

秋季东海海水和大气中挥发性卤代烃的分布与 海-气通量

陈 卓¹, 何 真^{1,2}, 杨桂朋^{1,2,3}

(1.中国海洋大学 化学化工学院, 山东 青岛 266100; 2.青岛海洋科技中心海洋生态与环境科学功能实验室, 山东 青岛 266237; 3.中国海洋大学 海洋化学研究所, 山东 青岛 266100)

摘 要:挥发性卤代烃 (volatile halocarbons, VHCs) 是大气中重要的痕量温室气体和臭氧层破坏者。本文于 2022 年 10 月对东海海水和大气中 CFC-11、CH₃I、CH₂Br₂ 和 CHBr₃ 的浓度含量、分布特征及海-气通量进行了研究。结果表明, 表层海水中 CFC-11、CH₃I、CH₂Br₂ 和 CHBr₃ 浓度平均值分别为 (8.68 ± 6.65) pmol/L、(3.51 ± 1.51) pmol/L、(2.97 ± 1.38) pmol/L 和 (6.76 ± 3.25) pmol/L。受到陆源输入、生物释放和光化学产生等多种因素影响, 海水中 4 种 VHCs 的浓度分布总体呈现近岸高、远海低的趋势。垂直方向上, 受沉积物释放的影响, CH₃I 和 CHBr₃ 在底层出现浓度高值。大气中 CFC-11、CH₃I、CH₂Br₂ 和 CHBr₃ 浓度平均值分别为 (193.39 ± 69.48) pptv、(0.77 ± 0.63) pptv、(1.49 ± 0.28) pptv 和 (6.74 ± 2.75) pptv。结合气象条件和后向轨迹分析发现, 人为排放、气团扩散和海-气交换是影响大气中 VHCs 浓度分布的重要因素。海-气通量的估算结果表明东海海域是大气中 CH₃I、CH₂Br₂ 和 CHBr₃ 的源, 是 CFC-11 的汇。

关键词:挥发性卤代烃; 浓度分布; 海-气通量; 东海

中图分类号: P734; X142

文献标识码: A

文章编号: 1007-6336(2025)03-0321-11

Distribution characteristics and sea-to-air flux of volatile halocarbons in seawater and atmosphere of the East China Sea in autumn

CHEN Zhuo¹, HE Zhen^{1,2}, YANG Guipeng^{1,2,3}

(1.College of Chemistry and Chemical Engineering, Ocean University of China, Qingdao 266100, China; 2.Qingdao Marine Science and Technology Center Marine Ecology and Environmental Science Functional Laboratory, Qingdao 266237, China; 3.Institute of Marine Chemistry, Ocean University of China, Qingdao 266100, China)

Abstract: Volatile halocarbons (volatile halocarbons, VHCs) are important trace greenhouse gases and ozone destroyers in the atmosphere. The concentration, distribution characteristics and sea-to-air flux of trichlorofluoromethane (CFC-11), methyl iodide (CH₃I), dibromomethane (CH₂Br₂), and bromoform (CHBr₃) in the surface seawater and atmosphere of the East China Sea were investigated in October 2022. The results showed that the average concentrations of CFC-11, CH₃I, CH₂Br₂ and CHBr₃ in the surface water were (8.68 ± 6.65) pmol/L, (3.51 ± 1.51) pmol/L, (2.97 ± 1.38) pmol/L and (6.76 ± 3.25) pmol/L, respectively. Affected by various factors such as terrestrial input, biological and photochemistry release, the concentrations of four VHCs in surface seawater were high in the nearshore and low in the open sea. In the S01 section, the vertical

收稿日期: 2024-02-28, 修订日期: 2024-05-27

基金项目: 山东省自然科学基金项目 (ZR2021MD034); 国家自然科学基金项目 (42276039)

作者简介: 陈 卓 (1998—), 女, 黑龙江哈尔滨人, 硕士, 研究方向为海洋中的挥发性卤代烃, E-mail: zchen861868@163.com

通信作者: 杨桂朋, 男, 教授, 博士生导师, 主要研究方向为海洋活性气体的生物地球化学, E-mail: gyang@mail.ouc.edu.cn

distribution of VHCs concentrations had a common feature with the maxima appearing in the bottom layer, which was caused by the release of VHCs from marine sediments to the bottom water. The mean atmospheric mixing ratios of CFC-11, CH_3I , CH_2Br_2 and CHBr_3 were (193.39 ± 69.48) pptv, (0.77 ± 0.63) pptv, (1.49 ± 0.28) pptv and (6.74 ± 2.75) pptv, respectively. Combined with meteorological conditions and backward trajectory analysis, it was found that terrestrial air mass transport, air mass diffusion and sea-to-air exchange were important factors affecting the distribution of VHCs in the atmosphere. The sea-to-air flux data indicated that the East China Sea acted as a source for CFC-11, CH_3I and CH_2Br_2 and a sink for atmospheric CHBr_3 during the study periods.

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

挥发性卤代烃(volatile halocarbon, VHCs)是大气中一类重要的痕量温室气体,能够通过吸收红外辐射产生温室效应。此外,大气中的VHCs通过光解释放卤素自由基,从而破坏臭氧层^[1],影响大气化学乃至全球气候。因此,VHCs在生物地球化学循环中具有十分重要的作用。东海水文结构复杂,受长江冲淡水、台湾暖流、浙闽沿岸流和黑潮的共同影响,具有较高的生物多样性和环境复杂多变性,同时受人活动影响较大,因此很有必要对该海域VHCs的浓度分布和海-气通量进行持续观测。本文于2022年10月同步测定了东海海水和大气中4种VHCs(CFC-11、 CH_3I 、 CH_2Br_2 和 CHBr_3)的浓度,研究了其在海水和大气中的浓度分布特征及其控制因素,估算了4种VHCs的海-气通量,为进一步研究中国陆架海域对区域和全球气候变化的贡献提供了理论依据。

1 材料与方法

1.1 航次简介

本航次于2022年10月15日至11月9日搭载“向阳红18”科研调查船对东海海域进行调查,调查海区 and 站位如图1所示。本航次共采集53个大面站,其中在14个站位采集大气样品(三角形标记站位),表层海水采集深度约5 m。

1.2 仪器与试剂

吹扫-捕集装置(实验室自制);配有 μECD (^{63}Ni 源)检测器和LabSolutions工作站的GC-2030气相色谱仪(日本SHIMADZU公司);DB-624弹性石英毛细管柱($60\text{ m} \times 0.53\text{ mm} \times 3.00\text{ }\mu\text{m}$,美国Restek公司);100 mL气密性注射器(澳大利亚SGE Analytical Science公司);3.2 L苏码不

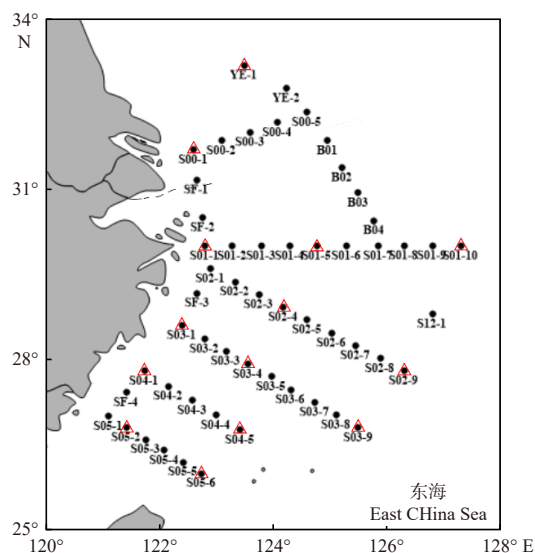


图1 2022年秋季东海采样站位示意图(△标记为大气采样站位)

