

北黄海海水中挥发性卤代烃的分布和 海-气通量研究

杨斌¹, 陆小兰¹, 杨桂朋^{1*}, 任春艳^{1,2}, 张亮¹, 宋贵生¹

(1. 中国海洋大学 化学工程学院 海洋化学理论与工程技术教育部重点实验室, 山东 青岛 266100; 2. 青岛农业大学 化学与药学院, 山东 青岛 266109)

摘要:用吹扫-捕集气相色谱法对北黄海常见的 4 种挥发性卤代烃(VHC)的研究表明, 秋季北黄海表层海水中 CHCl_3 , C_2HCl_3 , CHBr_2Cl 和 CHBr_3 的浓度和平均值分别为 $9.9 \sim 63.4 (14.1 \pm 8.1)$, $7.1 \sim 29.4 (15.4 \pm 6.2)$, $0.1 \sim 30.3 (8.8 \pm 10.0)$ 和 $4.2 \sim 56.4 (21.6 \pm 12.2) \text{ pmol/dm}^3$ 。这 4 种 VHC 在水平分布上呈现一定的空间变化, 其浓度可能是陆地径流、人为活动和生物产生的影响程度不同造成的。VHC 在垂直分布上受到地理位置和水文条件的不同影响, 在不同站位有较大差异。周日变化研究表明, VHC 具有一定的周日变化特征, 受光照和潮汐等因素的共同影响最大值均出现在 13:00—16:00。采用 Liss 和 Slater 双层模型理论对北黄海表层海水和大气之间 CHCl_3 , C_2HCl_3 和 CHBr_3 的海-气通量进行估算, 得到这 3 种物质在北黄海的海-气通量平均值和范围分别为 $14.8 (0.2 \sim 104.4)$, $23.2 (1.8 \sim 93.0)$ 和 $15.6 (0.7 \sim 55.1) \text{ nmol}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ 。结果表明, 在秋季该研究海域是大气 CHCl_3 , C_2HCl_3 和 CHBr_3 的源。

关键词:挥发性卤代烃; 北黄海; 分布; 周日变化; 海-气通量

中图分类号: O634.43

文献标志码: A

文章编号: 0253-4193(2010)01-0047-09

1 引言

挥发性卤代烃 VHC (volatile halocarbons) 是大气中重要的痕量温室气体和臭氧层破坏者, 对全球气候及环境的影响造成广泛的潜在危害^[1-3]。大气中挥发性卤代烃的来源主要有天然产生和人为活动两种, 其中海洋是大气挥发性卤代烃的重要天然来源^[4]。海洋界面层是水-大气之间气体交换的重要场所之一^[5], 海洋对大气 VHC 的源汇平衡起着举足轻重的作用, 所以对海洋环境中的 VHC 开展研究具有重大意义。

有关海洋中 VHC 的浓度和分布、通量及循环的研究已成为当今国际上的研究热点, 目前已成

为上层海洋和低层大气研究 (SOLAS) 的核心内容之一。各国的研究者已对全球许多海域中 VHC 的来源、分布和海-气通量及产生机理等进行了大量研究^[6-9], 而我国关于海洋环境中 VHC 的研究尚处于初始阶段^[10-12]。本文首次通过现场调查对北黄海表层海水中氯仿 (CHCl_3)、三氯乙烯 (C_2HCl_3)、一氯二溴甲烷 (CHBr_2Cl) 和溴仿 (CHBr_3) 4 种常见的 VHC 浓度进行测定, 并在此基础上研究其分布特点、周日变化规律以及海-气通量, 以丰富我国在海洋领域 VHC 的研究内容, 为客观估算我国陆架海对区域和全球环境变化的贡献提供科学基础。

收稿日期: 2009-04-10; 修订日期: 2009-10-24。

基金项目: 国家自然科学基金 (40776039); 国家杰出青年科学基金 (40525017); 国家自然科学基金青年基金 (40606023); 山东省自然科学基金重点基金 (Z2005E01); 山东省“泰山学者”建设工程专项经费资助 (JS200510016)。

作者简介: 杨斌 (1983—), 男, 安徽省合肥市人, 硕士研究生, 研究方向为海洋生物地球化学。E-mail: yangb0829@163.com

* 通信作者: 杨桂朋 (1963—), 男, 山东省诸城市人, 教授, 博导。从事海洋化学研究和教学。E-mail: gpyang@ouc.edu.cn

2 实验部分

2.1 仪器装置

Agilent 6890N 气相色谱仪, 配 μ ECD(^{63}Ni 源) 检测器, 由美国安捷伦公司 G2070 化学工作站提供; 用 Rtx-624 弹性石英毛细管柱 ($60\text{ m} \times 0.32\text{ mm} \times 1.8\ \mu\text{m}$) 作色谱柱; 吹扫-捕集装置

2.2 试剂

(1) VHC 标准样品: CHCl_3 ($25\ \mu\text{mol}/\text{dm}^3$), C_2HCl_3 ($7.5\ \text{mmol}/\text{dm}^3$), CHBr_2Cl ($4.0\ \text{mmol}/\text{dm}^3$) 和 CHBr_3 ($7.9\ \text{mmol}/\text{dm}^3$): 由国家标准物质研究中心(北京)提供。

