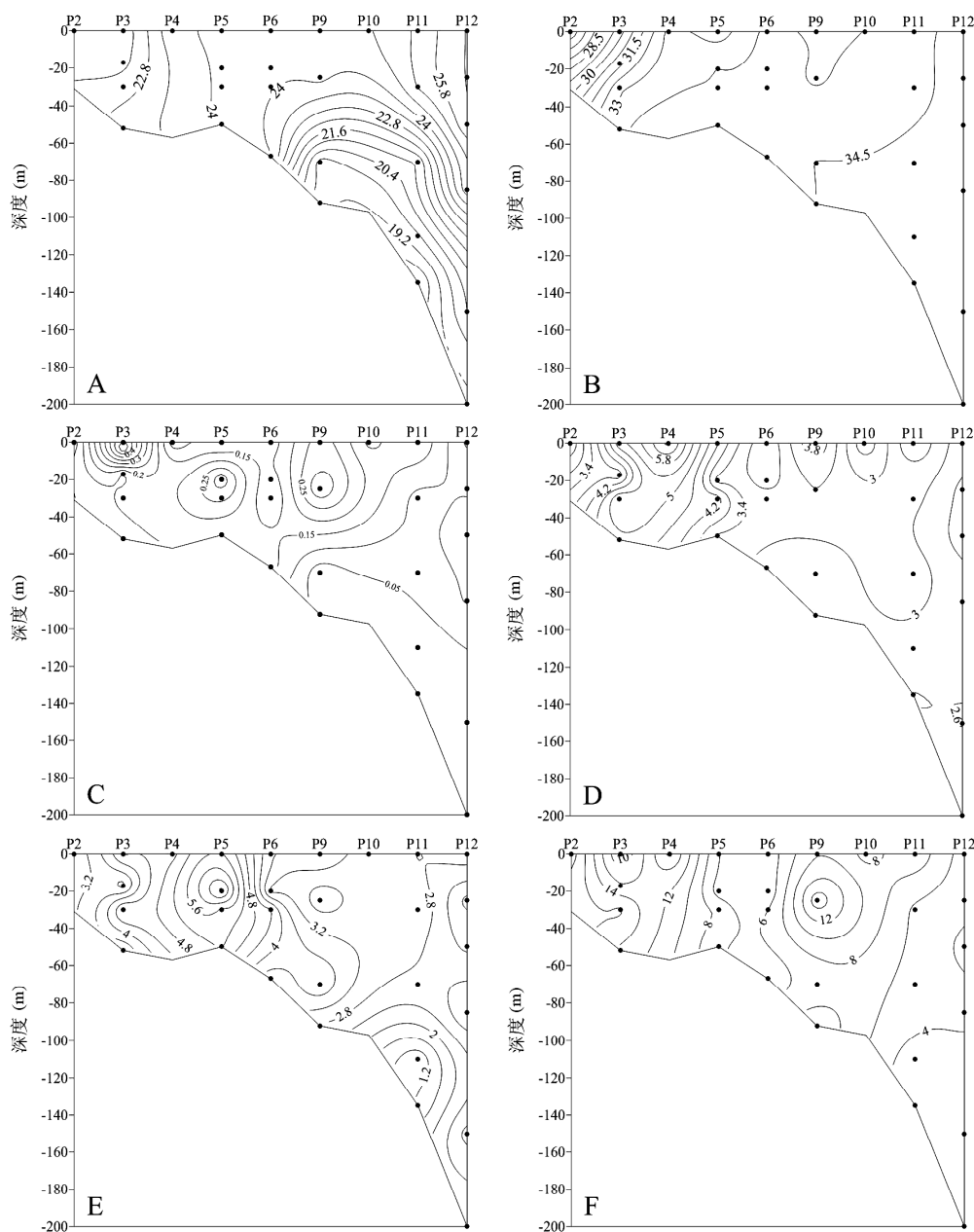
注:*. 在0.05水平显著相关, **. 在0.01水平显著相关。

为了更好的探讨 4 种 VHCs 来源和影响其浓度分布的因素,利用 SPSS 软件对调查海域表层海水 4 种 VHCs 浓度与环境参数进行相关性分析,表格如下(表 1)。结果表明 CH_3I 与 $\text{Chl-}a$ ($r=0.67$)以及 $\text{Chl-}a$ 与 CH_3Br ($r=0.52$)和 CHBr_3 ($r=0.28$)