Fig. 1 Locations of sampling stations of the East China Sea in autumn 2022 (atmospheric sampling stations are marked with triangles)

锈钢采样罐(美国Restek公司);8900D三级冷阱预浓缩仪(美国Nutech公司);2101DS多通道采样罐清洗系统(美国Nutech公司);2202A动态稀释仪(美国Nutech公司);GC-7890A/MSD-5975C气相色谱质谱仪(美国Agilent公司);总有机碳分析仪(日本SHIMADZU公司)。

VHCs液体混合标准样品:CFC-11(10.05 mg/L)、 CH_3I (1.98 mg/L)、 CH_2Br_2 (2.09 mg/L)和 CHBr_3 (4.01 mg/L)(美国O2si公司);21种VHCs气体标准品(体积分数均为100 ppb)(美国Spectra Gases公司);色谱纯甲醇(德国Merck集团);分析纯叠氮化钠(天津市河东区红岩试剂厂);分析纯高氯酸镁(国药集团化学试剂有限公司);载体

氢氧化钠(德国 Merck 集团);纯度>99.999%的高纯氮气和液氮(青岛豪森气体有限公司)。

1.3 样品采集与分析

海水样品由 Niskin 采水器采集。采集前用少量海水润洗 125 mL 样品瓶 2~3 次后,将硅胶管伸入样品瓶底部,控制流速缓慢注入海水,避免气泡和较大涡旋的产生,当溢出海水的体积约为样品瓶体积的 1/2 时缓慢抽出硅胶管,当瓶口液面为凸液面时滴加 1~2 滴饱和 NaN_3 溶液抑制生物活性,立即用配有丁基橡胶隔垫的铝盖密封样品瓶,不留顶空。样品避光冷藏保存后尽快用吹扫-捕集气相色谱法进行分析测定。用外标法进行定量分析,该方法精确度为 1.83%~3.97%,检出限为 0.36~0.48 pmol/L,具体测定方法见文献[2]。

大气样品用 3.2 L 苏码不锈钢采样罐采集。采集前用高纯氮气通过多通道采样罐清洗系统清洗采样罐 3 次后,把采样罐抽至真空待用。为防止船体烟道排放污染,在低速航行时将采样罐置于船体顶层甲板处迎风进行采样,采样完毕后立即旋闭开关和螺母,将采集好的样品密封保存,返回实验室后,使用三级冷阱预浓缩仪系统预处理后用气相色谱质谱联用仪进行测定。用外标法进行定量分析,该方法精确度为 1%~6%,检出限为 0.1×10^{-12} ~ 0.5×10^{-12} ,具体测定方法见文献[3]。

叶绿素 *a* (Chl *a*) 测定:取 300 mL 海水样品用孔径为 0.7 μm 、直径 47 mm 的 Whatman GF/F 玻璃纤维滤膜在真空抽滤泵中进行低压过滤($P \leq 15 \text{ kPa}$)。过滤后的滤膜放置到用锡纸包裹好的离心管中,然后在 -20°C 中避光保存。返回实验室后,在避光的条件下用 10 mL 90% 的丙酮溶液萃取滤膜 24 h,然后用 Turner 荧光仪测定荧光强度,具体测定方法见文献[4]。

营养盐测定:取 300 mL 海水样品经 Whatman GF/F 玻璃纤维滤膜过滤后,将过滤后的滤液置于预先酸处理过的 PE 瓶中,在 -20°C 中冷冻保存。样品使用 Technicon AA3 自动分析仪进行分析测定,具体测定方法见文献[5]。

本研究全部数据均使用 Microsoft Office Excel 2021 进行计算和整理,空间分布图均用

Ocean Data View 5.0 绘制,其余图件使用 Origin 2021 制作,使用 IBM SPSS Statistics V26.0 进行相关性分析。

2 结果与讨论

2.1 表层海水中 VHCs 浓度的水平分布

秋季东海表层海水温度范围为 19.71°C ~ 25.23°C ,平均值为 $(23.08 \pm 1.49)^\circ\text{C}$;盐度范围为 31.13~34.39,平均值为 33.54 ± 0.89 ;Chl *a* 浓度范围为 0.19~1.86 $\mu\text{g/L}$,平均值为 $(0.68 \pm 0.35) \mu\text{g/L}$;DOC 浓度范围为 0.73~4.30 mg/L,平均值为 $(1.74 \pm 0.71) \text{ mg/L}$ 。表层海水中温度、盐度、Chl *a* 及 DOC 的水平分布如图 2 所示。研究海域温度和盐度呈由西北向东南逐渐增加的趋势。受低盐的长江冲淡水^[6]和黄海混合水团影响,盐度低值区出现在长江口附近区域和东海北部海域。受高温、高盐的黑潮影响^[7],温度和盐度高值区出现在调查海域东南部。Chl *a* 浓度总体呈现近岸高、远海低的趋势,高值区出现在长江口附近海域和闽浙沿岸水域。一方面,这是由于长江冲淡水携带着丰富的营养盐和有机质,为该海域浮游植物生长提供了有利的条件。另一方面,闽浙沿岸海域受到人类活动^[8]和富营养盐的台湾暖流^[9]的共同影响,促进了浮游植物生长。Chl *a* 低值区出现在东部外海海域,这可能是由于外海海域营养盐浓度低,浮游植物生长受到了限制^[10]。

秋季东海表层海水中 CFC-11、 CH_3I 、 CH_2Br_2 和 CHBr_3 浓度范围分别为 1.48~22.47 pmol/L、0.65~9.35 pmol/L、0.38~7.25 pmol/L 和 2.88~19.61 pmol/L,平均值分别为 $(8.68 \pm 6.65) \text{ pmol/L}$ 、 $(3.51 \pm 1.51) \text{ pmol/L}$ 、 $(2.97 \pm 1.38) \text{ pmol/L}$ 和 $(6.76 \pm 3.25) \text{ pmol/L}$ 。表层海水中 CFC-11 浓度较往年数据有所升高(表 1),推测与使用含氟泡沫的建筑物到达使用期限后排放 CFCs 有关^[11]。CFCs 浓度整体呈现近岸高、远海低的趋势,该结果与袁达等^[12]对 2014 年秋季东海报道的结果相近。高值区出现在浙江近岸海区 S03-1 站位(24.82 pmol/L)和 SF-2 站位(22.48 pmol/L),结合大气数据发现 S03-1 站位附近大气中 CFC-11 的浓度也出现高值,因此该站位表层海水出