(2) 色谱纯甲醇: HPLC, 由加拿大 Caledon 实验有限公司提供。

(3) 无水高氯酸镁: A. R., 由天津广成化学试剂

有限公司提供。

(4) 二氧化碳吸附剂: 主要成分为 NaOH , 由德国 Merck 集团提供。

(5) 高纯氮气: 纯度为 99.999%, 由青岛合利气体有限公司提供。

2.3 实验方法

本航次于 2007 年 10 月 13 日至 10 月 26 日随“东方红 2 号”调查船对北黄海进行了现场调查, 调查海区 and 站位如图 1 所示。共设 19 个断面, 48 个大面站, 在每站采集表层海水, 集中研究了 4 种 VHC 浓度的水平分布, 其中在 B206, C104, C507 和 C1006 四个站位采集了不同水层的海水, 研究了 4 种 VHC 浓度的垂直分布, 同时对 C507 站表层海水中的周日变化规律进行了 25 h 观测。

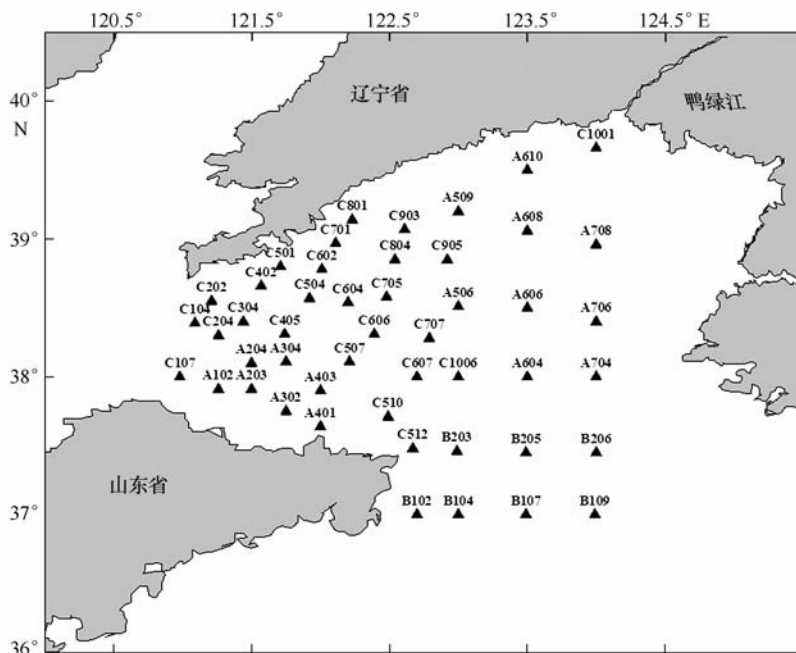


图 1 北黄海调查海区及采样站位图

用 12 L 尼斯金采水器采集海水样品, 现场用一根硅胶管直接分装到 100 ml 玻璃注射器中。首先用少量海水冲洗注射器 3 遍, 然后让海水沿注射器针柄快速注入注射器, 注入过程中尽量避免产生气泡和较大的涡流。当注射器中的海水为 100 mL 时, 用一个三通阀密封注射器。样品采集后立即把它转移至吹扫-捕集装置中的气提室(恒温 $40\ ^\circ\text{C}$) 内, 用流速为 $50\ \text{mL}/\text{min}$ 高纯氮气吹扫 12 min, 同时用液氮 ($-150\ ^\circ\text{C}$) 冷阱捕集。捕集完毕用沸水加

热解吸 2 min, 把待测物导入气相色谱仪进行分析。利用外标法进行定量分析, 方法的相对标准偏差为 1.83%~3.97%, 具体测定方法见杨桂朋等^[11] 的文章。把平行样和垂直剖面海水样品密封后, 置于现场海水中避光保存, 6 h 内测定完毕^[13]。现场海水温度、盐度等参数由 CTD 传感器在海水采集时同步测定, 现场风速用船用风速仪在水面上方约 10 m 高处测定。

叶绿素 a 浓度的测定: 现场取定量海水样品经

Whatman GF/F 玻璃纤维滤膜过滤后用铝箔包裹于冰箱内冷冻保存,待返回陆地实验室后将滤膜以体积分数为 90% 的丙酮水溶液在暗处萃取 24 h,利用 F-4500 荧光仪测定其浓度^[14]。

3 结果和讨论

3.1 VHC 的水平分布

本航次的调查结果表明,秋季北黄海表层海水中 CHCl_3 , C_2HCl_3 , CHBr_2Cl 和 CHBr_3 的浓度和平均值分别为 9.9~63.4 (14.1 ± 8.1), 7.1~29.4 (15.4 ± 6.2), 0.1~30.3 (8.8 ± 10.0) 和 4.2~56.4 (21.6 ± 12.2) pmol/dm^3 , 该结果在国外文献报道的范围之内^[15-17]。与本实验室近 2 a 开展的调查结果相比,本航次的 CHBr_2Cl 浓度与 2006 年 4 月、7 月和 2007 年 1~2 月分别对黄海和东海的调查数据基本一致, CHCl_3 和 C_2HCl_3 的浓度与 2006

年 4 月黄海海域表层海水中两种物质的浓度没有明显差别,但是 C_2HCl_3 的浓度明显低于夏季和冬季东海表层海水中该物质的浓度。

4 种 VHC 的水平分布如图 2 所示,4 种化合物均呈现出一定的空间变化。表层海水中 CHCl_3 浓度的高值区出现在调查海域的东北部,浓度以 C905 站为中心向周围逐渐降低,而在其他站位浓度变化不大(图 2a)。 C_2HCl_3 浓度在水平分布上与 CHCl_3 浓度有所不同,除在 C905 站附近的高值区与 CHCl_3 的重合外,在山东半岛和鸭绿江口也出现明显的高值(图 2b)。海水中的 CHBr_2Cl 浓度在调查海域的西南部显著高于东北部的,尤其在鸭绿江口外和辽东半岛东部沿岸附近 CHBr_2Cl 的浓度很低,对于多数站位没有检测到 CHBr_2Cl (图 2c)。 CHBr_3 浓度在水平分布上呈现出自近岸向远海逐渐增加的趋势,总体上表现为中间高、周围低(图 2d)。