存在显著相关性.这与 Moore 等^[24]报道的结果相似,推断浮游植物可能影响这 3 种 VHCs 浓度分布.此外 CH_3I 与 CH_3Br ($r = 0.36$)和 CHBr_3 ($r = 0.40$)之间也存在显著的相关性,推测 3 种 VHCs 存在一定的相似的来源或去除机制.此外表层海水 4 种 VHCs 浓度与表层海水温度之间存在负相关关系,其结果符合亨利定律.由于海区跨度较大,表层水温差异较明显,呈现南高北低的趋势,同时

VHCs 浓度也基本呈现北高南低的趋势,这也说明表层海水温度也是影响其分布的重要因素.自西北向东南随着海水的温度及盐度的增加,占优势的广布性硅藻的种类及数量逐渐减少,从文献报道知海洋中硅藻是释放 VHCs 的重要的浮游植物^[25-27],这可能是温度及盐度与某些种类 VHCs 呈现负相关关系的重要原因之一.

2.2 PN 断面 VHCs 浓度的垂直分布



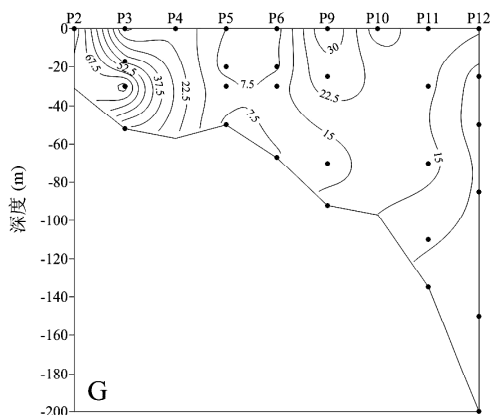


图3 秋季东海 PN 断面海水中温度(°C)、盐度、Chl-a(µg/L)和 4 种 VHCs 浓度(pmol/L)垂直分布(A:温度;B:盐度;C:Chl-a;D:CH₃I;E:CH₃Br;F:CHBr₃;G:C₂Cl₄)

Fig.3 Vertical distributions of temperature (°C), salinity, Chl-a (µg/L), CH₃I, CH₃Br, CHBr₃ and C₂Cl₄ (pmol/L) along transect PN of the East China Sea in autumn

为了更清晰的了解入海径流对 VHCs 浓度分布的影响,本航次选择 P 断面研究 4 种 VHCs 浓度的垂直分布(图 3)。P 断面不仅通过长江冲淡水区,并且与黑潮水主轴垂直。通过观察 P 断面温盐分布图(图 3A 和 3B)可以发现近岸海域温度变化不大,而盐度呈现明显的分层现象。海水 30m 左右以浅水体混合均匀,海水温度、盐度变化很小;而在 30m 以深,温度降低,盐度增加,说明秋季东海长江冲淡水及黑潮作用的水域水体温度跃层出现在 30m 左右。在东海大陆架的站位 P11 站位和 P12 站位盐度大于 34.5,明显受到黑潮水影响。P 断面的 Chl-a 浓度的垂直分布(图 3C)表明:受到高营养盐的长江冲淡水的影响,P 断面西侧近岸海域水体 Chl-a 浓度高,并且高值区出现在 P3 站位的表层,而在受到高温高盐的黑潮水影响的陆架东侧外海 Chl-a 浓度呈现降低趋势。Chl-a 浓度在 P5 和 P9 站位在次表层水 20m 层出现高值区,可能由于黑潮水爬升补充了丰富的营养盐^[28]和次表层中生物活动频繁所致。4 种 VHCs 浓度分布如图 3D-3G。CH₃I 和 CH₃Br 浓度分别在长江冲淡水区的 P4 表层和 P5 站位次表层水 20m 层出现极大值,同时这些海域的 Chl-a 浓度也较高,表明浮游植物生产释放是这些海域 CH₃I 和 CH₃Br 重要来源。此外该海域表层水体 CH₃I 极大值和北太平洋海域 CH₃I 最大浓度出现在混合层