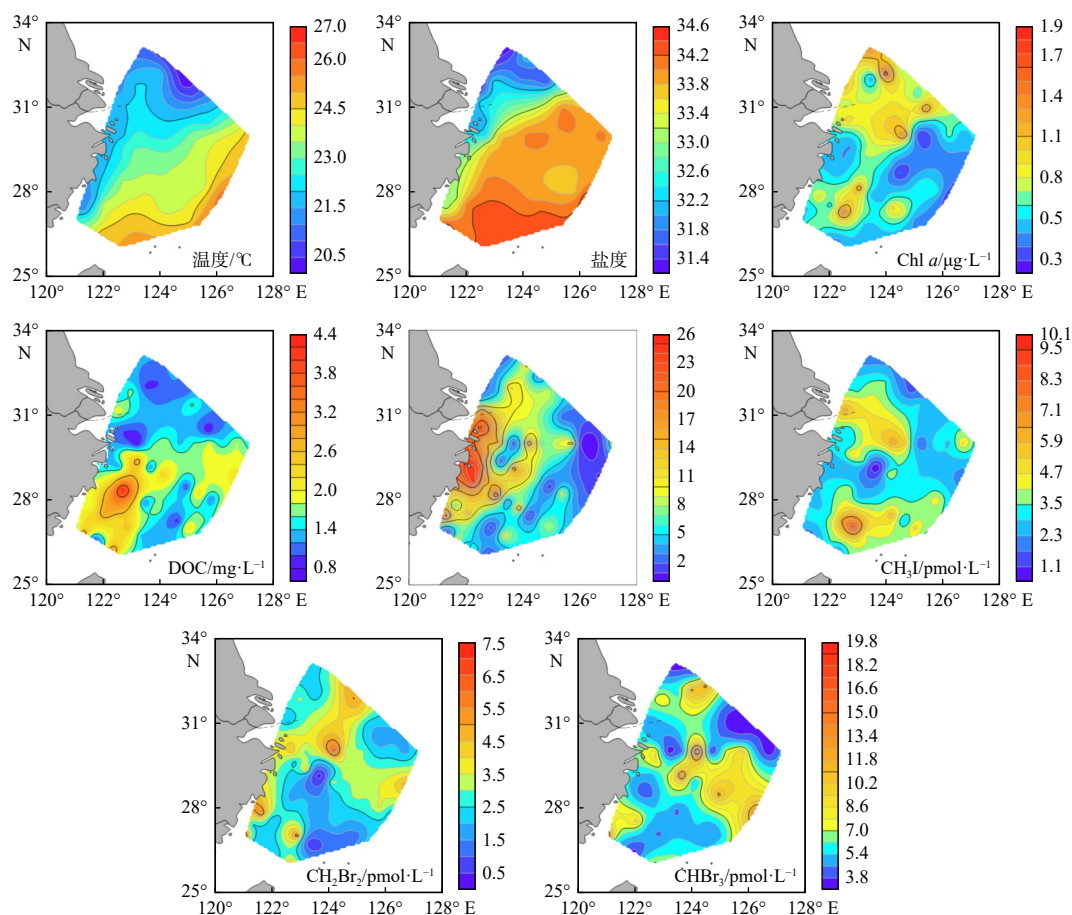


图2 秋季东海表层海水中温度、盐度、Chl *a*、DOC 和 4 种 VHCs 浓度水平分布

Fig. 2 Horizontal distributions of temperature, Salinity, Chl *a*, DOC and four VHCs in the surface water of the East China Sea in autumn

现高值是由于大气中较高浓度的 CFC-11 通过海—气交换汇入海洋。SF-2 站位的高值可能是浙江沿海陆源输入造成的, 该区域人口密集、工业发达, 生活污水和工业废水排放量大, 海—气交换和人为排放输入是影响 CFC-11 分布的主要原因^[13]。CH₃I 浓度呈点状分布, 高值出现在 S04-3 站位 (9.35 pmol/L)、长江口附近 SF-1 站位 (6.49 pmol/L) 和外海海域 S01-10 站位 (5.46 pmol/L)。在 S04-3 站位, Chl *a* 和 DOC 同时出现高值。袁达等^[12]研究发现秋季东海优势藻种为尖刺菱形藻和角毛藻。Itoh 等^[14]研究表明多种海洋微藻可以产生 CH₃I。因此我们推测, 该海域 CH₃I 的高值是受浮游植物释放的影响。尤其是 S04-3 站位, 受到长江径流和城市排污口影响, 该海域丰富的营养盐能够促进浮游植物生长, 从而有利于 CH₃I 的生产释放。另外, 在 S01-10 站位存在 CH₃I 高

值可能是由于附近石油开采过程中产生的石油烃光解产生甲基自由基, 促进 CH₃I 的光化学合成。Yang 等^[15]研究发现开阔大洋海域的光化学合成是 CH₃I 的重要来源。Shi 等^[16]研究发现 CH₃I 是光化学合成的产物。综上所述, CH₃I 的分布受浮游植物释放、光化学反应和陆源输入的共同影响。CHBr₃ 的浓度与此前的研究相比比较高 (表 1), 可能是由长江冲淡水 and 闽浙沿岸工业废水入侵, 携带大量 CHBr₃ 所致^[17]。CH₂Br₂ 和 CHBr₃ 浓度高值出现在闽浙沿岸区的 S05-1 站位 (CH₂Br₂: 7.25 pmol/L; CHBr₃: 14.17 pmol/L) 和 S01-4 站位 (CH₂Br₂: 6.88 pmol/L; CHBr₃: 19.61 pmol/L)。S05-1 站位临近工业发达的闽浙沿岸区, 有大量工业废水和城市污水排放, 因此陆源输入可能是该处 CH₂Br₂ 和 CHBr₃ 的主要来源。S01-4 站位的两种溴代烃与 Chl *a* 浓度都出

现高值, 由此推测, 溴代烃的浓度主要受浮游植物生产释放的影响, 这与先前的浮游植物释放是多溴甲烷的主要来源的研究结论是一致的^[18]。

表 1 不同年份和季节东海表层海水中 VHCs 浓度
Tab.1 Surface concentration of the VHCs in different years and seasons in the East China Sea

季节	CFC-11/ $\text{pmol}\cdot\text{L}^{-1}$	$\text{CH}_3\text{I}/\text{pmol}\cdot\text{L}^{-1}$	$\text{CH}_2\text{Br}_2/\text{pmol}\cdot\text{L}^{-1}$	$\text{CHBr}_3/\text{pmol}\cdot\text{L}^{-1}$	来源
2014年秋季	18.54(2.3 ~ 76.5)	4.40(1.0 ~ 13.7)	-	-	[12]
2015年夏季	9.26(3.4 ~ 14.6)	5.73(1.65 ~ 8.9)	-	-	[12]
2015年秋季	-	3.74(1.45 ~ 6.74)	-	8.70(2.78 ~ 19.90)	[19]
2016年夏季	-	8.93(0.39 ~ 23.49)	15.1(4.77 ~ 32.75)	12.2(2.60 ~ 50.04)	[20]
2020年春季	-	2.84(1.01 ~ 2.85)	4.31(0.69 ~ 21.21)	15.1(1.86 ~ 26.86)	[17]
2020年秋季	-	3.03(0.01 ~ 12.46)	4.29(1.89 ~ 10.37)	7.67(2.20 ~ 26.11)	[17]
2021年春季	8.06(2.19 ~ 37.78)	2.26(1.12 ~ 3.90)	4.85(2.51 ~ 13.69)	-	[13]
2021年秋季	6.98(1.38 ~ 16.66)	7.77(0.22 ~ 23.92)	6.18(3.32 ~ 22.10)	3.87(1.69 ~ 8.23)	[21]
2022年秋季	17.3(0.48 ~ 49.63)	3.51(0.65 ~ 9.35)	2.97(0.38 ~ 7.25)	6.76(2.88 ~ 19.61)	本文

为了进一步探究影响 VHCs 的环境因素, 使用 SPSS 软件对东海表层海水中不同 VHCs 浓度与温度、Chl *a*、溶解氧 (dissolved oxygen, DO)、亚硝酸盐浓度进行相关性分析, 结果见表 2。 CH_3I 与温度 ($r = 0.267, p = 0.048$) 呈正相关关系, 与 DO 呈负相关关系 ($r = -0.277, p = 0.040$)。秋季表层海水温度较低, 温度的升高可以促进浮游植物的生长及 CH_3I 的释放。DO 在水中的溶解度随着温度升高而降低, 故 CH_3I 在缺氧条件下的生成量提高^[22]。大型藻类和浮游生物被认为是 CHBr_3 的重要生产者^[23]。营养盐富集有利