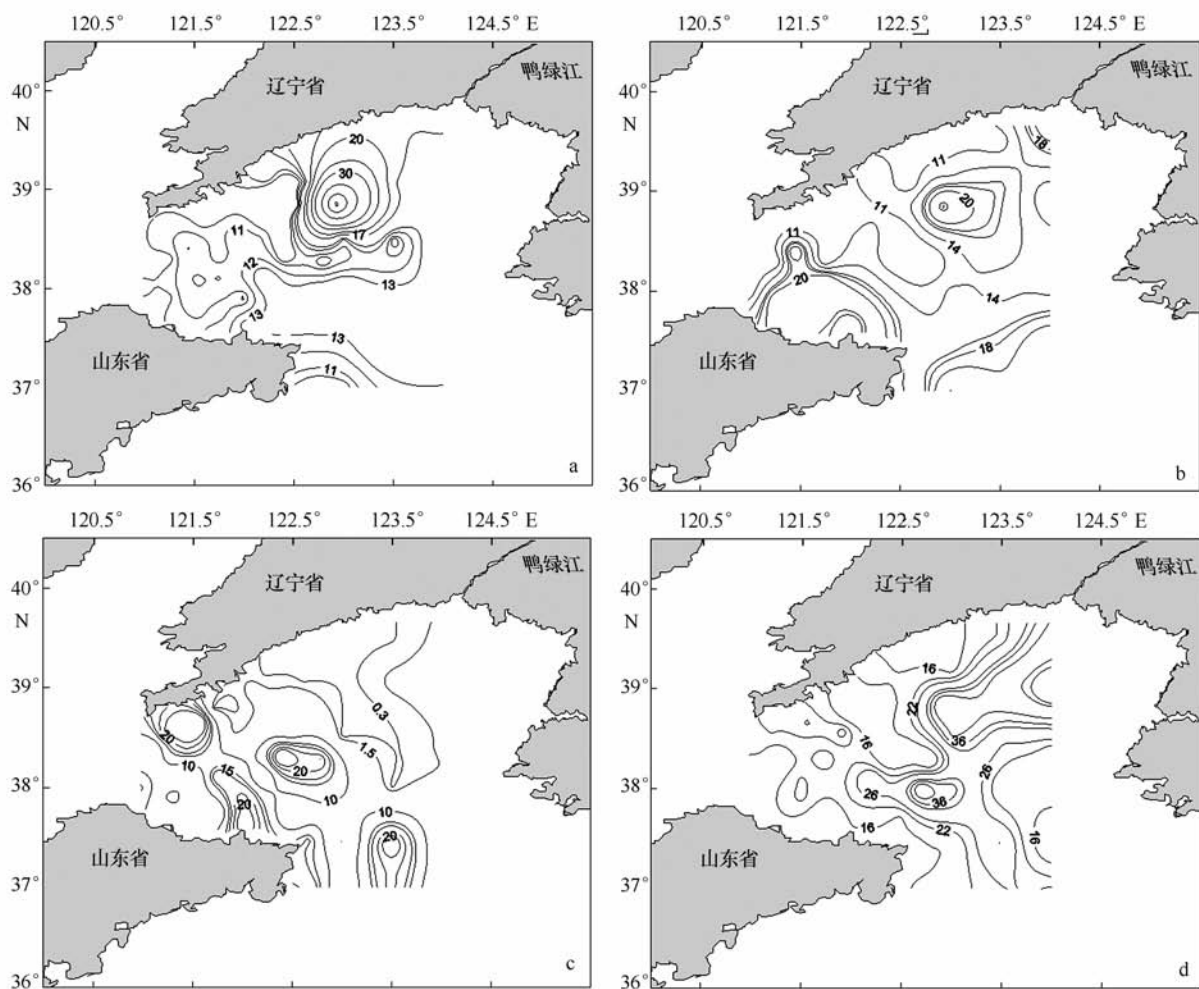


图 2 2007 年秋季北黄海表层海水中 VHC 浓度的水平分布

a. CHCl_3 , b. C_2HCl_3 , c. CHBr_2Cl , d. CHBr_3

表层海水中 VHC 的浓度受到其生产和消耗过程的共同控制,一旦在海水中生成即可通过物理(海-气交换)或化学途径(如取代反应)去除。海水中的 CHCl_3 除了部分由人为活动输入外,主要是生物(如海藻)产生^[6,18]。从 CHCl_3 浓度的水平分布结果来看,高浓度的 CHCl_3 可能在更大程度上来自于生物产生和释放。 C_2HCl_3 作为一种工业试剂,通过河流或气-海交换等途径进入海洋,在传统观点上它一直被认为是人为活动产生的^[19],但是 Abrahams-son 等认为 C_2HCl_3 也可由海藻产生并释放到海水中^[20]。 C_2HCl_3 浓度在鸭绿江口外和山东半岛沿海都出现高值区,而且最高值出现在山东半岛近岸的 A401 站,其主要原因可能是受到人为活动的影响,而在 C905 站附近出现的高值区可能与该区域的生物释放密切相关。海水中 CHBr_2Cl 和 CHBr_3 主要是以生物来源为主^[18,21],但是 CHBr_3 也可在水的氯化过程中产生,而且 CHBr_3 通过与 Cl^- 的取代反应可生成 CHBr_2Cl 。从两者的水平分布情况看,它们的分布不同,没有密切的关联性,其主要原因可能与该调查海区的生物种群结构有关,因不同藻类产生不同物质的种类和速率均不同^[21]。对于 CHBr_2Cl 的分布来说,山东半岛沿海地区工业发达,人类活动较频繁,相比于鸭绿江口外和辽东半岛东部沿岸可能为释放 CHBr_2Cl 的某些生物创造了良好的生存条件,导致调查海域西南部的浓度显著高于东北部的。从 CHBr_3 浓度中间高、近岸低的分布趋势也可看出生物释放相比于人为输入对 CHBr_3 浓度分布施加了更大程度的影响,但是由于缺乏相关生物参数,具体原因还有待于进一步研究。