底部 50m 结论不一致^[29],推测是这些海域 VHCs 浓度还受到陆源人类活动输入的影响。CH₃I 和 CH₃Br 在长江口处浓度低于周围海域二者浓度主要由于长江冲淡水使得水体浊度升高,影响浮游植物生物量及其对 VHCs 生产释放以及颗粒物的吸附所致。由图 3D-3E 所示,东部陆架区 P11 和 P12 站位 CH₃I 表层至底层浓度差别不大,同时 CH₃Br 在 P11 站位底层出现最小值,这些结果可能是受到黑潮暖水的影响。另一方面,可能是该季节东北风的搅拌影响,使得东部陆架区浓度垂直混合相对均匀。CHBr₃ 浓度最高值出现在 P2 表层,明显是受到陆源输入的影响,在 P3 站也明显存在底层浓度较高,这种现象推测是由于近海底栖生物释放所致,也可能是由于底层沉积物悬浮释放少量的 VHCs。Khalil 等报道指出不同海域沉积物对 VHCs 浓度影响不同^[30]。CHBr₃ 浓度在 P9 站位次表层水 20m 层出现高值区,与该站位 Chl-a 分布相似,表明了 CHBr₃ 浓度的生物来源。C₂Cl₄ 浓度在 P2 海域自近海向外海递减,这明显与长江径流入侵有关,在 P9 站位也出现浓度高值区,同时该海域出现 Chl-a 高值区,推测该海域 C₂Cl₄ 除了人为输入影响外还与浮游植物释放有关,这一结论与 Abrahamsson^[16]和 Colomb^[31]指出的微藻可以产生和释放 C₂Cl₄ 结论一致。

2.3 东海大气中 VHCs 浓度分布

东海大气中 C_2Cl_4 和 3 种 CFCs(CFC-11、CFC-113 和 CFC-114)浓度分布如图 4 所示。

本航次 C_2Cl_4 大气浓度比率范围为 $3.95 \times 10^{-12} \sim 40.69 \times 10^{-12}$, 平均值为 21.26×10^{-12} . 其结果远远高于 Yokouchi^[32]报道的北极海域上空大气 C_2Cl_4 的浓度(8.4×10^{-12}), 但远远低于大陆珠三角地区大气 C_2Cl_4 浓度(125×10^{-12})^[33]. 说明本航次调查海域大气 C_2Cl_4 可能与中国沿岸海域大气陆源

输送有关. 由图 4A 所示, C_2Cl_4 大气浓度由西北向东南方向递减, 高浓度区出现在江浙地区(P3 站位). 海洋大气空气团的 72h 的后向轨迹图表明气团自西北向东南方向最终经中国华东地区到达 P3 站位(图 7), 更好的说明 C_2Cl_4 浓度与中国重工业区的空气团的影响有关. C_2Cl_4 经常在工业生产过程中用作溶剂及脱脂剂, 在某些情况下还用来生产 CFCs^[34].