于藻类的生长繁殖, 促进其对 CHBr_3 的释放, 因此 CHBr_3 与 NO_2^- ($r = 0.415, p = 0.002$) 存在显著正相关关系。 CH_2Br_2 和 CHBr_3 ($r = 0.385, p = 0.004$) 之间存在显著的相关性, 说明它们之间存在相似的来源和去除途径。4 种 VHCs 与 Chl *a* 之间均没有显著相关性, 可能是由于 Chl *a* 反映的是浮游植物的总体生物量, 无法反映出该海域浮游植物种群的组成和数量。VHCs 的产生与特定藻种有关系, 例如, 三角褐指藻生产和释放 CH_3Cl ; 聚球藻^[24]、拟小球藻影响 CHBr_3 和 CH_3I 的释放^[25]。

表 2 秋季东海表层海水中 VHCs 浓度与环境参数的相关性分析
Tab.2 Correlation among the VHCs and environmental parameters in the East China Sea in autumn

参数	CFC-11/ $\text{pmol}\cdot\text{L}^{-1}$	$\text{CH}_3\text{I}/\text{pmol}\cdot\text{L}^{-1}$	$\text{CH}_2\text{Br}_2/\text{pmol}\cdot\text{L}^{-1}$	$\text{CHBr}_3/\text{pmol}\cdot\text{L}^{-1}$
CFC-11/ $\text{pmol}\cdot\text{L}^{-1}$	1			
$\text{CH}_3\text{I}/\text{pmol}\cdot\text{L}^{-1}$	-0.050	1		
$\text{CH}_2\text{Br}_2/\text{pmol}\cdot\text{L}^{-1}$	-0.089	0.123	1	
$\text{CHBr}_3/\text{pmol}\cdot\text{L}^{-1}$	0.094	-0.103	0.385**	1
温度/ $^{\circ}\text{C}$	-0.251	0.267*	-0.246	0.022
Chl <i>a</i> / $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	0.030	0.119	0.157	-0.040
DO/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	0.027	-0.277*	-0.174	-0.162
$\text{NO}_2^-/\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	0.242	0.078	0.152	0.415**

注: **在0.01水平(双侧)上显著相关; *在0.05水平(双侧)上显著相关

2.2 VHCs 浓度的垂直分布

为了更深入地了解 VHCs 在东海海域的空

间分布情况, 选择 S01 断面研究了 4 种 VHCs 浓度的垂直分布及其与温度、盐度、Chl *a*、DO 等

环境参数的关系,如图3所示。S01断面在长江口附近海域近岸水域温度较高,盐度较低,温盐出现明显的分层现象,主要是由于低盐的长江冲淡水入海后被限制在杭州湾及舟山附近水域,形成了很强的低盐度锋面。盐度在外海海域S1-8站位以东海域从表层至底层出现递增趋势,这是由于长江冲淡水扩展势力逐渐减弱,而高盐的海水从底层楔入所致^[26]。温度和盐度从近岸到远海呈现递增趋势,在S01-10站位盐度大于34.5,这可能是受到高温、高盐的黑潮水影响所致。Chl *a*在该断面整体呈现表层高、底层低,近岸高、远海低的分布特征。底层Chl *a*浓度低主

要原因是底层水体透光率低,导致浮游植物无法进行光合作用。表层Chl *a*浓度高是由于长江冲淡水受季风影响沿岸南下,冲淡水中大量的营养物质促进了浮游植物繁殖。远海Chl *a*的低浓度可能是受低营养盐的黑潮水入侵^[27]所致。DO在近岸水域整体处于高浓度水平,长江冲淡水中大量营养物质利于浮游植物的生长繁殖促进DO产生^[9]。DO浓度在外海海域呈现从表层至底层降低的趋势,可能是由于真光层浮游植物光合作用旺盛,而底层藻类的死亡和沉降降解消耗水体中的DO。

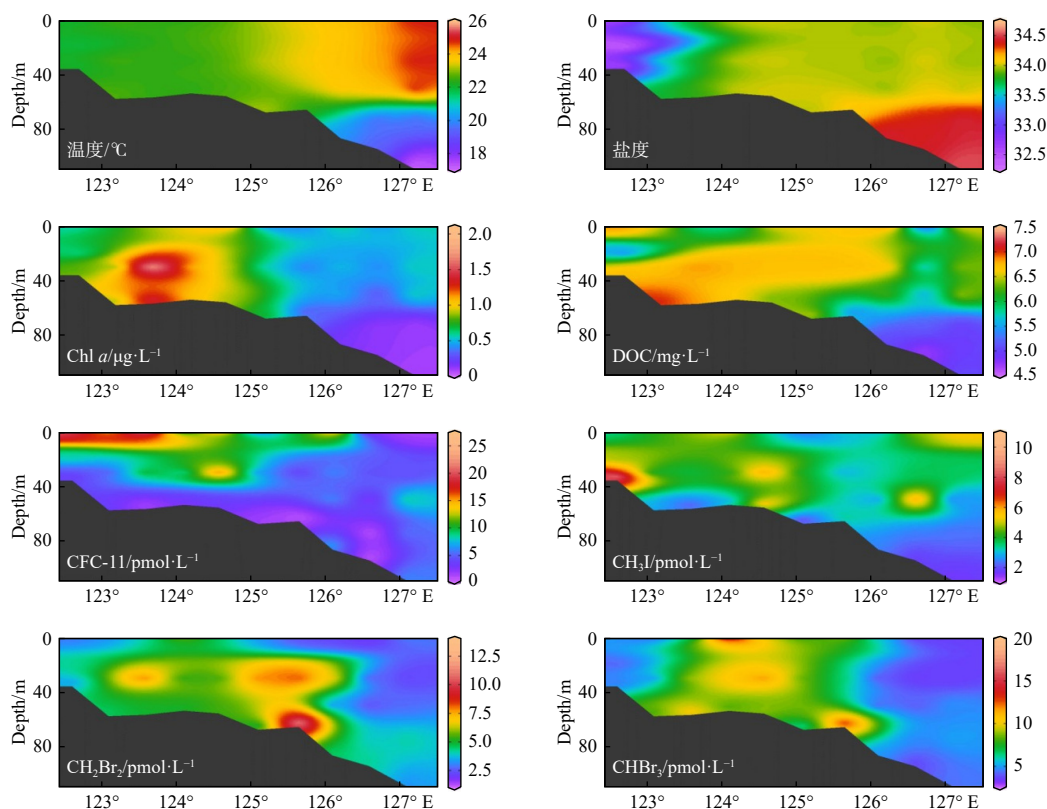


图3 秋季东海S01断面中温度、盐度、Chl *a*、DO和4种VHCs浓度垂直分布

Fig. 3 Vertical distributions of temperature, Salinity, Chl *a*, DO and four VHCs along the transect S01 of the East China Sea in autumn

CFC-11只有人为来源,其浓度分布与人类活动和工业排放有关。在S01断面中,CFC-11浓度高值出现在浙江沿岸的S01-3站位(27.68 pmol/L)和S01-8站位(17.41 pmol/L)表层水体,该区域人口密度高、工业生产发达,故在此区域观察到浓度高值。S01-4站位可能受到

长江冲淡水的影响,在中层出现了最大值(21.62 pmol/L),这与Yuan等^[28]报道的结果一致。总的来说,陆源输入和长江冲淡水是影响研究区域CFC-11分布的主要因素。在S01-5站位附近30 m深处出现高值,CH₃I、CH₂Br₂和CHBr₃主要由浮游植物产生^[29],硅藻是东海优势藻种^[30],