在此基础上,本文还对表层海水中 4 种 VHC 的浓度与表层水温进行了相关性分析,分析结果显示,表层 CHCl_3 、 C_2HCl_3 、 CHBr_2Cl 和 CHBr_3 的浓度与表层水温的相关系数分别为 0.11, -0.36, 0.01 和 0.10。研究表明,除 C_2HCl_3 浓度与水温有一定的负相关外,其他 3 种 VHC 的浓度与水温几乎没有相关性,浓度水平分布总体上受表层水温的影响较小,这与 Chuck 等^[8]的研究结论相一致。

3.2 VHC 在海水中的垂直分布

本航次选取了 C104, C507, C1006 和 B206 四个站位的 VHC 的垂直分布进行研究,结果如图 3 所示。由于北黄海水文条件复杂^[22-23]、海水平均深度较浅以及地理位置的差异, CHCl_3 、 C_2HCl_3 、 CHBr_2Cl 和 CHBr_3 浓度的垂直分布呈现出

一定的空间变化。

从图 3 的浓度垂直分布可以看出,4 种物质的浓度在同一站位的垂直分布不完全相同,即使对同种物质,在各站位的浓度垂直分布也不完全相同。总的说来, CHCl_3 和 C_2HCl_3 的浓度在 30 m 以深海水中高于 30 m 以浅的浓度; CHBr_2Cl 和 CHBr_3 的浓度变化在垂直分布上没有明显的规律性,最大值可能出现在表层,也可能出现在底层,亦有可能出现在中间某一深度的海水中。这些分布模式没有表现出这 4 种化合物的浓度与相关参数(如海水温度和叶绿素浓度)的垂直分布有明显的一致性。对于叶绿素浓度来说,在 C507 站底层最大,在 C1006 站 30 m 最大,在 C104 和 B206 两个站位中都是在表层出现最大值,只有在 C507 和 C1006 站 CHCl_3 浓度的最大值才与叶绿素浓度的最大值相吻合,而在其他站位各化合物的最大浓度与叶绿素浓度的最大值不一致。以生源为主的 CHCl_3 、 CHBr_2Cl 和 CHBr_3 ^[18,21] 和以人为为主的 C_2HCl_3 ^[19] 在这四个站位受到黄海冷水团和黄海暖流不同程度的影响^[22],造成这种分布模式的原因可能是这 4 种化合物在海水中具有不同的来源,同时各站位不同的环境条件也在不同程度上影响了其垂直分布。

3.3 VHC 在表层海水的周日变化

本研究选取位于北黄海冷水团中心西侧的 C507 站对上述 4 种 VHC 在表层海水中的浓度进行 25 h 观测。从 19:00 开始,每隔 3 h 测定一次,到次日 19:00 结束,具体结果见图 4。

从图 4 可以看出, CHCl_3 和 CHBr_3 浓度的周日变化趋势总体一致,在 07:00 左右浓度最低,此时海水温度最低(17.7 °C),随着光照度增大,水温逐渐增大,至 13:00 最大(18.2 °C),并保持到 16:00 基本不变(18.1 °C),其后水温下降至 19:00 的 17.8 °C。在此过程中, CHCl_3 和 CHBr_3 的浓度开始明显升高,于 16:00 达到最大值。中午光照充足,藻类活动旺盛,但是 CHCl_3 和 CHBr_3 浓度的周日变化趋势表明其浓度相对于光照具有一定的滞后性^[24]。 C_2HCl_3 和 CHBr_2Cl 浓度的周日变化规律略有差异,都在 13:00 浓度最高,在此时段藻类的光合作用最强,能释放更多的 C_2HCl_3 和 CHBr_2Cl ,这与 Ek-dahl 等^[24]的研究结果基本一致。对于主要由人类活动产生的 C_2HCl_3 ,由于受到温度和光照的影响较小,在整个周日过程中浓度变化幅度不大。对于生源的 CHBr_2Cl 浓度,总体上与叶绿素 a 浓度的变化

