

韩钰, 何真, 刘珊珊, 等. 西太平洋海域现场培养实验中挥发性卤代烃浓度的变化及其影响因素[J]. 海洋学报, 2020, 42(2): 1–9, doi:10.3969/j.issn.0253–4193.2020.02.001

Han Yu, He Zhen, Liu Shanshan, et al. Variation of volatile halocarbons concentrations and its influencing factors in incubation experiments in the western Pacific Ocean[J]. Haiyang Xuebao, 2020, 42(2): 1–9, doi:10.3969/j.issn.0253–4193.2020.02.001

# 西太平洋海域现场培养实验中挥发性卤代烃浓度的变化及其影响因素

韩钰<sup>1,2</sup>, 何真<sup>1,2</sup>, 刘珊珊<sup>1,2</sup>, 高旭旭<sup>1,2</sup>, 杨桂朋<sup>1,2,3\*</sup>

(1. 中国海洋大学 化学化工学院, 山东 青岛 266100; 2. 海洋化学理论与工程技术教育部重点实验室, 山东 青岛 266100; 3. 青岛海洋科学与技术试点国家实验室 海洋生态与环境科学功能实验室, 山东 青岛 266237)

**摘要:** CH<sub>3</sub>I、CHCl<sub>3</sub>、C<sub>2</sub>HCl<sub>3</sub> 和 CH<sub>2</sub>Br<sub>2</sub> 是挥发性卤代烃 4 种重要成分, 对大气化学产生重要影响。于 2018 年 10 月在西太平洋进行船基现场培养实验, 研究微量元素 Fe (50 nmol/L)、酸化 (pH=7.9)、酸化 (pH=7.9) 和微量元素 Fe (50 nmol/L) 耦合作用、微量元素 Fe (50 nmol/L) 和 N/P (16 : 1) 耦合作用及沙尘 (4 mg/L) 对浮游植物释放 CH<sub>3</sub>I、CHCl<sub>3</sub>、C<sub>2</sub>HCl<sub>3</sub> 和 CH<sub>2</sub>Br<sub>2</sub> 含量的影响。结果表明, 与对照组相比, 实验组 CH<sub>3</sub>I、C<sub>2</sub>HCl<sub>3</sub> 和 CH<sub>2</sub>Br<sub>2</sub> 的释放均被不同程度抑制; CHCl<sub>3</sub> 的释放除添加沙尘时表现抑制作用外, 其他条件下均为促进作用; 实验组培养周期内叶绿素 *a* 浓度较高, 而营养盐浓度变化规律不明显。总的来说, 酸化和微量元素 Fe 可能是影响浮游植物释放挥发性卤代烃的重要限制因素, 沙尘对促进浮游植物生长繁殖的影响更为显著。

**关键词:** 挥发性卤代烃; 海洋酸化; 沙尘; 现场培养实验; 西太平洋

中图分类号: P734

文献标志码: A

文章编号: 0253–4193(2020)02–0001–09

## 1 引言

挥发性卤代烃 (Volatile Halogenated Hydrocarbons, VHCs) 是大气中一种重要的痕量气体, 可以破坏臭氧层, 并且可以吸收红外辐射, 产生温室效应<sup>[1]</sup>。海洋中的 VHCs 不仅对海洋生态系统有重要的影响, 还会通过海–气界面释放到大气中, 改变全球气候环境<sup>[2]</sup>, VHCs 的研究已成为国内外学者研究的热点。

VHCs 的主要天然来源是海洋<sup>[3]</sup>。研究发现, 海洋中浮游植物释放是 VHCs 的重要来源<sup>[4]</sup>。Carpenter 等<sup>[5]</sup> 研究表明浮游植物产生的溴仿约占世界含量全球释放量的 70%。Scarratt 和 Moore<sup>[6]</sup> 研究发现产生

CH<sub>3</sub>Br 和 CH<sub>3</sub>Cl 的主要途径是通过浮游植物的释放。此外, 在海洋表层水中, 一些 VHCs 是通过光化学作用产生<sup>[7]</sup>。由于人类活动的加剧, 化石燃料的燃烧, 导致大气中 CO<sub>2</sub> 的浓度不断升高<sup>[8]</sup>, 促使海水吸收 CO<sub>2</sub> 的含量增加, 引起海洋酸化, 且海水酸化作为影响海洋生态系统的重要因素之一, 对海洋生物产生深远影响<sup>[9]</sup>。Webb 等<sup>[7]</sup> 研究表明, 海洋酸化会促进浮游植物对 CH<sub>3</sub>I 和 CHCl<sub>3</sub> 的释放, 然而 Hopkins 等<sup>[10]</sup> 却发现了不同的结果, 认为酸化使 CH<sub>3</sub>I 含量下降。营养盐作为藻类暴发水华的主要因素之一, 影响着藻类的生长发育, 已有文献表明微量元素 Fe 的含量对藻类吸收营养盐的利用有着很大的影响<sup>[11]</sup>, 因此关于营

收稿日期: 2019–03–07; 修订日期: 2019–07–08。

基金项目: 国家自然科学基金 (41830534, 41506088); 国家重点研发计划项目 (2016YFA0601300); 中央高校基本科研业务费项目 (201762030); 海洋国家实验室“鳌山人才”卓越科学家计划项目 (2015ASTP-OS12)。

作者简介: 韩钰 (1995—), 女, 山东省威海市人, 主要从事海洋界面化学方面的研究。E-mail: yuhan\_yu1@163.com

\* 通信作者: 杨桂朋 (1963—), 男, 教授, 博士生导师, 教育部“长江学者”, 主要从事海洋化学研究。E-mail: gpyang@ouc.edu.cn

养盐和微量元素 Fe 耦合作用的研究有着十分重要的作用,并且铁作为浮游植物生长的必要元素,在浮游植物某些重要代谢过程中如光合作用、呼吸作用以及固氮作用等起到不可忽视的作用<sup>[12]</sup>,与此同时,微量元素 Fe 影响浮游植物新陈代谢,叶绿素的含量也受到微量元素 Fe 的调控<sup>[13]</sup>。文献报道,铁元素的加入促进浮游植物对 CH<sub>3</sub>I 和 CH<sub>3</sub>Cl 的释放,但影响程度不大<sup>[14]</sup>。沙尘沉降为海洋中浮游植物提供 N、P、Fe 等营养元素,促进其生长,因此沙尘也是导致海藻暴发的主要因素之一<sup>[15]</sup>。目前关于营养盐、微量元素 Fe 和酸化之间耦合作用对浮游植物生长及其释放 VHCs 的研究报道还较少,本文通过现场培养实验,研究海洋酸化、营养盐、微量元素和沙尘对浮游植物释放 CH<sub>3</sub>I、CHCl<sub>3</sub>、C<sub>2</sub>HCl<sub>3</sub> 和 CH<sub>2</sub>Br<sub>2</sub> 的影响,为估算海洋生物释放 VHCs 的比例提供科学依据。