而硅藻又是产生 VHCs 的重要藻种^[31], 因此高值的出现与浮游植物生产释放有关。3 种生源 VHCs 在近岸海域浓度较低, 可能是由于长江冲淡水水体较为浑浊, 不利于浮游植物生长, 从而影响 VHCs 的生物生产释放, 同时颗粒物的吸附作用也会降低海水中 VHCs 浓度。CH₃I 呈现点状高值分布特征。CH₃I 在 S01-1 站位底层(8.56 pmol/L)出现最高值, 该站位于长江口最大浑浊带, 水体混浊度大、透光性差, 浮游植物光合作用较弱, Chl *a* 浓度较低, 因此长江冲淡水可能是 S01-1 站位的 CH₃I 的主要来源。CH₃I 的浓度在 S01-5 站位中层出现的最大值和 S01-9 站位底层出现的最低值, 分别对应 Chl *a* 浓度的高值和低值, 表明这些海域 CH₃I 的分布受生物释放影响。CH₂Br₂ 呈点状分布, 在 S01-7 站位次表层(20 m)和底层低氧区出现高值(12.59 pmol/L)。一方

面, 次表层的高值可能是由于黑潮水爬升携带了大量的营养盐^[32], 促进 CH₂Br₂ 的生物生产释放。另一方面, 底层的高值可能是底层沉积物或者底栖生物释放所致^[33]。CHBr₃ 呈现带状高值分布特征, 在 S01-4 站位表层(9.06 pmol/L)和 S01-7 站位底层(7.22 pmol/L)出现高值, 且高值区分布与 Chl *a*、DO 高值区分布相似, 说明浮游植物的生产释放是海水中 CHBr₃ 的主要来源。

2.3 大气中 VHCs 的分布

本航次测定了东海海域上方大气中 CFC-11、CH₃I、CH₂Br₂ 和 CHBr₃ 的体积分数, 具体分布如图 4 所示。CFC-11、CH₃I、CH₂Br₂ 和 CHBr₃ 浓度变化范围和平均值分别为 146.09 ~ 368.78 pptv、0.26 ~ 2.75 pptv、1.17 ~ 2.34 pptv 和 3.17 ~ 12.80 pptv, 平均值分别为 (193.39 ± 69.48) pptv、(0.77 ± 0.63) pptv、(1.49 ± 0.28) pptv

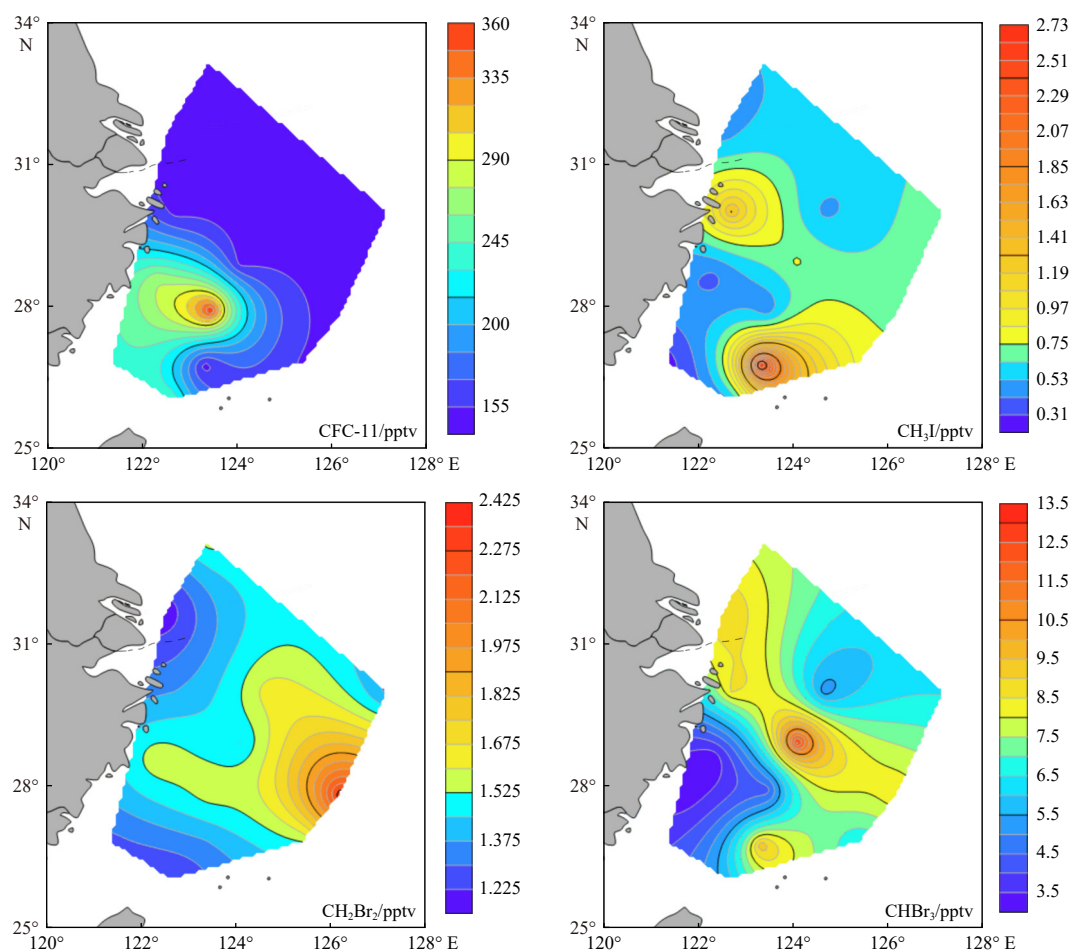


图4 秋季东海大气中4种VHCs浓度水平分布

Fig. 4 Horizontal distributions of four VHCs in the atmosphere of the East China Sea in autumn

和 (6.74 ± 2.75) pptv。大气中 CFC-11 的平均浓度低于李冠霖等^[19]报道的秋季东海上空大气浓度值(246.60 pptv)和袁达等^[12]报道的夏季东海上空大气浓度值(222.9 pptv), 高于刘志雯等^[13]报道的南海浓度值(184.07 pptv), 整体呈现近岸高、远海低的趋势。大气中 CH_3I 的平均浓度低于张颖杰等^[20]报道的春季东海上空大气浓度值(3.52 pptv), 高于 Yokouchi 等^[34]报道的东南亚海域上空大气浓度值(0.63 pptv)。大气中 CHBr_3 的平均浓度高于 Goodwin 等^[35]研究的海洋边界层中 CHBr_3 的平均浓度(1.2 pptv)。大气中 CHBr_3 的分布整体呈现近岸到远海浓度增加的趋势。大气中 CH_2Br_2 的平均浓度低于 Liu 等^[36]报道的墨西哥湾上空大气浓度值(2.8 pptv)。上述不同海域大气 VHCs 的浓度差异主要受到研究区域、大气气象条件的影响^[37]。

大气中 CFC-11 的浓度最高值出现在 S03-4 站位。从 72 h 后向轨迹图(图 5)中可以看出, 该气团在到达 S03-4 站位之前经过韩国、日本等

人口密集经济发达的地区, 受日、韩区域人为排放的影响较大。大气中 CFC-11 最低值出现在 S01-10 站位, 该站位上方气团到达之前经过人类活动影响较小的海洋区域(图 5), 来自海洋的清洁气团稀释作用, 可能是此站位 CFC-11 浓度低的原因。 CH_3I 的浓度高值出现在 S01-1 站位, 该站位气团经过中国东北部地区、辽东半岛和山东半岛等人类活动剧烈的沿海区域, 这些区域具有较高初级生产力, 是大气中 CH_3I 的重要来源。此外, 由于该站位表层海水 CH_3I 的浓度(3.97 pmol/L)和风速(10.8 m/s)水平较高, 使表层海水中的 CH_3I 的海-气扩散加剧, 导致该站位大气中 CH_3I 的浓度较高。 CH_2Br_2 的浓度高值出现在 S03-1 站位, 该站位出现高值可能有两方面原因: 一方面是来自南亚上方气团的长距离输送; 另一方面是近岸海域的人类生产活动排放, 以及大型藻类和浮游生物的生产 and 释放, 导致了海域中 CH_2Br_2 的高浓度。这些区域的高浓度 CH_2Br_2 会通过海-气界面扩散进入大气。 CHBr_3