趋势较为一致,在1:00~13:00 浓度波动较小,但是

该时间段的浓度略高于1 d中其他时间的浓度。

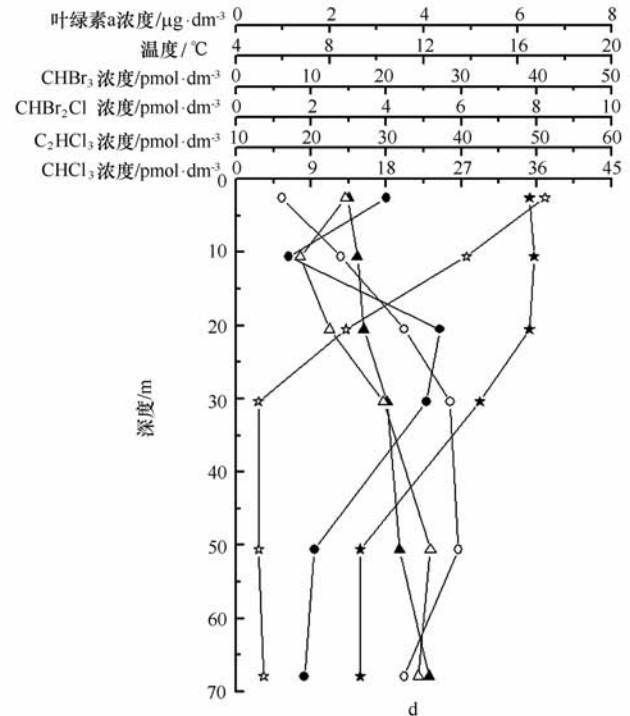
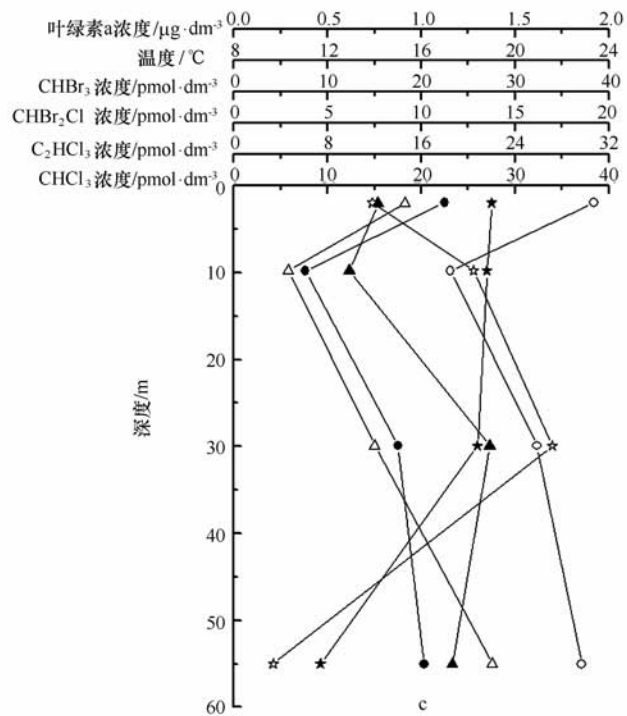
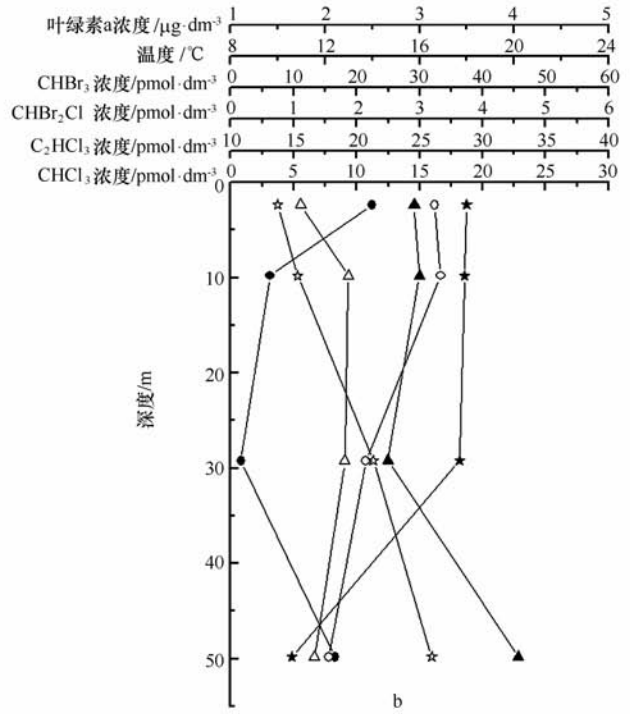
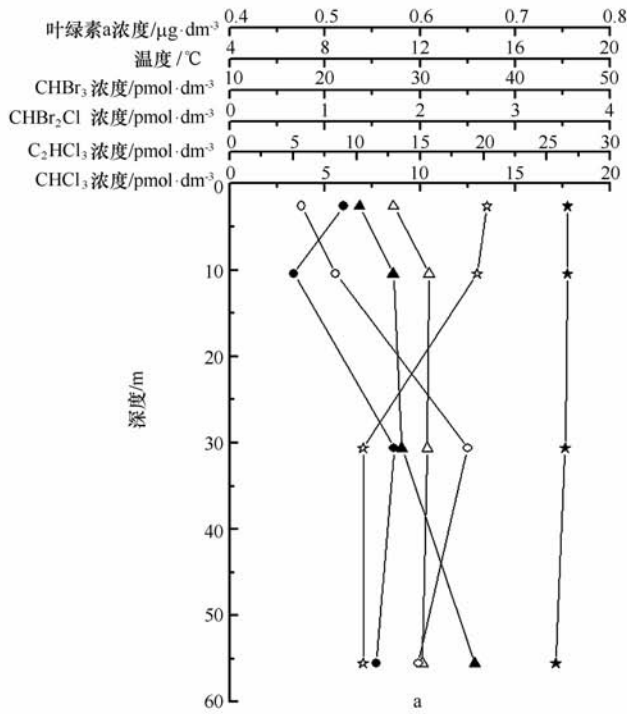