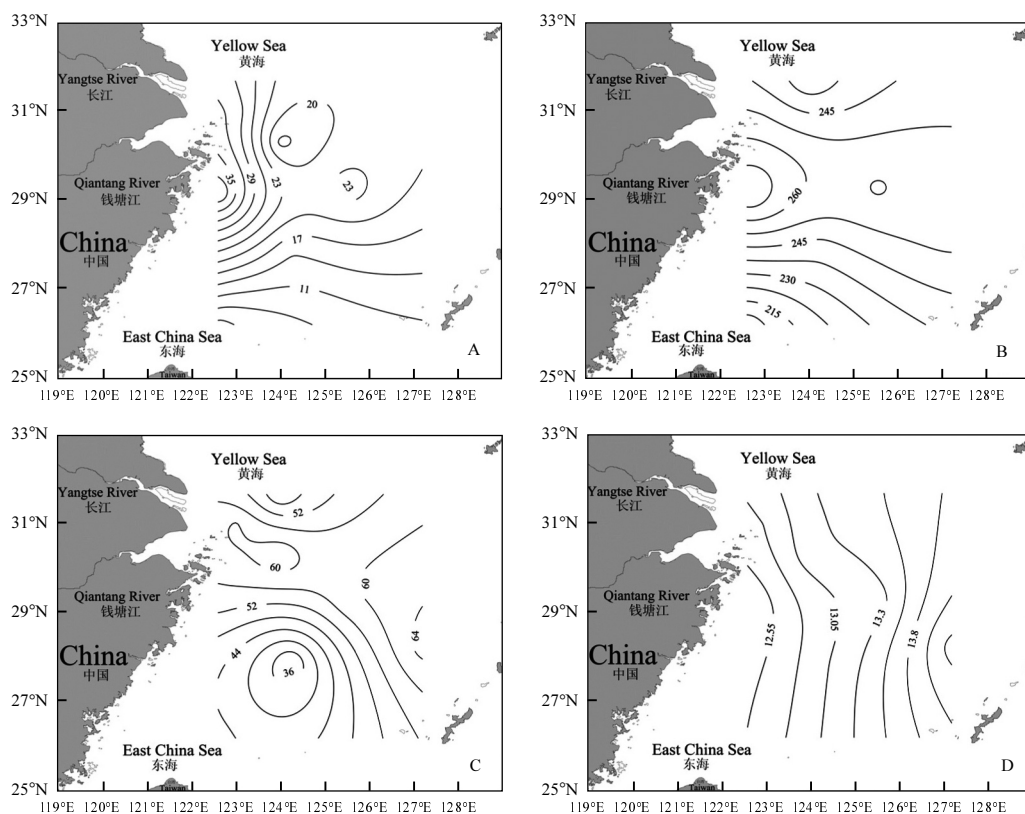


图 4 秋季东海大气中 4 种 VHCs 浓度(pmol/L)分布(A: C_2Cl_4 , B: CFC-11, C: CFC-113, D: CFC-114)

Fig.4 Distributions of C_2Cl_4 , CFC-11, CFC-113 and CFC-114 (pmol/L) in the atmosphere of the East China Sea in autumn

调查海域大气中 CFC-11、CFC-113 和 CFC-114 的浓度范围分别为 $202.14 \times 10^{-12} \sim 275.20 \times 10^{-12}$ 、 $32.16 \times 10^{-12} \sim 65.59 \times 10^{-12}$ 和 $12.31 \times 10^{-12} \sim 14.40 \times 10^{-12}$, 平均值分别为 246.60×10^{-12} 、 52.84×10^{-12} 和 13.09×10^{-12} . CFC-11 的平均浓度低于 Blake 报道的西北太平洋的浓度值 262×10^{-12} ^[35]. CFC-113 则远高于东太平洋的浓度值 22×10^{-12} ^[36], 但低于 Zhang^[33]报道的珠三角地区的浓

度值 95×10^{-12} . CFC-114 平均大气浓度稍低于 Singh^[36]报道的大气浓度值 14×10^{-12} . 本航次 3 种 CFCs 大气浓度值均低于 Chan 等^[37]报道的全球平均值 (CFC-11: 263×10^{-12} ; CFC-113: 81.7×10^{-12} ; CFC-114: 16.4×10^{-12}), 表明 CFCs 的释放逐步降低. 同 C_2Cl_4 大气浓度分布相似, CFC-11 的最大值出现在 P3 站位(图 5A), 与工业活动产生的 CFC 长距离的输送有关. CFC-113 和 CFC-114

最高值出现在 P12 站位,72h 的后向轨迹图表明(图 5B)气团由东北重工业区经朝鲜半岛和日本到达 P12 站位,使得该区域二者大气浓度出现极大值.与 CFC-11 相比,CFC-113 和 CFC-114 受到东北、朝鲜和日本区域影响高于江浙地区. CFC-11、CFC-113 和 CFC-114 这 3 种长寿命的 VHCs 通常的被用在各种工业活动中(比如冷冻

剂)^[34].三者浓度最低值出现在 QT8 海域附近(图 5C),72h 的后向轨迹图表明气团由日本东侧西太平洋区域到达 QT8 站位,由于该区域人为活动少,没有较为明显的工业排放,此外 QT8 站位风速较大(8.5m/s),大气的流动扩散作用加剧了对空气气团的垂直输送,从而对 3 种 CFCs 起到稀释的作用. 使该海域 3 种 CFCs 大气浓度出现最低值.