## 2 材料与方法

### 2.1 培养实验

甲板培养实验于 2018 年 10 月 11 日至 11 月 2 日在“科学”号船上完成,取 E130-4 站位(21°N, 130°E)表层海水进行培养,海水用 200 μm 筛绢过滤。培养装置为 20 L 的聚丙烯培养桶(Nalgene, 美国),实验设计为对照组(M1)和添加实验组(M2、M3、M4、M5 和 M6)。实验组添加物质如表 1 所示,进行甲板培养,使用现场海水控温培养。实验中,将高纯 CO<sub>2</sub> 气体通入海水中,制得饱和 CO<sub>2</sub> 海水,利用饱和 CO<sub>2</sub> 海水进行 pH 调节,具体方法见文献[16];利用气溶胶采样器在花鸟岛采集沙尘气溶胶样品,处理方式见文献[17],采样后称重密封于灭菌容器中,于-20℃ 冷冻保存、备用。

表 1 实验组和对照组添加物浓度及 pH

Table 1 Concentrations of additives added to M2 to M6, the condition of M1, and pH

添加物	不同编号培养桶中添加物质浓度及pH					
	M1	M2	M3	M4	M5	M6
NO <sub>3</sub> -N/μmol·L <sup>-1</sup>	2.9	-	-	-	9.6	-
PO <sub>4</sub> -P/μmol·L <sup>-1</sup>	0.075	-	-	-	0.6	-
Fe/nmol·L <sup>-1</sup>	N/A	50	-	50	50	-
沙尘/mg·L <sup>-1</sup>	N/A	-	-	-	-	4
pH	8.2	-	7.9	7.9	-	-

注: - 表示无添加物质和未测pH, N/A表示未检测到此物质。

### 2.2 样品的采集与分析

#### 2.2.1 VHCs 样品的采集与分析

实验中 VHCs 样品为隔天取样,取样时间为 9:00。利用一次性注射器取培养水,冲洗 135 mL 棕色玻璃瓶及聚四氟乙烯盖子 3 次,将注射器顶端插到瓶底,控制流速让培养水注入,注意速度要快但不能产生气泡和较大旋涡,当水装满且溢出瓶体积一半时,加入 1~2 滴 NaN<sub>3</sub> 抑制剂来抑制瓶内生物的生长繁殖,用瓶盖器将瓶盖压紧,保证不顶空,待返回陆地实验室后测定,海水样品保存方法的准确性和可靠性实验表明样品浓度 30 d 内不发生明显变化<sup>[18]</sup>。

本实验测定 VHCs 的方法是利用吹扫-捕集法进行预浓缩,然后利用安捷伦 6890 气相色谱进行测定。用气密性注射器准确取 100 mL 的样品于吹扫-捕集的气提室(恒温 40℃)中,用高纯氮吹扫 12 min,吹扫出的物质经过填有无水高氯酸镁和氢氧化钠的干燥管后,并利用液氮(-190℃)冷阱捕集 12 min,然后再利用沸水解吸 2 min,最后进入气相色谱中进行分析。利用外标法进行定量分析,表明该方法的检出限为 0.01×10<sup>-12</sup>~0.22×10<sup>-12</sup> mol/L,相对标准偏差为 1.83%~3.97%。具体分析方法见文献[18]。

#### 2.2.2 营养盐的分析

本实验测定营养盐利用 Seal Analytical AA3 营养盐自动分析仪(德国)进行。具体实验方法见文献[19]。

#### 2.2.3 叶绿素 a 的分析

本实验测定叶绿素 a 利用 10 mL 90% 的丙酮溶液在低温避光下萃取滤膜 24 h,在 4 000 r/min 转速下离心 10 min,取上清液使用 F-4500 分子荧光光度计(Hitachi, 日本)进行测定<sup>[20]</sup>,测定过程中的激发波长为 436 nm,发射波长为 670 nm。

## 3 结果分析

### 3.1 营养盐浓度的变化

西太平洋属寡营养盐海域,除 M6 组外,其他实验组和对照组 NO<sub>3</sub>-N 的浓度均较低(图 1a),此结果与衣晓燕等<sup>[21]</sup> 研究结果一致,因沙尘含有较高浓度的 N、P 营养物质和 Fe 等痕量金属元素<sup>[22]</sup>,故沙尘的加入使无机氮含量上升明显<sup>[21]</sup>。M5 培养桶在培养前期出现高值,随后浓度开始降低,通过比较可知,富铁和 N/P(16:1)协同作用的条件下,浮游植物不断吸收利用 NO<sub>3</sub>-N,这与侯继灵<sup>[23]</sup> 的实验结果相似。

除 M5 号培养桶外,对照组和实验组 PO<sub>4</sub>-P 的浓度都较低,并且没有较为明显消耗速率的改变(图 1b)。在培养前期, M5 号中 PO<sub>4</sub>-P 浓度值较高,初始浓度最