图3 2007年秋季北黄海 C104 站(a),C507 站(b),C1006 站(c)和 B206 站(d)4 种物质浓度的垂直变化

▲CHCl₃ 浓度, △C₂HCl₃ 浓度, ●CHBr₂Cl 浓度, ○CHBr₃ 浓度, ★温度, ☆叶绿素 a 浓度

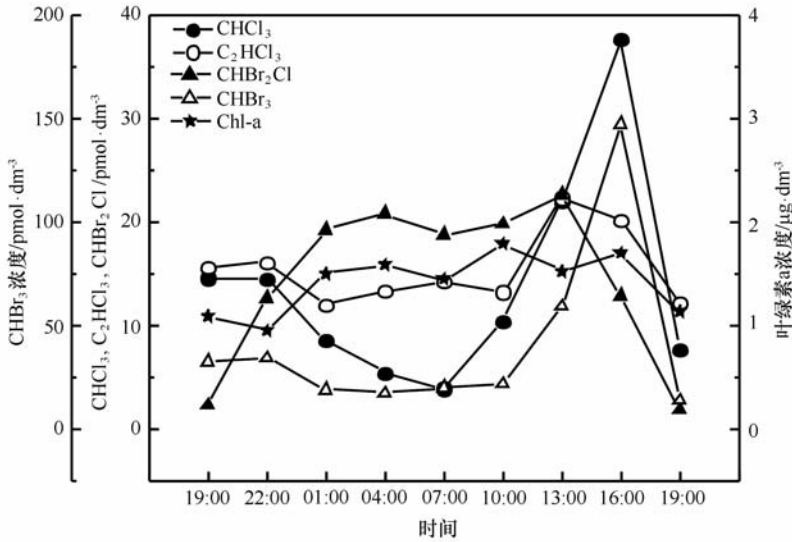


图4 C507站4种VHC和叶绿素a浓度在表层海水中的周日变化规律

3.4 秋季北黄海VHC的海-气通量

从全球变化的角度考虑,测定VHC浓度在海水中的分布的重要目的之一是为了计算VHC的海-气通量,从而评价海洋中VHC对全球气候变暖的贡献。由于缺乏CHBr₂Cl浓度的相关计算数据,本文只估算了其他3种VHC的海-气通量。本研究采用Liss等^[25]提出的气-液界面双层模型理论对北黄海表层海水和大气之间3种VHC的海-气通量进行估算。根据双层模型,可导出计算海-气界面处的气体交换通量的公式:

$$F = K_w(c_w - c_a/H),$$

式中, c_w 和 c_a 分别代表VHC在海水和大气中的浓度(pmol/dm^3); H 为亨利常数; K_w 为气体交换常数(m/d)。气体交换常数是风速(u)和气体常数(S_c)的函数,对于CHCl₃和C₂HCl₃的气体交换常数可根据Liss等^[26]模型计算得到:

$$K_w = 0.17u_{10}(S_c/600)^{-2/3} \quad 0 < u_{10} \leq 3.6,$$

$$K_w = (2.85u_{10} - 9.65)(S_c/600)^{-1/2} \quad 3.6 < u_{10} \leq 13,$$

$$K_w = (5.9u_{10} - 49.3)(S_c/600)^{-1/2} \quad 13 < u_{10},$$

式中, u_{10} 为水面上方10 m处的风速(m/s); S_c 是水的动力黏度与待测气体分子扩散系数之比,对于特定的气体,它与水温、盐度等物理参数有关,是表层海水温度 t ($^{\circ}\text{C}$)的函数。 S_c 可用Khalil等^[27]等公式来计算:

$$S_c = 335.6 M^{1/2} (1 - 0.065t + 0.002043t^2 -$$

$$2.6 \times 10^{-5} t^3).$$

式中, M 为VHC的分子量。亨利常数是海水温度 T (K)的函数,本文采用Moore^[28]报道的亨利常数与温度的线性回归方程计算:

$$\ln H_{\text{CHCl}_3} = 13.10 - 4377/T,$$

$$\ln H_{\text{C}_2\text{HCl}_3} = 14.88 - 4624/T.$$

对CHBr₃采用Zhou等^[29]文献中气体交换常数(K_w')、气体常数(S_c')和亨利常数的计算公式:

$$K_w' = 0.31u^2(660/S_c')^{1/2}, \quad (1)$$

$$S_c' = 4662.8 - 319.45t + 9.9012t^2 - 0.1159t^3, \quad (2)$$

$$\ln H_{\text{CHBr}_3} = 13.16 - 4973/T, \quad (3)$$

式中: K_w' 为气体交换常数(cm/h)。

本文的温度是各站位实测表层海水温度值,风速是各站位水面上方10 m处的平均风速。

由于现场调查的时间限制,本研究中没有测定大气中VHC的浓度,因此采用文献报道的大气中VHC的平均浓度对海-气通量进行计算^[30-32]:CHCl₃的浓度为1.5 pmol/dm^3 ,C₂HCl₃的浓度为2.7 pmol/dm^3 ,CHBr₃的浓度为0.3 pmol/dm^3 。计算结果显示秋季北黄海海水中CHCl₃,C₂HCl₃和CHBr₃的海-气通量平均值和范围分别为14.8(0.2~104.4),23.2(1.8~93.0)和15.6(0.7~55.1) $\text{nmol}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ (表1)。Abrahamsson等^[33]和Ek Dahl等^[24]对不同海域C₂HCl₃海-气通量的研究结果分别为11.6和19.2 $\text{nmol}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ 。Abrahamsson等^[7]和Ek Dahl等^[24]对不同海域CHCl₃的研

究得到其海-气通量分别为 0.28 ~ 0.76 和 192 nmol/(m² · d)。Yokouchi 等^[9]在 2001, 2002 和 2003 年对日本相模(Sagami)湾的研究发现, CHCl₃和C₂HCl₃的海-气通量平均值每年都有变化, 在 2001 年分别为 179.4 和 601.9 nmol/(m² · d), 在 2002 年分别为 133.7 和 1151.7 nmol/(m² · d), 而在 2003 年分别为 70 和 497.7 nmol/(m² · d), 并且指出这种变化可能是在不同调查时间 VHC 的扩散速率不同而引起的。Chuck 等^[8]报道大西洋开阔