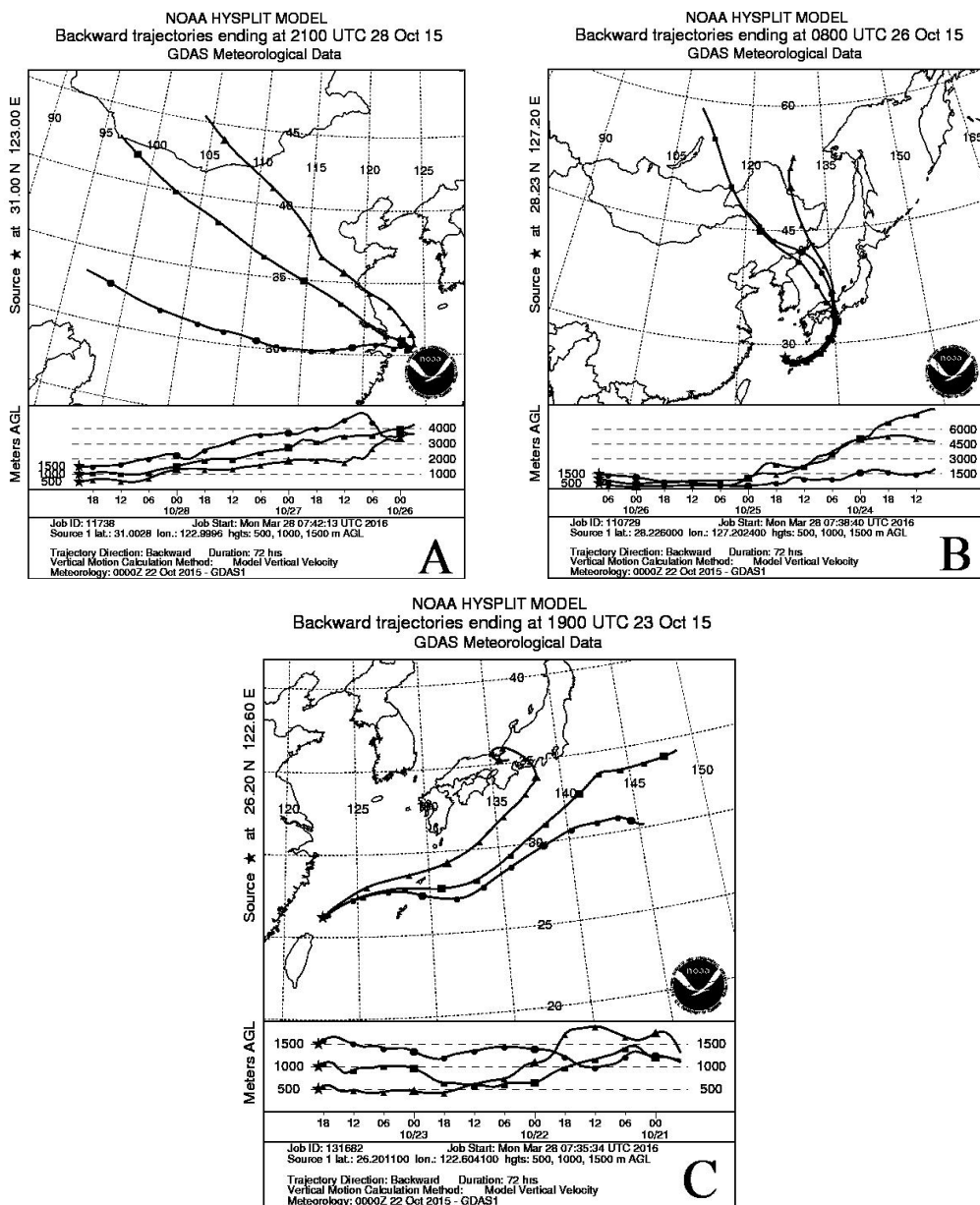


图 5 东海上方空气团的 72h 后向轨迹

Fig.5 72 hours backward trajectories over the East China Sea

2.4 海-气通量

海洋中的 VHCs 的一个重要去除途径是通过海气扩散进入大气.准确测定 VHCs 在表层海水及大气中的浓度目的是为了计算它们的海-气通量及评价其对全球气候变暖的贡献.本航次根据测定的海水及大气中浓度采用 Liss 等^[38]提出的双层滞膜模型公式,计算 4 种 VHCs 海-气通量.

表 2 气体交换常数计算公式
Table 2 Calculation formula of gas exchange constant

参考文献	计算公式	$u(\text{m/s})$
Liss&Merlivat (1986) (简称 LM86 公式)	$K_w=0.17u(S_c/600)^{-2/3}$	$0 < u \leq 3.6$
	$K_w=(2.85 \times u-9.65)(S_c/600)^{-1/2}$	$3.6 < u \leq 13$
	$K_w=(5.9 \times u-49.3)(S_c/600)^{-1/2}$	$13 < u$

等式中 u 为水面上方 10m 处的风速(m/s),气体常数 S_c 是水的动力粘度与待测气体分子扩散系数之比,是表层海水温度为 $t(^{\circ}\text{C})$ 的函数.对于本文所涉及到的 VHC 中 S_c 可采用 Khalil 等^[42]关系式来计算^[42]:

$$S_c=335.6M^{1/2}(1-0.065t+0.002043t^2-2.6\times10^{-5}t^3)$$

(2)

其中: M 为 VHCs 的分子量; t 为表层海水的温度, $^{\circ}\text{C}$.

本文研究中温度采用各站位实测表层海水温度值,风速为各站位海面上方 10m 处的及时风速, CH_3I 、 CH_3Br 、 CHBr_3 和 C_2Cl_4 海洋上方大气浓度为该海域平均浓度.分别为 0.21×10^{-12} 、 31.13×10^{-12} 、 10.23×10^{-12} 和 21.26×10^{-12} .