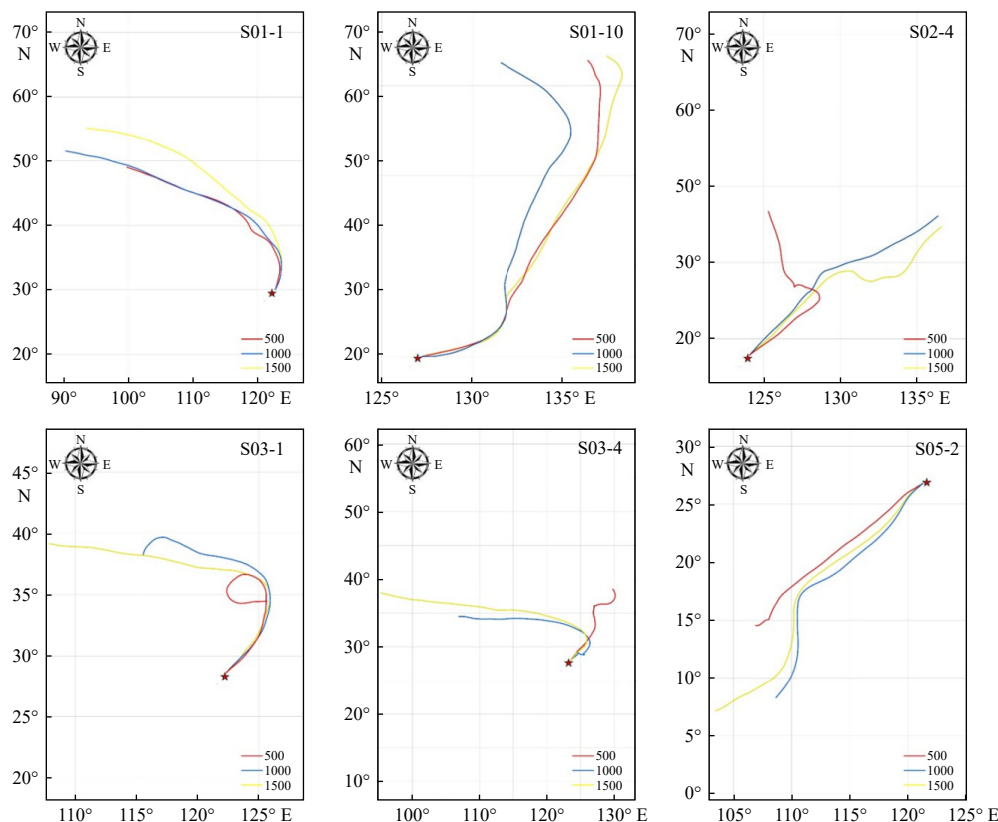


图 5 秋季东海上空气团的 72 h 后向轨迹

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

高值出现在 S02-4 站位,后向轨迹图表明该站位高值是受到陆源气团和海洋气团的共同影响,来自朝鲜半岛和韩国区域的气团,与当地排放的污染物充分混合后,将人为活动排放的 CHBr_3 带至该站位上空,另一部分来自日本群岛与韩国海域附近的海洋气团在行进过程中会将海洋中释放的 CHBr_3 携带至调查海域。大气中 CH_3I 、 CH_2Br_2 、 CHBr_3 的浓度低值均出现在 S05-2 站位,该站位上方的部分气团来源于西伯利亚高原,途经华北平原、山东半岛等内陆地区,该气团从高海拔上空下沉而来,洁净的空气团稀释作用使该区域的 3 种 VHCs 的浓度出现低值。

2.4 海-气通量

海-气交换过程是海水中 VHCs 的一个重要去除途径,对表层海水中 VHCs 的海-气通量进行估算,对评价海洋 VHCs 释放对全球气候变暖的贡献和环境影响程度,以及了解 VHCs 的生物地球化学循环有重要的意义。海-气通量计算通常采用 Liss 和 Slater^[38] 提出的双层滞膜模型来估算,公式如下:

$$F = K_w(C_w - C_a/H) \quad (1)$$

式中: F 是海洋与大气界面中物质的海-气通量; $K_w(\text{m/d})$ 为气体交换速率系数; $C_w(\text{pmol/L})$ 和 $C_a(\text{pmol/L})$ 是 VHCs 在表层海水中和大气的浓度; H 为亨利定律常数,是海水温度 $T(\text{K})$ 的函数,温度采用各个站位实测的表层海水温度值,其中 CFC-11、 CH_3I 、 CH_2Br_2 、 CHBr_3 的 H 值

采用 Moore 等的公式计算^[39-40]。气体交换速率系数 K_w 是风速($u, \text{m/s}$)和气体施密特常数 Sc 的函数,风速为各站位海平面上方 10 m 的瞬时风速。 K_w 选用以下经验公式^[41] 进行计算:

$$K_w = (0.251u^2)(Sc/660)^{-0.5} \quad (2)$$

气体施密特常数 Sc 是表层海水温度 $t(^{\circ}\text{C})$ 的函数,采用 Khalil 等^[42] 报道的公式进行计算:

$$Sc = 335.6 \times M^{0.5} \times (1 - 0.065 \times t + 0.002043 \times t^2 - 2.6 \times 10^{-5} \times t^3) \quad (3)$$

式中: M 为 VHCs 相对分子质量。

研究海域表层海水中 CFC-11、 CH_3I 、 CH_2Br_2 和 CHBr_3 的海-气通量范围分别为 $-31.51 \sim 24.04 \text{ nmol}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ 、 $10.84 \sim 126.87 \text{ nmol}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ 、 $-6.64 \sim 123.02 \text{ nmol}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ 和 $-48.47 \sim 46.59 \text{ nmol}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$, 平均海-气通量分别为 $(-0.31 \pm 13.14) \text{ nmol}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ 、 $(66.00 \pm 37.77) \text{ nmol}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ 、 $(29.99 \pm 32.27) \text{ nmol}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ 和 $(5.43 \pm 27.29) \text{ nmol}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$, 上述结果表明东海海域是 CH_3I 、 CH_2Br_2 和 CHBr_3 的源,是 CFC-11 的汇。

本航次采样站位 VHCs 海-气通量和风速如图 6 所示, CFC-11 的海-气通量高值出现在风速较大的 S03-1 站位 (11.5 m/s) 和 S04-1 站位 (12.2 m/s), 表明这两个站位的海-气交换作用强。在 S04-1 站位和 S01-5 站位观测到较高的 CH_2Br_2 和 CHBr_3 的海-气通量, 与该海域较高的 CH_2Br_2 (5.78 pmol/L) 和 CHBr_3 (8.34 pmol/L) 浓度相呼应。同时 Chl a 在 S04-1 ($0.86 \mu\text{g/L}$) 站