海域 CHBr₃的海-气通量为 -56 ~ 12 nmol/(m² · d)。Zhou 等^[29]对大西洋西部缅因(Maine)湾海域估算 CHBr₃的平均通量及范围为 465.6 [33.6 ~ 4 392.0 nmol/(m² · d)]。由此可知,此次测定的北黄海的 CHCl₃, C₂HCl₃和 CHBr₃海-气通量落在全球 VHC 海-气通量的范围之内。本研究表明,在调查期间北黄海表层海水是大气 CHCl₃, C₂HCl₃和 CHBr₃的源。

表 1 大气中 CHCl₃, C₂HCl₃和 CHBr₃浓度(μmol/dm³)和海-气通量

	CHCl ₃ 浓度	C ₂ HCl ₃ 浓度	CHBr ₃ 浓度
	1.5	2.7	0.3
北黄海海-气通量/nmol · m ⁻² · d ⁻¹	14.8 (0.2~104.4)	23.2 (1.8~93.0)	15.6 (0.7~55.1)

4 结论

通过 2007 年秋季北黄海海域的调查,获得了对北黄海 CHCl₃, C₂HCl₃, CHBr₂Cl 和 CHBr₃ 四种 VHC 浓度的分布特征、影响因素、周日变化、海-气通量研究的初步认识。

由于在秋季北黄海海水受到陆地径流、人为活动和生物产生的共同影响,4 种 VHC 浓度在水平分

布上呈现出不同的空间变化。在垂直分布上受到来源和地理位置及其水文条件的影响,这 4 种 VHC 浓度在北黄海不同站位的垂直分布各异,没有一致的规律性。表层海水中这 4 种 VHC 浓度因受光照和潮汐等因素的共同影响有明显的周日变化。对秋季北黄海表层海水中 CHCl₃, C₂HCl₃和 CHBr₃的海-气通量的研究结果表明秋季北黄海海水是大气 CHCl₃, C₂HCl₃和 CHBr₃的源。

参考文献:

- [1] 陆小兰, 杨桂朋, 高先池. 海水中挥发性卤代烃的天然来源及其产生机理[J]. 中国海洋大学学报, 2004, 34(增刊): 127—131.
- [2] BUCHMANN B, STEMMLER K, REIMANN S. Regional emissions of anthropogenic halocarbons derived from continuous measurements of ambient air in Switzerland[J]. *Chimia*, 2003, 57(9): 522—528.
- [3] BRAVO-LINARES C M, MUDGE S M, LOYOLA-SEPULVEDA R H. Occurrence of volatile organic compounds (VOCs) in Liverpool Bay, Irish Sea[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2007, 54: 1742—1753.
- [4] CICERONE R J, HEIDT L E, ROLLER P P. Measurements of atmospheric methyl bromide and bromoform[J]. *Journal of Geophysical Research*, 1988, 93: 3745—3749.
- [5] JONES E P. Air-sea interaction (instrument and methods) [C]. New York: Plenum Press, 1980, 433—445.
- [6] KHALIL M A K, RASMUSSEN R A, HOYT S D. Atmospheric chloroform (CHCl₃): ocean-air exchange and global mass balance [J]. *Tellus*, 1983, 35B: 266—274.
- [7] ABRAHAMSSON K, LOREN A, WULFF A, et al. Air-sea exchange of halocarbons: the influence of diurnal and regional variations and distribution of pigments[J]. *Deep-Sea Research:II*, 2004, 51: 2789—2805.
- [8] CHUCK A L, TURNER S M, LISS P S. Oceanic distributions and air-sea fluxes of biogenic halocarbons in the open ocean[J]. *Journal of Geophysical Research*, 2005, 110:C10022, doi: 10.1029/2004JC002741.
- [9] YOKOUCHI Y, INAGAKI T, YAZAWA K, et al. Estimates of ratios of anthropogenic halocarbon emissions from Japan based on aircraft monitoring over Sagami Bay, Japan[J]. *Journal of Geophysical Research*, 2005, 110:D06301, doi: 10.1029/2004JD005320.
- [10] 陆小兰, 杨桂朋, 高先池. 氯甲烷的海洋生物地球化学研究[J]. 中国海洋大学学报, 2006, 36(6): 868—874.
- [11] 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.
- [12] 陆小兰, 杨桂朋, 宋贵生, 等. 碘甲烷的海洋化学研究进展[J]. 海洋通报, 2008, 27(2): 103—110.
- [13] MOORE R M, GROSZKO W, NIVEN S. Ocean-atmosphere exchange of methyl chloride: results from NW Atlantic and Pacific Ocean