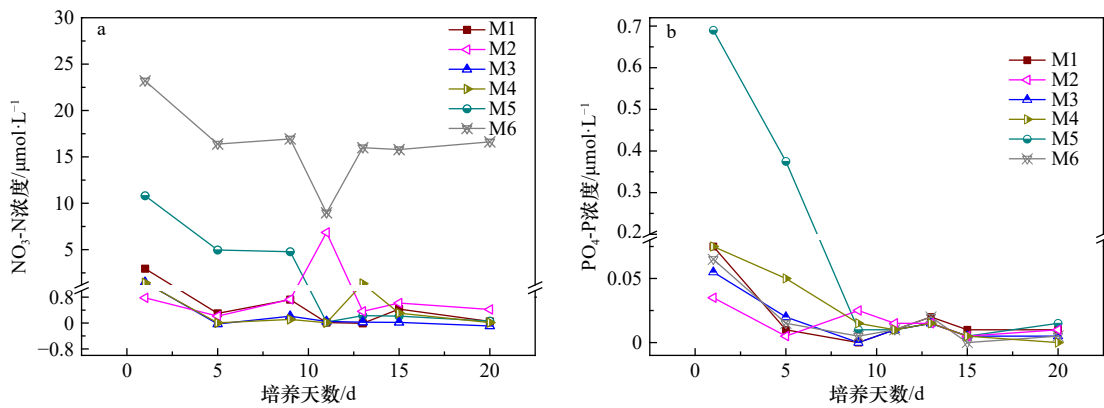


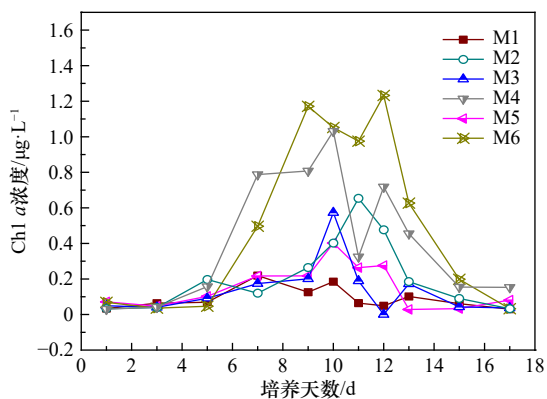
图1 对照组(M1)及实验组(M2~M6)培养桶中营养盐浓度变化

Fig. 1 Variations in the concentrations of  $\text{NO}_3\text{-N}$  and  $\text{PO}_4\text{-P}$  in control group (M1) and experimental groups (M2-M6)

高可达  $0.69 \mu\text{mol/L}$ , 随后消耗率几乎呈直线下降, 可达 97.3%, 此趋势是对孙萍<sup>[24]</sup> 研究浮游植物对营养盐响应这一结论的验证, 原因可能由于 M5 培养桶中加入了 N/P 为 16 : 1 的营养盐, 故  $\text{PO}_4\text{-P}$  初始浓度值较高, 但很快  $\text{PO}_4\text{-P}$  被浮游植物消耗利用, 呈直线下降趋势。

### 3.2 叶绿素 *a* 浓度的变化

实验组叶绿素 *a* 的浓度均高于对照组, 且在 9~13 d 出现峰值(图 2)。实验结果表明, M3 和 M4 号实验组中叶绿素 *a* 浓度均较高, 且 M4 号高于 M3 号, 这与栾学泉与苏忠亮<sup>[25]</sup> 的海洋藻类对海洋酸化响应的研究结果一致。原因可能是海水 pH 降低, 为海洋浮游植物进行光合作用提供了充足碳源, 且  $\text{CO}_2$  浓度升高, 提高了  $\text{CO}_2$  与  $\text{O}_2$  的比值, 从而抑制了光呼吸作用, 减小了能量的消耗<sup>[26]</sup>, 从而促进了浮游植物的生长。微量元素 Fe 是影响海洋浮游植物光合作用的重要因素之一<sup>[27]</sup>, 其通过光合系统和电子传递系统来对叶绿素的合成和光合作用产生影响<sup>[28]</sup>, 故微量元素 Fe 的加

图2 对照组(M1)及实验组(M2~M6)培养桶中叶绿素 *a* 浓度变化Fig. 2 Variations in the concentrations of Chl *a* in control group (M1) and experimental groups (M2-M6)

富促进了浮游植物的生长繁殖。这也是实验组 M2 和 M5 培养桶中叶绿素 *a* 浓度高于对照组的原因。此外, 由图 2 可知, M2 和 M5 号培养桶叶绿素 *a* 含量相近, 说明微量元素 Fe 加富时, 营养盐的添加未能显著促进浮游植物生长, 推测这与生物体代谢等因素有关。沙尘的添加(M6)使得叶绿素 *a* 浓度明显升高(图 2), 这与 Tan 等<sup>[29]</sup> 研究结果一致, 表明沙尘可以促进浮游植物的生长繁殖<sup>[15]</sup>, 我们的结果进一步表明沙尘是控制浮游植物生长的重要因素。

### 3.3 VHCs 在微量元素 Fe、微量元素 Fe 和 N/P (16 : 1) 耦合作用条件下浓度的变化

M2 和 M5 号培养桶内  $\text{CH}_3\text{I}$ 、 $\text{C}_2\text{HCl}_3$  和  $\text{CH}_2\text{Br}_2$  浓度低于对照组, 其中  $\text{CH}_2\text{Br}_2$  浓度降低最为明显,  $\text{CHCl}_3$  的浓度相对升高(图 3), 实验结果与丁琼瑶<sup>[30]</sup> 研究黄、东海藻类释放 VHCs 结果相似, 微量元素 Fe 加富会影响 VHCs 净释放量。由图 3 可知, 实验组(M2 和 M5)中 4 种 VHCs 的浓度均在培养第 12 天前后出现高值, 而对照组(M1)却出现低值。M2 号培养桶在培养前期和后期  $\text{CHCl}_3$  的浓度均出现高值, 且培养前期 M2 和 M5 号培养桶  $\text{CHCl}_3$  的释放趋势相似, 培养第 5 天 M2 号培养桶中  $\text{CHCl}_3$  浓度达到峰值, 但 M5 号培养桶中  $\text{CHCl}_3$  浓度下降(图 3b)。通过比较图 2 发现, 在相应培养期间内, M5 号培养桶中叶绿素 *a* 浓度并没有呈现相应的低值, 这说明叶绿素 *a* 的浓度可能不是 VHCs 浓度变化的一个限制性因子, VHCs 浓度变化可能还受到微量元素、营养盐等其他因素共同作用的影响<sup>[4]</sup>。

### 3.4 VHCs 在酸化、酸化和微量元素 Fe 耦合作用条件下浓度的变化

由图 4 可知, 与对照组相比, M3 和 M4 号培养桶中浮游植物对  $\text{CH}_3\text{I}$ 、 $\text{C}_2\text{HCl}_3$  和  $\text{CH}_2\text{Br}_2$  的释放呈现不