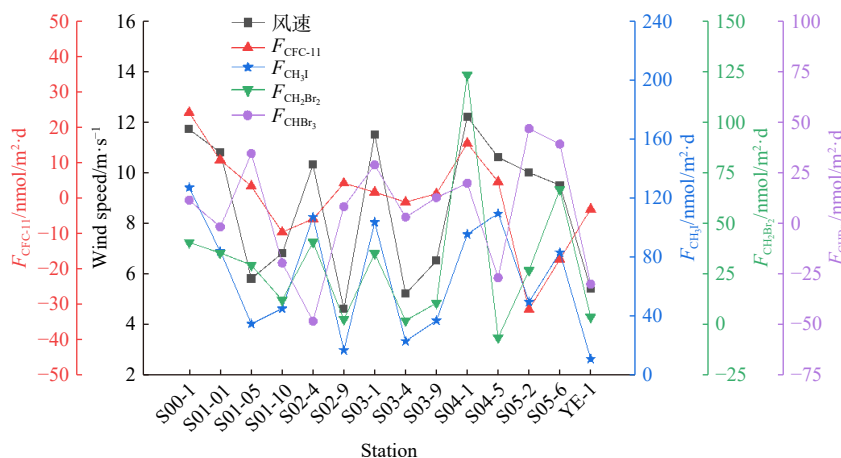


图6 秋季东海4种VHCs的海-气通量和风速

Fig. 6 Sea-to-air fluxes of four VHCs and wind speed in East China Sea in autumn

位和 S01-5(1.38 $\mu\text{g/L}$) 站位浓度较高, 说明生源释放是影响这些海域 CH_2Br_2 和 CHBr_3 海-气通量的重要因素。在 S04-5 站位较高的表层海水温度(24.9 $^{\circ}\text{C}$) 导致 CH_3I 在海水中的溶解度降低, 从而促进其向大气释放。

由海-气通量计算公式可知, 海-气通量受风速、大气、海水中的 VHCs 浓度以及表层海水温度的影响。秋季东海海域 4 种 VHCs 的海-气通量与风速和大气中 VHCs 浓度的相关性分析见表 3, CFC-11、 CH_3I 和 CH_2Br_2 的海-气通量与风速存在显著的正相关关系($r = 0.668, p = 0.009$;

$r = 0.922, p < 0.01$; $r = 0.610, p = 0.021$)。从图 6 可以看出, VHCs 分布趋势与风速相似, 说明风速是影响 CFC-11、 CH_3I 和 CH_2Br_2 海-气通量的主要控制因素, CFC-11 和 CH_2Br_2 的海-气通量与表层海水温度呈显著正相关关系($r = 0.838, p < 0.001$; $r = 0.880, p < 0.001$), 表明 CFC-11 和 CH_2Br_2 的海-气扩散是二者大气浓度的重要来源。 CHBr_3 的海-气通量与大气中 CHBr_3 的浓度存在显著负相关性, 说明大气中 CHBr_3 的浓度主导了 CHBr_3 的海-气通量。

表 3 秋季东海海域 4 种 VHCs 的海-气通量与风速和大气中 VHCs 浓度的相关性分析
Tab.3 Correlations among the sea-to-air fluxes, wind speed and concentrations of four VHCs in the East China Sea in autumn

参数	CFC-11/ $\text{nmol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$	$\text{CH}_3\text{I}/\text{nmol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$	$\text{CH}_2\text{Br}_2/\text{nmol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$	$\text{CHBr}_3/\text{nmol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$
风速/ $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	0.668**	0.922**	0.610*	-0.489
CFC-11/ppbv	0.051	0.255	-0.118	-0.064
$\text{CH}_3\text{I}/\text{ppbv}$	-0.052	0.295	-0.348	0.256
$\text{CH}_2\text{Br}_2/\text{ppbv}$	0.225	-0.560*	-0.331	0.353
$\text{CHBr}_3/\text{ppbv}$	0.440	0.256	-0.304	-0.822**
CFC-11/ $\text{pmol}\cdot\text{L}^{-1}$	0.838**	0.146	0.233	-0.193
$\text{CH}_3\text{I}/\text{pmol}\cdot\text{L}^{-1}$	0.394	0.370	0.180	-0.155
$\text{CH}_2\text{Br}_2/\text{pmol}\cdot\text{L}^{-1}$	0.090	-0.118	0.880**	0.129
$\text{CHBr}_3/\text{pmol}\cdot\text{L}^{-1}$	-0.173	0.371	0.265	0.264

注: **在0.01水平(双侧)上显著相关; *在0.05水平(双侧)上显著相关

3 结论

(1) 秋季东海调查海域表层海水中 4 种 VHCs 在闽浙沿岸地区及长江冲淡水附近海域浓度较高, CFC-11 浓度的高值受到陆源输入和海-气交换双重影响。 CH_3I 浓度受光化学反应、浮游植物释放和陆源输入的影响较大, CH_2Br_2 和 CHBr_3 浓度高值与浮游植物释放和陆源输入有关。此外, 在垂直方向上 CH_3I 和 CHBr_3 在中层和底层都观测到了浓度高值, 可能与长江冲淡水输入和沉积物释放有关。

(2) 秋季东海调查海域上方大气中 4 种 VHCs 浓度整体呈现近岸高、远海低的趋势。大气中 CFC-11 浓度受日、韩区域的人为排放影响较大, 而大气中 CH_3I 浓度出现高值与表层海水浓度和陆源气团有关; CH_2Br_2 高值与南亚上方

气团的长距离输送, 以及 CH_2Br_2 海-气释放扩散有关; CHBr_3 大气浓度受陆源气团和海洋气团的共同影响显著。

(3) 秋季东海调查期间东海海域是 CH_3I 、 CH_2Br_2 和 CHBr_3 的源, 是 CFC-11 的汇。风速是 CFC-11、 CH_3I 和 CH_2Br_2 海-气通量的主要控制因素。表层海水中 CFC-11 浓度是影响其海-气通量的主要因素, 大气中 CH_2Br_2 和 CHBr_3 的浓度是影响其海-气通量的主要因素。

参考文献:

[1] SOLOMON S, GARCIA R R, RAVISHANKARA A R. On the role of iodine in ozone depletion[J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 1994, 99(D10): 20491-20499.

[2] YANG G P, LU X L, SONG G S, et al. Purge-and-trap gas chromatography method for analysis of methyl chloride and methyl bromide in seawater[J]. *Chinese Journal of Analytical*