- studies[J]. *Journal of Geophysical Research*, 1996, 101(C12): 28529—28538.
- [14] JEFFREY S W, Mantoura R F C, WRIGHT S W. *Phytoplankton pigments in oceanography: guidelines to modern methods*[M]. Paris: UNESCO, 1997.
- [15] BERBENI P. La contaminazione delle acque sotterranee da parte di composti organici ed inorganici (the groundwater pollution by organic and mineral compounds) [J]. *Inquinamento*, 1994, 36: 50—59.
- [16] ABRAHAMSSON K, BERTILSSON S, CHERICI M, et al. Variations of biochemical parameters along a transect in the Southern Ocean, with special emphasis on volatile halogenated organic compounds[J]. *Deep-Sea Research: II*, 2004, 51: 2745—2756.
- [17] BALSCHMITER K. Pattern and sources of naturally produced organohalogens in the marine environment: biogenic formation of organohalogens[J]. *Chemosphere*, 2003, 52: 313—324.
- [18] NIGHTINGALE P D, MALIN G, LISS P S. Production of chloroform and other low-molecular-weight halocarbons by some species of macroalgae[J]. *Limnology and Oceanography*, 1995, 40(4): 680—689.
- [19] BLAKE D R, BLAKE N J, SMITH T W J, et al. Nonmethane hydrocarbon and halocarbon distributions during Atlantic straitocumulus transition experiment/marine aerosol and gas exchange, June 1992[J]. *Journal of Geophysical Research*, 1996, 101: 4501—4514.
- [20] ABRAHAMSSON K, EKDAHL A, COLLEN J, et al. Marine algae a source of trichloroethylene and perchloroethylene[J]. *Limnology and Oceanography*, 1995, 40(7): 1321—1326.
- [21] CARPENTER L J, LISS P S. On temperate sources of bromoform and other reactive organic bromine gases[J]. *Journal of Geophysical Research*, 2000, 105: 20539—20547.
- [22] 于非, 张志欣, 刁新源, 等. 黄海冷水团演变过程及其与临近水团关系的分析[J]. *海洋学报*, 2006, 28(5): 26—34.
- [23] 苏纪兰, 黄大吉. 黄海冷水团的环流结构[J]. *海洋与湖沼*, 1995, 26(增刊 5): 1—7.
- [24] EKDAHL A, PEDERSEN M, ABRAHAMSSON K. A study of the diurnal variation of biogenic volatile halocarbons[J]. *Marine Chemistry*, 1998, 63: 1—8.
- [25] LISS P S, SLATER P G. Flux of gases across the air-sea interface[J]. *Nature*, 1974, 27: 181—184.
- [26] LISS P S, MERLIVAT L G. Air-sea gas exchange rates: introduction and synthesis[C]//*The Role of Air-sea Exchange in Geochemical Cyclings*. NATO ASI Series. New York: Reidel D Publishing Company, 1986: 113—127.
- [27] KHALIL M A K, RASMUSSEN R A. *Ocean-air Exchange of Atmospheric Trace Gases*[M]. Oregon: Portland State Univ Press, 1998: 01—1097.
- [28] 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.
- [29] ZHOU Y, RUTH K V, RACHEL S R. Coastal water source of short-lived halocarbons in New England[J]. *Journal of Geophysical Research*, 2005, 110; D21302, doi: 10.1029/2004JD005603.
- [30] SCHALL C, HEUMANN K G. GC determination of volatile organoiodine and organobromine compound in arctic seawater and air sample[J]. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, 1993, 346: 717—722.
- [31] RIVETT A C, MARTIN D, NICKLESS G, et al. In situ gas chromatographic measurements of halocarbons in an urban environment [J]. *Atmospheric Environment*, 2003, 37: 2221—2235.
- [32] REIFENHAUSER W, HEUMANN K G. Bromo- and bromochloromethanes in the Antarctic atmosphere and the South Polar Sea [J]. *Chemosphere*, 1992, 24(9): 1293—1300.
- [33] ABRAHAMSSON K, EKDAHL A. Volatile halogenated compounds and chlorophenols in the skagerrak[J]. *Journal of Sea Research*, 1996, 35(1—3): 73—79.

Distributions and sea-air fluxes of volatile halocarbons in the seawater of the northern Huanghai Sea

YANG Bin¹, LU Xiao-lan¹, YANG Gui-peng¹, REN Chun-yan^{1,2},
ZHANG Liang¹, SONG Gui-sheng¹

(1. *Key Laboratory of Ministry of Education for Marine Chemistry Theory and Technology, College of Chemical Engineering, Ocean University of China, Qingdao 266100, China*; 2. *College of Chemistry & Pharmacy, Qingdao Agricultural University, Qingdao 266109, China*)

Abstract: The concentrations of four kinds of volatile halocarbons (VHCs) in the seawater of the northern Huanghai Sea (NHS) were systematically measured. The results show that the concentrations of CHCl_3 , C_2HCl_3 , CHBr_2Cl and CHBr_3 in the surface seawater in the NHS are 9.9~63.4 (14.1 ± 8.1), 7.1~29.4 (15.4 ± 6.2), 0.1~30.3 (8.8 ± 10.0) and 4.2~56.4 (21.6 ± 12.2) pmol/dm^3 , respectively. The concentrations of the 4 VHC in the surface seawater showed a certain degree of spatial variation, which may be subject to different effects of riverine input, human activities and biological produce. The depth and intensity of maxima of the four kinds of VHC concentration in the vertical distributions are different among stations, due to different geographical locations and different effects of hydrological conditions. Therefore, no obvious consistency of the vertical profiles of VHC was observed. The concentrations of four kinds of VHC exhibited a clear diurnal variation in the surface seawater, with the highest concentrations appearing between 13:00 and 16:00, presumably due to co-effect of illumination, tide and other factors at this time. On the basis of gas exchange calculations, the mean sea-to-air fluxes of CHCl_3 , C_2HCl_3 and CHBr_3 were estimated to be, respectively, 14.8 (0.2~104.4), 23.2 (1.8~93.0) and 15.6 (0.7~55.1) $\text{nmol}/(\text{m}^{-2} \cdot \text{d})$, indicating that the study area appears to be a source of atmospheric CHCl_3 , C_2HCl_3 and CHBr_3 during the investigated time.

Key words: volatile halocarbon; northern Huanghai Sea; distribution; diurnal variation; sea-air flux