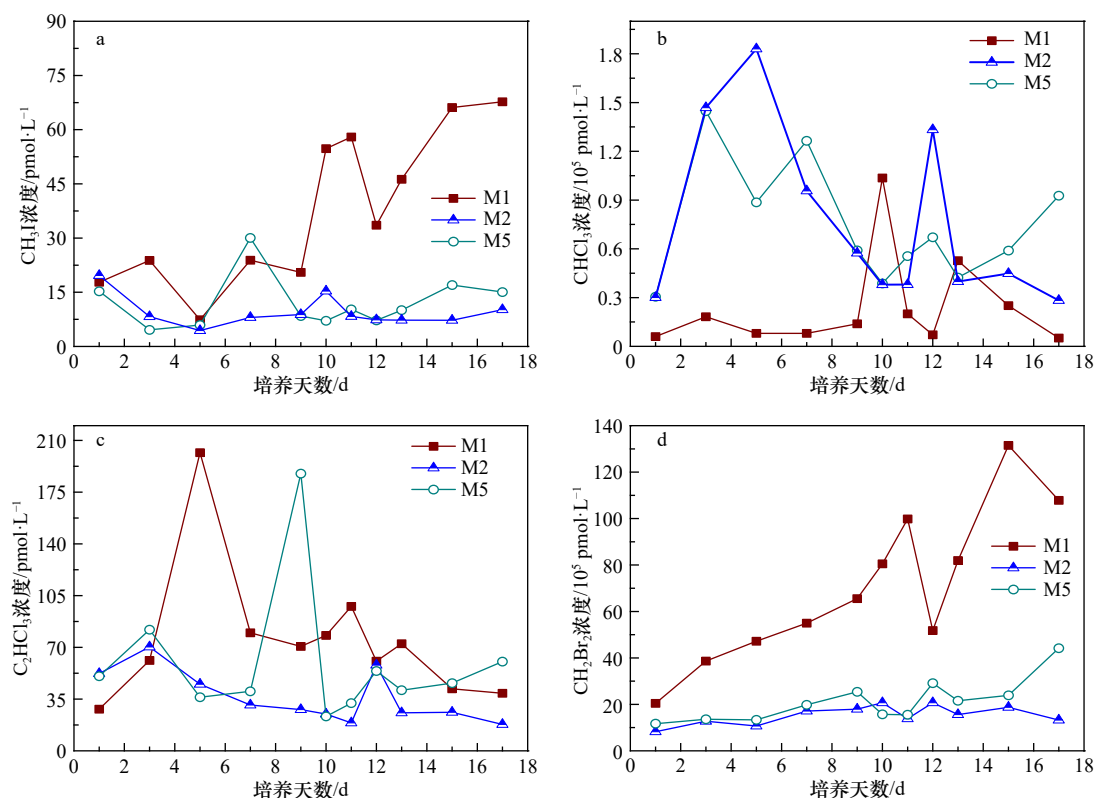


图3 对照组(M1), Fe添加组(M2)及Fe和N/P(16:1)添加组(M5)培养桶内CH<sub>3</sub>I(a)、CHCl<sub>3</sub>(b)、C<sub>2</sub>HCl<sub>3</sub>(c)和CH<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>(d)浓度变化

Fig. 3 Variations in the concentrations of CH<sub>3</sub>I (a), CHCl<sub>3</sub> (b), C<sub>2</sub>HCl<sub>3</sub> (c) and CH<sub>2</sub>Br<sub>2</sub> (d) in control group (M1), Fe addition group (M2) and Fe and N/P (16:1) addition group (M5)

同程度的抑制作用, 其中对CH<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>的抑制作用较为明显, 抑制率分别为76.9%和64.3%, 这与Hopkins等<sup>[31]</sup>研究结果类似, 酸化导致CH<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>净含量下降。而M3和M4号培养桶中浮游植物对CHCl<sub>3</sub>的释放呈现促进作用, 且藻类释放CHCl<sub>3</sub>的浓度远远高于CH<sub>3</sub>I、C<sub>2</sub>HCl<sub>3</sub>和CH<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>。通过比较图3和图4可知, 实验组(M2~M5)CHCl<sub>3</sub>浓度变化趋势相似, 且峰值出现时间相同, 即M2和M3号培养桶在培养第5天和第12天达到高峰与次高峰, M4和M5号培养桶在培养第3天、第7天和第12天出现峰值。由图2和图3可知, 在M4号培养桶中, CH<sub>3</sub>I和CH<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>的浓度在指数生长期达到峰值, 且M3号培养桶内VHCs与叶绿素a的浓度变化趋势不一致, 表明生物量的变化不能简单反映VHCs净释放量的改变。

### 3.5 沙尘对浮游植物释放VHCs的影响

沙尘的添加对浮游植物释放CH<sub>3</sub>I、CHCl<sub>3</sub>、C<sub>2</sub>HCl<sub>3</sub>和CH<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>均呈现不同程度的抑制作用(图5), 其中对CH<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>的抑制作用最为明显(抑制率为72.9%), 而对C<sub>2</sub>HCl<sub>3</sub>的抑制作用最弱(抑制率为37.6%), 与其他实验组(M2~M5)相比, 沙尘的添加(M6)使CHCl<sub>3</sub>

浓度明显降低, 其最大值为 $3.0 \times 10^4$  pmol/L, 较其他实验组降低约83.6%, 且M6号培养桶中CH<sub>3</sub>I、CHCl<sub>3</sub>和C<sub>2</sub>HCl<sub>3</sub>的浓度在培养后期均出现高值。由图5可知, 沙尘添加组(M6)中CH<sub>3</sub>I的变化趋势与对照组(M1)相似, 而CH<sub>3</sub>I、CHCl<sub>3</sub>和CH<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>在培养前期(第5天)均出现升高的趋势, 比较图2发现, 在相应时期内, 浮游植物进入指数生长期, 且实验组(M6)VHCs的浓度在浮游植物生长指数期和稳定期出现峰值, 推测VHCs浓度的变化可能与浮游植物生长有关。

## 4 讨论

### 4.1 微量元素Fe和营养盐的交互作用对浮游植物释放VHCs的影响

氮、磷和微量元素Fe的添加, 不仅影响浮游植物初级生产力, 并且使浮游植物释放VHCs的浓度发生变化。本实验添加高浓度微量元素Fe(50 nmol/L), 导致CH<sub>3</sub>I的浓度明显降低。文献曾报道, 低浓度铁有利于浮游植物对CH<sub>3</sub>I的释放<sup>[30]</sup>。由图1可知, 与M2号培养桶相比, M5号培养桶内对营养盐的吸收明显, 由此推测培养前期CH<sub>3</sub>I和C<sub>2</sub>HCl<sub>3</sub>出现高值