秋季航次东海表层海水中 4 种 VHCs 的海-气通量范围分别为 1.14~71.87、-0.04~138.79、4.56~290.27 和 0.67~86.14 $\text{nmol}/(\text{m}^2\cdot\text{d})$,平均值分别为 26.43、37.56、54.76 和 14.40 $\text{nmol}/(\text{m}^2\cdot\text{d})$.上述结果表明调查期间东海海域是大气中 4 种 VHCs 的源.各站位的风速与 4 种 VHCs 的海-气通量如图 6 所示.

由图 6 可知,4 种 VHCs 的海-气通量的变化趋势和风速大小变化基本一致,如 P9 站位等 4 种 VHCs 的海-气通量较高,此站位风速也较高(8.92m/s);P4 站位 4 种 VHCs 的海-气通量较低,此

式中: K_w 为气体交换常数, m/d ; C_w 和 C_a 分别代表 VHCs 在海水和大气中的浓度, pmol/L ; H 为亨利常数^[39-40].此外,同时还要计算 VHCs 的气体交换常数 K_w ,其中 K_w 是风速($u, \text{m}/\text{s}$)和气体常数(S_c)的函数.在国际已发表的文章中,VHCs 海-气通量的计算较多采用 LM86^[41]公式计算,列于下表 2 中.

站位风速也较低(2.81m/s).此外在 P3 站位风速较高(6.37m/s),但 4 种 VHCs 海-气通量并不高,同时此站位 4 种 VHCs 表层海水浓度不高,说明 VHCs 表层海水浓度也是影响其海-气通量的原因之一.综上所述调查期间影响东海海区 4 种 VHCs 的海-气通量的主要因素是风速和表层海水浓度.

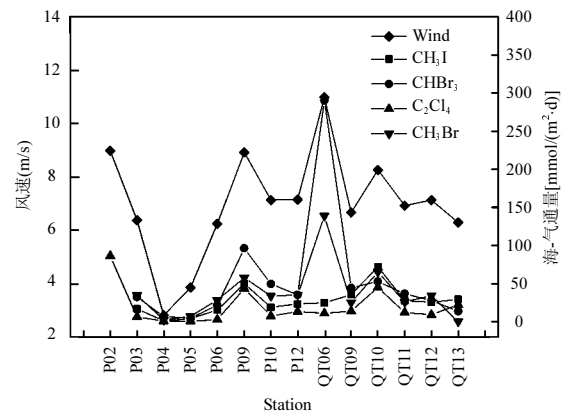


图 6 CH_3I 、 CH_3Br 、 CHBr_3 和 C_2Cl_4 的海-气通量和风速的关系
Fig.6 Dependence of the sea-to-air fluxes of CH_3I , CH_3Br , CHBr_3 and C_2Cl_4 on wind speed in the East China Sea

3 结论

通过对 2015 年秋季东海海域 VHCs 的调查,

研究了 4 种 VHCs 的浓度空间分布并进行了与环境因子之间的相关性分析. 受到较为强烈的陆地径流如长江冲淡水、黑潮水, 人为污染和生物排放等多种因素的影响, 海水中 4 种 VHCs 浓度水平分布呈现近岸>陆架>外海的趋势. PN 断面 VHCs 垂直分布受到海流、季风扰动和其他环境因素的影响, 不同种 VHCs 垂直分布有所区别, 但总体上浓度高值出现在表面混合层(0~30m). 相关性结果表明 CH_3I 与 Chl-a 之间存在显著相关性, 说明浮游植物生物量可能影响 CH_3I 的浓度分布. CH_3I 与 CH_3Br 和 CHBr_3 之间也有一定的相关性, 说明 3 种 VHCs 存在相似的来源或去除机制. 此外对大气中 C_2Cl_4 、CFC-11、CFC-113 和 CFC-114 调查表明, 来自近岸陆源污染物的扩散和输送是东海大气中这 4 种 VHCs 的重要来源. 本航次 3 种 CFCs 大气浓度值低于全球平均值, 表明目前我国 CFCs 的释放已经减少. 4 种 VHCs 海-气通量的计算结果表明秋季东海是大气这 4 种 VHCs 的源.