- Chemistry, 2010, 38(5): 719-722.
- [3] 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.
- [4] PARSONS T R, MAITA Y, LALLI C M. A manual of chemical and biological methods for seawater analysis[M]. Oxford: Pergamon Press, 1984.
- [5] HANSEN H P, KOROLEFF F. Determination of nutrients [M]//GRASSHOFF K, KREMLING K, EHRHARDT M. Methods of Seawater Analysis. 3rd ed. New York: John Wiley and Sons, Ltd, 1999: 159-228.
- [6] WU H, DENG B, YUAN R, et al. Detiding measurement on transport of the changjiang-derived buoyant coastal current[J]. *Journal of Physical Oceanography*, 2013, 43(11): 2388-2399.
- [7] 吴晓丹, 宋金明, 李学刚. 长江口邻近海域水团特征与影响范围的季节变化[J]. *海洋科学*, 2014, 38(12): 110-119.
- [8] 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.
- [9] 朱建荣. 长江口外海区叶绿素 a 浓度分布及其动力成因分析[J]. *中国科学 D 辑 地球科学*, 2004, 34(8): 757-762.
- [10] 周名江, 朱明远, 张 经. 中国赤潮的发生趋势和研究进展[J]. *生命科学*, 2001, 13(2): 54-59, 53.
- [11] RIGBY M, PARK S, SAITO T, et al. Increase in CFC-11 emissions from eastern China based on atmospheric observations[J]. *Nature*, 2019, 569(7757): 546-550.
- [12] 袁 达, 何 真, 杨桂朋, 等. 东海海水和大气中挥发性卤代烃的分布、来源和海-气通量研究[J]. *中国海洋大学学报*, 2017, 47(8): 93-102.
- [13] 刘志雯, 何 真, 邹亚文, 等. 南海东北部及吕宋海峡邻近海域海水和大气中挥发性卤代烃的浓度分布与海-气通量[J]. *中国海洋大学学报*, 2023, 53(1): 85-94.
- [14] ITOH N, TSUJITA M, ANDO T, et al. Formation and emission of monohalomethanes from marine algae[J]. *Phytochemistry*, 1997, 45(1): 67-73.
- [15] YANG B, YANG G P, LU X L, et al. Distributions and sources of volatile chlorocarbons and bromocarbons in the Yellow Sea and East China Sea[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2015, 95(1): 491-502.
- [16] SHI Q, PETRICK G, QUACK B, et al. Seasonal variability of methyl iodide in the Kiel Fjord[J]. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 2014, 119(3): 1609-1620.
- [17] 蔡倩倩, 何 真, 杨桂朋, 等. 春季长江口及其邻近海域海水和大气中 CH_3I 、 CH_2Br_2 、 CHBr_3 的浓度分布与海-气通量[J]. *中国海洋大学学报*, 2021, 51(6): 59-69.
- [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] 李冠霖, 何 真, 杨桂朋, 等. 秋季东海挥发性卤代烃的分布和海-气通量研究[J]. *中国环境科学*, 2017, 37(5): 1724-1734.
- [20] 张颖杰, 何 真, 杨桂朋. 东海海水和大气中挥发性卤代烃的分布[J]. *中国环境科学*, 2018, 38(1): 14-25.
- [21] 张逸青, 何 真, 尹丽菁, 等. 春季和秋季东海挥发性卤代烃的时空分布与海-气通量研究[J]. *海洋环境科学*, 2024, 43(1): 12-26.
- [22] MOORE R M, ZAFIRIOU O C. Photochemical production of methyl iodide in seawater[J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 1994, 99(D8): 16415-16420.
- [23] QUACK B, WALLACE D W R. Air-sea flux of bromoform: controls, rates, and implications[J]. *Global Biogeochemical Cycles*, 2003, 17(1): 1023.
- [24] ABE M, NAGAI T, KURIHARA M, et al. Effect of temperature on the methyl chloride production rate in a marine phytoplankton, *Phaeodactylum tricornutum*[J]. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 2017, 74(2): 157-169.
- [25] LIM Y K, KENG F S L, PHANG S M, et al. Effect of irradiance on the emission of short-lived halocarbons from three common tropical marine microalgae[J]. *PeerJ*, 2019, 7: e6758.
- [26] 闫 雨, 陈 斌, 李 博. 2016 年秋季黄东海温盐特征与水团划分[J]. *海洋预报*, 2018, 35(5): 7-16.
- [27] GONG G C, SHIAH F K, LIU K K, et al. Effect of the Kuroshio intrusion on the chlorophyll distribution in the southern East China Sea during spring 1993[J]. *Continental Shelf Research*, 1997, 17(1): 79-94.
- [28] YUAN D, HE Z, YANG G P. Spatiotemporal distributions of halocarbons in the marine boundary air and surface seawater of the Changjiang estuary and its adjacent East China Sea[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2019, 140: 227-240.
- [29] MANLEY S L, CUESTA J L D L. Methyl iodide production from marine phytoplankton cultures[J]. *Limnology and Oceanography*, 1997, 42(1): 142-147.
- [30] ROY R. Short-term variability in halocarbons in relation to phytoplankton pigments in coastal waters of the central eastern Arabian Sea[J]. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 2010, 88(3): 311-321.
- [31] TOKARCZYK R, MOORE R M. Production of volatile organohalogenes by phytoplankton cultures[J]. *Geophysical Research Letters*, 1994, 21(4): 285-288.
- [32] 刘珊珊, 杨桂朋, 高旭旭, 等. 西太平洋添加营养盐培养实验中挥发性卤代烃含量动态变化[J]. *中国环境科学*, 2019, 39(10): 4313-4320.

- 359.
- [45] EDSON J B, FAIRALL C W, BARITEAU L, et al. Direct covariance measurement of CO₂ gas transfer velocity during the 2008 Southern Ocean Gas Exchange Experiment: wind speed dependency[J]. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 2011, 116(C4): C00F10.
- [46] STUBBINS A, UHER G, LAW C S, et al. Open-ocean carbon monoxide photoproduction[J]. *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, 2006, 53(14/15/16): 1695-1705.
- [47] BRICAUD A, MOREL A, PRIEUR L. Absorption by dissolved organic matter of the sea (yellow substance) in the UV and visible domains[J]. *Limnology and Oceanography*, 1981, 26(1): 43-53.
- [48] BABIN M, STRAMSKI D, FERRARI G M, et al. Variations in the light absorption coefficients of phytoplankton, nonalgal particles, and dissolved organic matter in coastal waters around Europe[J]. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 2003, 108(C7): 3211.
- [49] 任春艳. 秋季中国东海和黄海中的一氧化碳的分布特征[J]. *海洋湖沼通报*, 2016(3): 13-19.
- [50] 徐冠球, 陆小兰, 杨桂朋, 等. 夏季东海一氧化氮的浓度分布、海-气通量和微生物消耗研究[J]. *海洋学报*, 2014, 36(6): 25-32.
- [51] CHEN C T A. Chemical and physical fronts in the Bohai, Yellow and East China seas[J]. *Journal of Marine Systems*, 2009, 78(3): 394-410.
- [52] 石峰, 王修林, 石晓勇, 等. 东海沉积物-海水界面营养盐交换通量的初步研究[J]. *海洋环境科学*, 2004, 23(1): 5-8.
- [53] KETTLE H, MERCHANT C J. Modeling ocean primary production: sensitivity to spectral resolution of attenuation and absorption of light[J]. *Progress in Oceanography*, 2008, 78(2): 135-146.
- [54] MARKAGER S, VINCENT W F. Spectral light attenuation and the absorption of UV and blue light in natural waters[J]. *Limnology and Oceanography*, 2000, 45(3): 642-650.
- [55] PÉREZ G L, GALÍ M, ROYER S-J, et al. Bio-optical characterization of offshore NW Mediterranean waters: CDOM contribution to the absorption budget and diffuse attenuation of downwelling irradiance[J]. *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, 2016, 114: 111-127.

(本文编辑: 胡莹莹)

(上接第 331 页)

- [33] MOORE R M, TOKARCZYK R. Volatile biogenic halocarbons in the Northwest Atlantic[J]. *Global Biogeochemical Cycles*, 1993, 7(1): 195-210.
- [34] YOKOUCHI Y, MUKAI H, YAMAMOTO H, et al. Distribution of methyl iodide, ethyl iodide, bromoform, and dibromomethane over the ocean (East and Southeast Asian seas and the western Pacific)[J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 1997, 102(D7): 8805-8809.
- [35] GOODWIN K D, SCHAEFER J K, OREMLAND R S. Bacterial oxidation of dibromomethane and methyl bromide in natural waters and enrichment cultures[J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 1998, 64(12): 4629-4636.
- [36] LIU Y N, YVON-LEWIS S A, HU L, et al. CHBr₃, CH₂Br₂, and CHClBr₂ in U. S. coastal waters during the gulf of Mexico and East Coast carbon cruise[J]. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 2011, 116(C10): C10004.
- [37] 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.
- [38] LISS P S, SLATER P G. Flux of gases across the air-sea interface[J]. *Nature*, 1974, 247(5438): 181-184.
- [39] MOORE L, GOERICKER R, CHISHOLM S. Comparative physiology of synechococcus and prochlorococcus: influence of light and temperature on growth, pigments, fluorescence and absorptive properties[J]. *Marine Ecology Progress Series*, 1995, 116: 259-275.
- [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] WANNINKHOF R. Relationship between wind speed and gas exchange over the ocean[J]. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 1992, 97(C5): 7373-7382.
- [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.

(本文编辑: 胡莹莹)