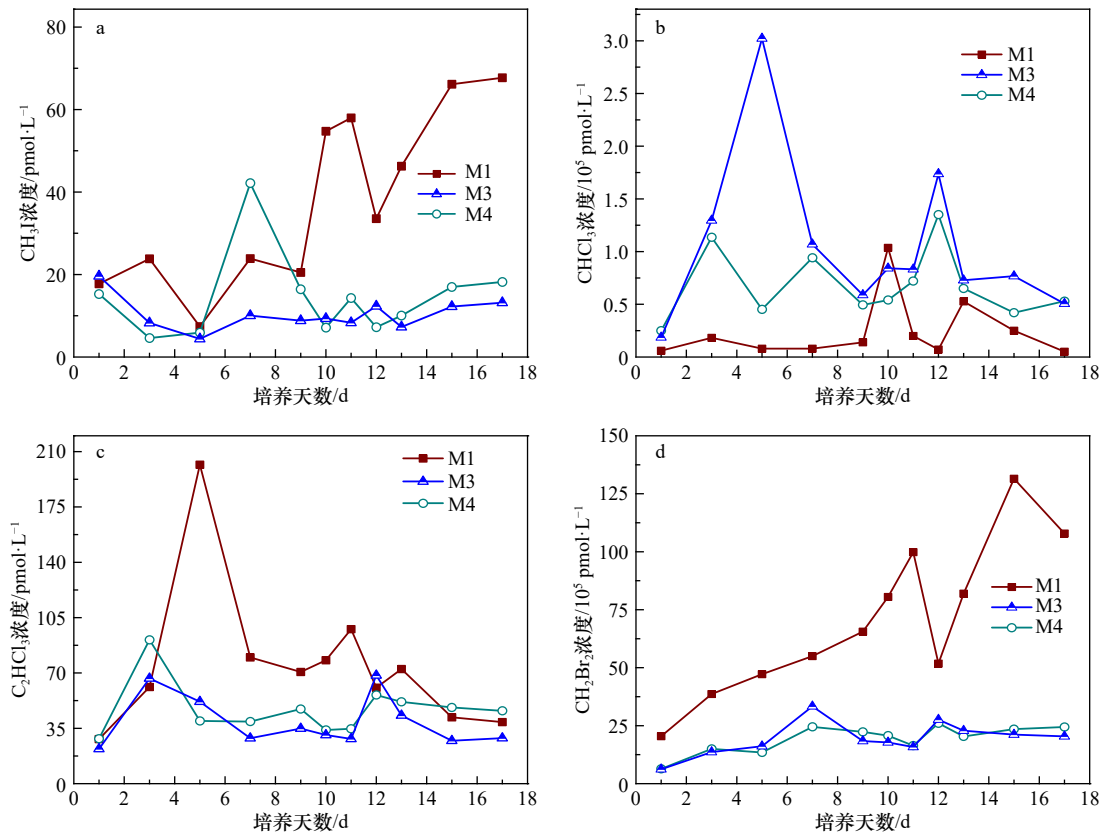


图4 对照组(M1),酸化组(M3)及Fe和酸化组(M4)培养桶内 $\text{CH}_3\text{I}$ (a)、 $\text{CHCl}_3$ (b)、 $\text{C}_2\text{HCl}_3$ (c)和 $\text{CH}_2\text{Br}_2$ (d)浓度变化  
Fig. 4 Variations in the concentrations of  $\text{CH}_3\text{I}$  (a),  $\text{CHCl}_3$  (b),  $\text{C}_2\text{HCl}_3$  (c) and  $\text{CH}_2\text{Br}_2$  (d) in control group (M1), acidification group (M3) and Fe and acidification group (M4)

(图3a, c),可能与浮游植物吸收利用营养盐有关。由图3可知,微量元素Fe和N/P(16:1)添加的培养桶中 $\text{CH}_3\text{I}$ 、 $\text{C}_2\text{HCl}_3$ 和 $\text{CH}_2\text{Br}_2$ 的浓度大于仅添加微量元素Fe的培养桶(M5号高于M2号),但M5号培养桶中叶绿素a的浓度与M2号培养桶相当(图2),表明营养盐的添加使浮游植物的种群结构发生改变<sup>[23]</sup>,进而导致其VHCs的差异。由文献<sup>[32]</sup>可知,营养盐添加量较低时,主要优势藻种为米氏凯伦藻、东海原甲藻和中肋骨条藻,随添加量升高,其优势藻种变为东海原甲藻,由此可见,与M2号培养桶相比,M5号培养桶中营养盐的添加导致水中优势藻种的改变,进而导致VHCs释放量的改变。

#### 4.2 酸化和微量元素Fe的交互作用对浮游植物释放VHCs的影响

自19世纪80年代以来,大气中 $\text{CO}_2$ 浓度不断升高,30%由人为产生的 $\text{CO}_2$ 被海洋吸收<sup>[33]</sup>,使海水中 $\text{H}^+$ 浓度增加, $\text{CaCO}_3$ 饱和度降低,有研究推测<sup>[34]</sup>,微量元素Fe的加富会一定程度中和大气中的 $\text{CO}_2$ ,改变浮游植物生长环境,这会影响浮游植物对VHCs的净释放。通过文献比较<sup>[7,10]</sup>,酸化对浮游植物产生VHCs

的研究结果并不一致,可能是受到实验规模、种群结构的组成及实验周期等因素的影响。本实验发现,酸化和微量元素Fe共同作用的培养桶(M4)中 $\text{CH}_3\text{I}$ 、 $\text{C}_2\text{HCl}_3$ 和 $\text{CH}_2\text{Br}_2$ 的净释放量略高于仅酸化的培养桶(M3),推测微量元素Fe的加富,不仅使光能转化效率提高<sup>[27]</sup>,改变海水中生物群落结构,而且浮游植物对环境的变化存在生理反馈<sup>[4]</sup>,酸化和微量元素Fe影响浮游植物对VHCs的产生机制,从而影响VHCs的含量。由图4d可知,酸化、酸化和微量元素Fe耦合作用均明显抑制浮游植物对 $\text{CH}_2\text{Br}_2$ 的释放,推测 $\text{CH}_2\text{Br}_2$ 浓度的降低不仅仅受酸化的影响,还受到细菌等其他因素的降解作用<sup>[35]</sup>。实验组(M2~M5) $\text{CHCl}_3$ 浓度变化趋势及出现峰值时间相似(图3b,图4b),可能是实验组(M2~M5)环境的改变影响浮游植物细胞内亲核取代反应产生 $\text{CHCl}_3$ 的时间相近。

#### 4.3 沙尘对浮游植物释放VHCs的影响

因沙尘中含有大量的营养元素,所以沙尘的添加对初级生产力和VHCs的释放存在不可忽略的影响。研究表明,受人为活动影响较小的西北太平洋,营养盐的输入主要来自大气沉降<sup>[36]</sup>,而浮游植物产生