参考文献:

- [1] Lovelock J E. Natural halocarbons in the air and in the sea. [J]. Nature, 1975,256(5514):193-4.
- [2] Von Glasow R, Crutzen P J. Tropospheric Halogen Chemistry [J]. Treatise on Geochemistry, 2003,4(2007):1-67.
- [3] Cincinelli A, Pieri F, Zhang Y, et al. Compound Specific Isotope Analysis (CSIA) for chlorine and bromine: A review of techniques and applications to elucidate environmental sources and processes [J]. Environmental Pollution, 2012,169(15):112-127.
- [4] Solomon S, Mills M, Heidt L E, et al. On the evaluation of ozone depletion potentials [J]. Journal of Geophysical Research Atmospheres, 1992,97(D1):825-842.
- [5] Lu X L, Yang G P, Song G S, et al. Distributions and fluxes of methyl chloride and methyl bromide in the East China Sea and the Southern Yellow Sea in autumn [J]. Marine Chemistry, 2010,118(1):75-84.
- [6] Yang G P, Xiao-Lan LU, Song G S, et al. Purge-and-Trap Gas Chromatographic Method for the Analysis of Methyl Chloride and Methyl Bromide in Seawater [J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2010,38(5):719-722.
- [7] Reifenhäuser W, Heumann K G. Determinations of methyl iodide in the Antarctic atmosphere and the south polar sea [J]. Atmospheric Environment. part A. general Topics, 1992,26(16):2905-2912.
- [8] Parsons T R, Maita Y R, Lalli C M. A Manual of Chemical and Biological Methods of Seawater Analysis [J]. Pergamon Press, 1984.
- [9] Sundström J, Collén J, Abrahamsson K, et al. Halocarbon production and in vivo, brominating activity of *Eucheuma denticulatum* [J]. Phytochemistry, 1996,42(6):1527-1530.
- [10] Liu S M, Zhang J, Chen S Z, et al. Inventory of nutrient compounds in the Yellow Sea [J]. Continental Shelf Research, 2003,23(11-13):1161-1174.
- [11] Zhang J, Su J L. 2006. Nutrient dynamics of the China Seas: the Bohai Sea, Yellow Sea, East China Sea and South China Sea [C]// Robinson, A., Brink, K. (EDs.), The Sea, Press of Harvard University, USA, p. 14. Chapter 14-17.
- [12] Müller B, Berg M, Yao Z P, et al. How polluted is the Yangtze river? Water quality downstream from the Three Gorges Dam [J]. Science of the Total Environment, 2008,402(2/3):232-247.
- [13] Chiang K P, Chou Y H, Chang J, et al. Winter distribution of diatom assemblages in the East China Sea [J]. Journal of Oceanography, 2004,60(6):1053-1062.
- [14] 林志良. 三峡工程对长江口海区营养盐分布变化影响的研究 [J]. 海洋与湖沼, 1991,22(6):540-546.
- [15] Lobert J M, Butler J H, Montzka S A, et al. A Net Sink for Atmospheric CH_3Br in the East Pacific Ocean [J]. Science, 1995,267(5200):1002-5.
- [16] Abrahamsson K, Ekdahl A, Collén J, et al. Marine algae—a source of trichloroethylene and perchloroethylene [J]. Limnology & Oceanography, 1995,40(7):1321-1326.
- [17] Allonier A S, Khalanski M, Camel V, et al. Characterization of chlorination by-products in cooling effluents of coastal nuclear power stations [J]. Marine Pollution Bulletin, 1999, 38(12):1232-1241.
- [18] Quack B, Wallace D W R. Air-sea flux of bromoform: Controls, rates, and implications [J]. Global Biogeochemical Cycles, 2003, 17(1):GB1004.
- [19] Zhou Y, Varner R K, Russo R S, et al. Coastal water source of short-lived halocarbons in New England [J]. Journal of Geophysical Research Atmospheres, 2005,110(D21):2935-2948.
- [20] Class T, Ballschmiter K. Chemistry of organic traces in air: VIII: Sources and distribution of bromo- and bromochloromethanes in marine air and surfacewater of the Atlantic Ocean [J]. Journal of Atmospheric Chemistry, 1988,6(1):35-46.
- [21] Nightingale P D, Malin G, Liss P S. Production of chloroform and other low molecular weight halocarbons by some species of macroalgae. Limnol Oceanogr [J]. Limnology & Oceanography, 1995,40(4):680-689.
- [22] 许建平. 浙江近海上升流区冬季水文结构的初步分析 [J]. 海

- 洋学研究, 1986(3).
- [23] Biziuk M, Przyjazny A. Methods of isolation and determination of volatile organohalogen compounds in natural and treated waters [J]. *Journal of Chromatography A*, 1996,733(1/2):417-448.
- [24] Moore R M, Groszko W. Methyl iodide distribution in the ocean and fluxes to the atmosphere [M]// *The Integration of modern Iraq* /. St. Martin's Press, 1979:11163-11172.
- [25] Tokarczyk R, Moore R M. Production of volatile organohalogenes by phytoplankton cultures [J]. *Geophysical Research Letters*, 1994,21(4):285-288.
- [26] Roy R. Short-term variability in halocarbons in relation to phytoplankton pigments in coastal waters of the central eastern Arabian Sea [J]. *Estuarine Coastal & Shelf Science*, 2010,88(3): 311-321.
- [27] Langanke K, Stademann R. Sources Of Short-Lived Bromocarbons In The Iberian Upwelling System [J]. *Biogeosciences Discussions*, 2010,8(6):1551-1564.
- [28] Liu K K, Gong G C, Lin S, et al. The Year-Round Upwelling at the Shelf Break Near the Northern Tip of Taiwan as Evidenced by Chemical Hydrography [J]. *Terrestrial Atmospheric & Oceanic Sciences*, 1992,3(3).
- [29] Moore R M, Groszko W. Methyl iodide distribution in the ocean and fluxes to the atmosphere [M]// *The Integration of modern Iraq* /. St. Martin's Press, 1979:11163-11172.
- [30] Khalil M A K, Moore R M, Harper D B, et al. Natural emissions of chlorine-containing gases: Reactive Chlorine Emissions Inventory [J]. *Journal of Geophysical Research Atmospheres*, 1999,104(D7):8333-8346.
- [31] Colomb A, Yassaa N, Williams J, et al. Screening volatile organic compounds (VOCs) emissions from five marine phytoplankton species by head space gas chromatography/mass spectrometry (HS-GC/MS) [J]. *Journal of Environmental Monitoring*, 2008,10(3):325-30.
- [32] Yokouchi Y, Akimoto H, Barrie L A, et al. Serial gas chromatographic/mass spectrometric measurements of some volatile organic compounds in the Arctic atmosphere during the 1992Polar Sunrise Experiment [J]. *Journal of Geophysical Research Atmospheres*, 1994,99(D12):25379-25389.
- [33] Zhang Y L, Guo H, Wang X M, et al. Emission patterns and spatiotemporal variations of halocarbons in the Pearl River Delta region, southern China [J]. *Journal of Geophysical Research Atmospheres*, 2010,115(D15):4447-4458.
- [34] Chan C Y, Tang J H, Li Y S, et al. Mixing ratios and sources of halocarbons in urban, semi-urban and rural sites of the Pearl River Delta, South China [J]. *Atmospheric Environment*, 2006, 40(38):7331-7345.
- [35] Blake N J, Blake D R, Simpson I J, et al. NMHCs and halocarbons in Asian continental outflow during the Transport and Chemical Evolution over the Pacific (TRACE-P) Field Campaign: Comparison With PEM-West B [J]. *Journal of Geophysical Research Atmospheres*, 2003,108(D20):1301-1336.
- [36] Singh H B, Salas L J, Stiles R E. Selected man-made halogenated chemicals in the air and oceanic environment [J]. *J. Geophys. Res.*; (United States), 1983,88:c6(C6):3675-3683.
- [37] Chan L Y, Chu K W. Halocarbon in the atmosphere of the industrial-related Pearl River Delta region of China [J]. *Journal of Geophysical Research Atmospheres*, 2007,112(D4):195-205.
- [38] Liss P S, Slater P G. Flux of Gases across the Air-Sea Interface [J]. *Mantyla A.w.on the Potential Temperature in the Abyssal Pacific*, 1974(5438):181-184.
- [39] Moore R M, Geen C E, Tait V K. Determination of Henry's Law constants for a suite of naturally occurring halogenated methanes in seawater [J]. *Chemosphere*, 1995,30(6):1183-1191.
- [40] Moore R M. The solubility of a suite of low molecular weight organochlorine compounds in seawater and implications for estimating the marine source of methyl chloride to the atmosphere [J]. *Chemosphere - Global Change Science*, 2000,2(1):95-99.
- [41] Liss P L, Merlivat L. The Role of Air-Sea Gas Exchange in Geochemical Cycling [J]. *Nato Asi*, 1986,185:113-127.
- [42] Khalil M A K, Moore R M, Harper D B, et al. Natural emissions of chlorine-containing gases: Reactive Chlorine Emissions Inventory [J]. *Journal of Geophysical Research Atmospheres*, 1999,104(D7):8333-8346.

作者简介: 李冠霖(1991-),男,吉林省吉林市人,中国海洋大学化学化工学院硕士研究生,主要从事海洋界面化学研究。