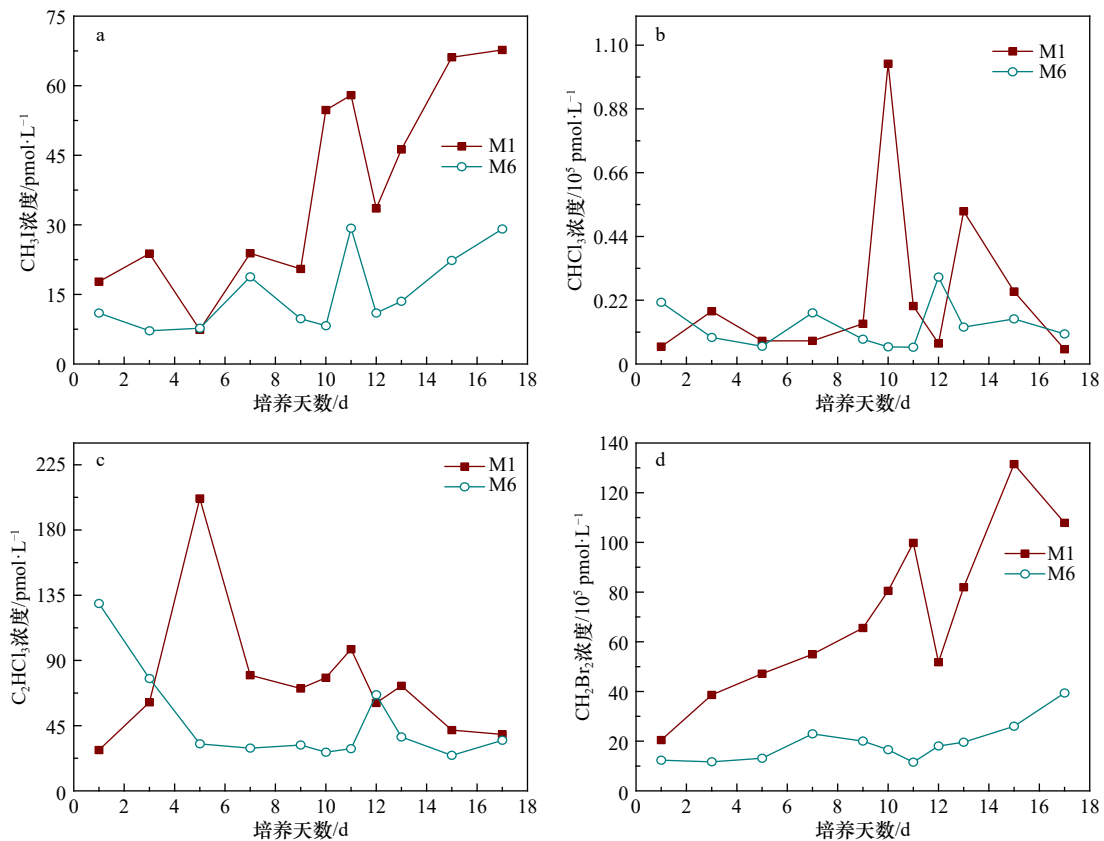


图 5 对照组(M1), 沙尘添加组(M6)培养桶内 CH<sub>3</sub>I (a)、CHCl<sub>3</sub> (b)、C<sub>2</sub>HCl<sub>3</sub> (c) 和 CH<sub>2</sub>Br<sub>2</sub> (d) 浓度变化

Fig. 5 Variations in the concentrations of CH<sub>3</sub>I (a), CHCl<sub>3</sub> (b), C<sub>2</sub>HCl<sub>3</sub> (c) and CH<sub>2</sub>Br<sub>2</sub> (d) in control group (M1) and dust addition group (M6)

VHCs 的途径分为两种, 其中一种是单卤化物通过浮游植物细胞内甲基转移酶甲基化产生<sup>[37]</sup>, 另一种则是多卤化物通过酶卤化反应产生<sup>[38]</sup>, 由图 5 可知, 沙尘的加入抑制浮游植物对 VHCs 的释放, 推测可能与产生途径受到影响有关, 进而影响 VHCs 的净释放量。沙尘的添加使海水中氮的浓度上升(图 1a), 而这并没有在 VHCs 的产生中得到类似的增量, 推测含氮量较高时, 浮游植物生理代谢发生变化, N 的富集抑制了浮游植物的固碳作用, 这可能导致浮游植物对 VHCs 的释放量降低。在培养后期(第 12 天前), 实验组(M2~M6)4 种 VHCs 的浓度均存在升高趋势, 对照组(M1)存在低谷, 推测随着浮游植物的生长和 VHCs 气体的产生, 培养环境发生改变(如压力升高、营养物质浓度降低等), 使浮游植物细胞内产生某种应力效应或防御机制<sup>[39]</sup>, 这可能导致实验组和对照组 VHCs 的浓度在培养第 12 天存在相反的变化, 而沙尘对浮游植物释放 VHCs 的作用机制仍需进一步研究。

#### 参考文献:

- [1] Solomon S, Mills M, Heidt L E, et al. On the evaluation of ozone depletion potentials[J]. *Journal of Geophysical Research Atmospheres*,

## 5 结论

本文通过船基现场培养实验研究了微量元素 Fe(50 nmol/L)、酸化(pH=7.9)、酸化(pH=7.9)和微量元素 Fe(50 nmol/L)耦合作用、微量元素 Fe(50 nmol/L)和 N/P(16:1)耦合作用及沙尘(4 mg/L)对浮游植物释放 CH<sub>3</sub>I、CHCl<sub>3</sub>、C<sub>2</sub>HCl<sub>3</sub> 和 CH<sub>2</sub>Br<sub>2</sub> 浓度的影响, 结果表明微量元素 Fe、微量元素 Fe 和酸化耦合作用以及微量元素 Fe 和 N/P(16:1)耦合作用的条件, 均对浮游植物释放 CH<sub>3</sub>I、C<sub>2</sub>HCl<sub>3</sub> 和 CH<sub>2</sub>Br<sub>2</sub> 呈现不同程度的抑制作用, 对 CHCl<sub>3</sub> 的释放呈现促进作用; 沙尘的添加对 VHCs 的 4 种成分释放呈现不同程度的抑制作用。沙尘条件下氮类营养盐(NO<sub>3</sub>-N)浓度较高; 微量元素 Fe 和 N/P(16:1)耦合作用条件下 PO<sub>4</sub>-P 浓度较高。5 个不同的实验条件下叶绿素浓度均较高, 其中以沙尘以及微量元素 Fe 和酸化耦合作用的条件最为明显。

- 1992, 97(D1): 825–842.
- [2] 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.
- [3] Yokouchi Y, Ooki A, Hashimoto S, et al. A Study on the Production and Emission of Marine-derived Volatile Halocarbons[M]. Tokyo: Terra Scientific Publishing Company, 2014: 1–25.
- [4] Lim Y K, Phang S M, Abdul Rahman N, et al. Halocarbon emissions from marine phytoplankton and climate change[J]. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 2017, 14(6): 1355–1370.
- [5] Carpenter L J, Jones C E, Dunk R M, et al. Air-sea fluxes of biogenic bromine from the tropical and North Atlantic Ocean[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2009, 9(5): 1805–1816.
- [6] Scarratt M G, Moore R M. Production of methyl chloride and methyl bromide in laboratory cultures of marine phytoplankton[J]. *Marine Chemistry*, 1996, 54(3/4): 263–272.
- [7] Webb A L, Leedham-Elvidge E, Hughes C, et al. Effect of ocean acidification and elevated  $f\text{CO}_2$  on trace gas production by a Baltic Sea summer phytoplankton community[J]. *Biogeosciences*, 2016, 13(15): 4595–4613.
- [8] Solomon S, Plattner G K, Knutti R, et al. Irreversible climate change due to carbon dioxide emissions[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2009, 106(6): 1704–1709.
- [9] Kroeker K J, Kordas R L, Crim R N, et al. Meta-analysis reveals negative yet variable effects of ocean acidification on marine organisms[J]. *Ecology Letters*, 2010, 13(11): 1419–1434.
- [10] Hopkins F E, Turner S M, Nightingale P D, et al. Ocean acidification and marine trace gas emissions[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2010, 107(2): 760–765.
- [11] 马剑敏, 王洁玉, 张婵, 等. 微量元素铁对3种水华藻类生长的影响[J]. *河南师范大学学报: 自然科学版*, 2017, 45(5): 114–120.  
Ma Jianmin, Wang Jieyu, Zhang Chan, et al. Effect of trace element iron on the growth of three kinds of bloom-forming algae[J]. *Journal of Henan Normal University: Natural Science Edition*, 2017, 45(5): 114–120.
- [12] Rueler J G, Ades D R. The role of iron nutrition in photosynthesis and nitrogen assimilation in *scenedesmus quadricauda* (Chlorophyceae)[J]. *Journal of Phycology*, 2010, 23(3): 452–457.
- [13] Spiller S C, Castelfranco A M, Castelfranco P A. Effects of iron and oxygen on chlorophyll biosynthesis: I. In vivo observations on iron and oxygen-deficient plants[J]. *Plant Physiology*, 1982, 69(1): 107–111.
- [14] Moore R M, Wang L. The influence of iron fertilization on the fluxes of methyl halides and isoprene from ocean to atmosphere in the series experiment[J]. *Deep-Sea Research, Part II: Topical Studies in Oceanography*, 2006, 53(20/22): 2389–2409.
- [15] 韩永翔, 宋连春, 赵天良, 等. 北太平洋地区沙尘沉降与海洋生物兴衰的关系[J]. *中国环境科学*, 2006, 26(2): 157–160.  
Han Yongxiang, Song Lianchun, Zhao Tianliang, et al. The relationship between continental dust and marine phytoplankton in the North Pacific[J]. *China Environmental Science*, 2006, 26(2): 157–160.
- [16] 徐军田, 高坤山. 二氧化碳和阳光紫外辐射对龙须菜生长和光合生理的影响[J]. *海洋学报*, 2010, 32(5): 144–151.  
Xu Juntian, Gao Kunshan. The influence of carbon dioxide and solar UVR on the growth, photosynthesis and pigments contents of *Gracilaria lemaneiformis*[J]. *Haiyang Xuebao*, 2010, 32(5): 144–151.
- [17] Guieu C, Dulac F, Desboeufs K, et al. Large clean mesocosms and simulated deposition: A new methodology to investigate responses of marine oligotrophic ecosystems to atmospheric inputs[J]. *Biogeosciences*, 2010, 7(9): 2765–2784.
- [18] 杨桂朋, 尹士序, 陆小兰, 等. 吹扫—捕集气相色谱法测定海水中挥发性卤代烃[J]. *中国海洋大学学报*, 2007, 37(2): 299–304.  
Yang Guipeng, Yin Shixu, Lu Xiaolan, et al. Determination of volatile halocarbons in seawater using purge-and-trap gas chromatography[J]. *Periodical of Ocean University of China*, 2007, 37(2): 299–304.
- [19] Grasshoff K, Kremling K, Ehrhardt M. *Methods of Seawater Analysis*[M]. 3rd ed. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH, 1999: 160–223.
- [20] 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: 54–56.  
Zhang Honghai. Studies on biogeochemistry of DMS and DMSP in the East China Sea and the Yellow Sea[D]. Qingdao: Ocean University of China, 2009: 54–56.
- [21] 衣晓燕, 黄有松, 陈宏举, 等. 基于围隔实验的沙尘添加对西北太平洋寡营养海区小型浮游植物群落结构的影响[J]. *中国海洋大学学报*, 2017, 47(5): 27–33.  
Yi Xiaoyan, Huang Yousong, Chen Hongju, et al. Effects of dust deposition on micro-phytoplankton community in an oligotrophic zone of Northwest Pacific based on an enclosure experiment[J]. *Periodical of Ocean University of China*, 2017, 47(5): 27–33.
- [22] Mohamed C A R, Sabuti A A, Saili N A. Atmospheric deposition of  $^{210}\text{Po}$  and  $^{210}\text{Pb}$  in Malaysian waters during haze events[J]. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 2013, 297(2): 257–263.
- [23] 侯继灵. 不同氮源和铁对浮游植物生长影响的围隔实验研究[D]. 青岛: 中国海洋大学, 2006: 72.  
Hou Jiling. Influence of nitrogen nutrients and iron on the growth of phytoplankton in mesocosm experiments[D]. Qingdao: Ocean University of China, 2006: 72.
- [24] 孙萍. 东海围隔生态系内浮游植物对营养盐的响应[D]. 青岛: 国家海洋局第一海洋研究所, 2007: 76.  
Sun Ping. Studies on the response of phytoplankton to nutrient input by mesocosm experiments in East China Sea[D]. Qingdao: The First

- Institute of Oceanography, State Oceanic Administration, 2007: 76.
- [25] 栾学泉, 苏忠亮. 海洋藻类对海洋酸化响应的研究进展[J]. *山东化工*, 2015, 44(15): 80–84.  
Luan Xuequan, Su Zhongliang. Research progress on response of marine algae under ocean acidification[J]. *Shandong Chemical Industry*, 2015, 44(15): 80–84.
- [26] 徐智广, 邹定辉, 张鑫, 等. CO<sub>2</sub>和硝氮加富对龙须菜(*Gracilaria lemaneiformis*)生长、生化组分和营养盐吸收的影响[J]. *生态学报*, 2008, 28(8): 3752–3759.  
Xu Zhiguang, Zou Dinghui, Zhang xin, et al. Effects of increased atmospheric CO<sub>2</sub> and N supply on growth, biochemical compositions and uptake of nutrients in *Gracilaria lemaneiformis* (Rhodophyta)[J]. *Acta Ecologica Sinica*, 2008, 28(8): 3752–3759.
- [27] 孔赟, 邹培, 宋黎明, 等. 铁对藻类生长及藻毒素合成影响研究进展[J]. *应用生态学报*, 2014, 25(5): 1533–1540.  
Kong Yun, Zou Pei, Song Liming, et al. Effects of iron on the algae growth and microcystin synthesis: A review[J]. *Chinese Journal of Applied Ecology*, 2014, 25(5): 1533–1540.
- [28] 王洁玉, 陈艳, 李晨光, 等. 3种微量元素对小球藻和小环藻生长的影响[J]. *环境科学与技术*, 2018, 41(9): 55–60.  
Wang Jieyu, Chen Yan, Li Gaoguang, et al. Effects of three kinds of trace element on growth of *Chlorella vulgaris* and *Cyclotella* sp.[J]. *Environmental Science & Technology*, 2018, 41(9): 55–60.
- [29] Tan S, Shi G, Shi J, et al. Correlation of Asian dust with chlorophyll and primary productivity in the coastal seas of China during the period from 1998 to 2008[J]. *Journal of Geophysical Research Biogeosciences*, 2015, 116(G2): 66–74.
- [30] 丁琼瑶, 东海、黄海碘甲烷的浓度分布与海-气通量及藻类释放研究[D]. 青岛: 中国海洋大学, 2015.  
Ding Qiongyao. The distributions and sea-to-air fluxes of methyl iodide and production by marine phytoplankton[D]. Qingdao: Ocean University of China, 2015.
- [31] Hopkins F E, Kimmance S A, Stephens J A, et al. Response of halocarbons to ocean acidification in the Arctic[J]. *Biogeosciences*, 2013, 10(4): 2331–2345.
- [32] 李雁宾, 韩秀荣, 胡跃诚, 等. 营养盐对东海浮游植物生长影响的现场培养实验[J]. *海洋环境科学*, 2005, 27(2): 113–117.  
Li Yanbin, Han Xiurong, Hu Yuecheng, et al. Test on effects of nutrients on growth of phytoplankton in East China Sea in situ[J]. *Marine Environmental Science*, 2005, 27(2): 113–117.
- [33] Caldeira K, Wickett M E. Oceanography: Anthropogenic carbon and ocean pH[J]. *Nature*, 2003, 425(6956): 365–365.
- [34] Martin J H. Glacial-interglacial CO<sub>2</sub> change: The iron hypothesis[J]. *Paleoceanography*, 1990, 5(1): 1–13.
- [35] Hughes C, Johnson M, Utting R, et al. Microbial control of bromocarbon concentrations in coastal waters of the western Antarctic Peninsula[J]. *Marine Chemistry*, 2013, 151: 35–46.
- [36] 高会旺, 姚小红, 郭志刚, 等. 大气沉降对海洋初级生产过程与氮循环的影响研究进展[J]. *地球科学进展*, 2014, 29(12): 1325–1332.  
Gao Huiwang, Yao Xiaohong, Guo Zhigang, et al. Atmospheric deposition connected with marine primary production and nitrogen cycle: A review[J]. *Advances in Earth Science*, 2014, 29(12): 1325–1332.
- [37] Manley S L. Phyto-genesis of halomethanes: A product of selection or a metabolic accident?[J]. *Biogeochemistry*, 2002, 60(2): 163–180.
- [38] Theiler R, Cook J C, Hager L P, et al. Halohydrocarbon synthesis by bromoperoxidase[J]. *Science*, 1978, 202(4372): 1094–1096.
- [39] Smythe-Wright D, Peckett C, Boswell S, et al. Controls on the production of organohalogenes by phytoplankton: Effect of nitrate concentration and grazing[J]. *Journal of Geophysical Research Biogeosciences*, 2010, 115(G3): G03020.

## Variation of volatile halocarbons concentrations and its influencing factors in incubation experiments in the western Pacific Ocean

Han Yu<sup>1,2</sup>, He Zhen<sup>1,2</sup>, Liu Shanshan<sup>1,2</sup>, Gao Xuxu<sup>1,2</sup>, Yang Guipeng<sup>1,2,3</sup>

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Ocean University of China, Qingdao 266100, China; 2. Key Laboratory of Marine Chemistry Theory and Technology, Ministry of Education, Qingdao 266100, China; 3. Laboratory for Marine Ecology and Environment Science, Pilot National Laboratory for Marine Science and Technology (Qingdao), Qingdao 266237, China)

**Abstract:** CH<sub>3</sub>I, CHCl<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>HCl<sub>3</sub> and CH<sub>2</sub>Br<sub>2</sub> are the four important components of volatile halocarbons, which have important influence on atmospheric chemistry. To study the effect of Fe, ocean acidification, coupling effect of ocean acidification and Fe, coupling effect of Fe and N/P (16 : 1) and dust on the concentrations of CH<sub>3</sub>I, CHCl<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>HCl<sub>3</sub> and CH<sub>2</sub>Br<sub>2</sub> released by phytoplankton, an onboard incubation experiments was performed at the western Pacific Ocean in October 2018. Compared with the blank control experiment, the results show that the releases of



$\text{CH}_3\text{I}$ ,  $\text{C}_2\text{HCl}_3$  and  $\text{CH}_2\text{Br}_2$  in the experimental groups are suppressed in some extent. While the release of  $\text{CHCl}_3$  is promoted except when the dust is added. The concentration of Chl *a* is relatively high but the changes in nutrients concentrations are not obviously un conspicuous. In conclusion, the ocean acidification and iron fertilization might be the two virtual factors for phytoplankton to release volatile halocarbons. Besides, the growth of phytoplankton is affected significantly by the dust.

**Key words:** volatile halocarbons; ocean acidification; dust; field incubation experiments; western Pacific Ocean