

东海和南黄海表层海水中几种挥发性 卤代烃的分布和通量研究*

宋贵生 杨桂朋^① 陆小兰

(中国海洋大学海洋化学理论与工程技术教育部重点实验室 青岛 266100)

提要 以中国近海有代表性的陆架区——东海及南黄海为目标,对东海和南黄海常见的 5 种挥发性卤代烃(VHCs)的分布及其海-气通量进行了研究。研究表明,在黄海 03 断面表层海水中 CHCl_3 、 C_2HCl_3 、 C_2Cl_4 、 CHBrCl_2 和 CHBr_2Cl 的浓度分别为 41 (31—54)、53 (23—80)、17 (6.3—23)、23 (7.4—34) 和 51 (3.1—92) pmol/L, 东海表层海水中的浓度分别为 25 (11—83)、54 (12—95)、39 (9.2—94)、25 (5.4—74) 和 6.4 (1.3—41) pmol/L。由于受人为活动、河流输入和黑潮水入侵的影响, VHCs 在水平分布上呈现近岸高、远海低的规律; 5 种 VHCs 在表层海水中的浓度与叶绿素 a (Chl a) 存在相关性; 这 5 种化合物在表层海水中没有完全一致的周日变化规律, CHBrCl_2 和 CHBr_2Cl 的最大值分别在上午 10 时和下午 16 时出现, CHCl_3 、 C_2HCl_3 和 C_2Cl_4 均在下午 13 时出现最大值。根据表层海水中 CHCl_3 、 C_2HCl_3 和 C_2Cl_4 的浓度和文献报道的大气浓度, 运用 Liss 和 Salter 双层模型, 估算得到这 3 种物质在南黄海的海-气通量分别为 76 (1.97—149)、160 (1.07—330) 和 53 (0.70—119) nmol/(m²·d), 在东海的海-气通量为 46 (1.65—223)、171 (6.27—495) 和 135 (3.41—484) nmol/(m²·d), 东海和南黄海在冬季是大气 CHCl_3 、 C_2HCl_3 和 C_2Cl_4 的源。

关键词 挥发性卤代烃, 分布, 周日变化, 通量, 东海, 南黄海

中图分类号 P734

挥发性卤代烃 VHCs (Volatile halocarbons) 是大气中一类重要的温室气体 (Reifenhäuser et al, 1992) 和环境污染物质 (US EPA, 2001), 且能在大气中接受阳光照射产生卤素自由基, 参与大气化学反应并破坏臭氧层 (Solomon, 1990; Solomon et al, 1992)。一般来说, 海洋是大气 VHCs 的净天然来源, 全球大部分海洋表层海水中的 VHCs 与海面上方的大气相比均处于不同程度的过饱和状态。海水中 VHCs 的释放作用对大气 VHCs 的源汇平衡起着举足轻重的作用, 并对全球气候变化产生重大影响, 所以开展海洋环境中 VHCs 的研究具有重要意义 (Ek Dahl et al, 1997)。正是由于 VHCs 对大气化学及全球变暖的重要作用, VHCs 在

大气和海洋等环境中的研究已受到世界各国的广泛关注, 并对其分布特点、源与汇及其相对强度变化和海洋-气交换通量等进行了大量研究 (MacDonald et al, 2007; Yokouchi et al, 2005; Chuck et al, 2005; Abrahamsson et al, 2004a, b; Khalil et al, 1983, 1999), 研究领域已涉及世界各大洋及其沿岸若干区域及相应大气。这些研究将为科学家预测大气中 VHCs 未来的变化趋势及其对气候的影响以及各国政府制定减排和控制温室气体的政策提供科学依据。在我国, 关于海洋中 VHCs 的系统研究尚未见文献报道。本研究运用吹扫-捕集气相色谱法, 首次对冬季东海及南黄海表层海水中氯仿 (CHCl_3)、三氯乙烯 (C_2HCl_3)、四氯

* 国家自然科学基金项目, 40776039 号; 山东省自然科学基金重点项目, Z2005E01 号; 教育部“长江学者”奖励计划; 山东省“泰山学者”建设工程专项经费; 国家自然科学基金青年基金项目, 40606023 号。宋贵生, E-mail: sgsheng0301@gmail.com

通讯作者: 杨桂朋, 教授, 博导, E-mail: gpyang@ouc.edu.cn

收稿日期: 2011-12-31, 收修改稿日期: 2012-05-30

乙烯(C_2Cl_4)、一溴二氯甲烷($CHBrCl_2$)和一氯二溴甲烷($CHBr_2Cl$)5种VHCs的浓度进行了测定,研究了以上5种VHCs的水平分布和周日变化规律,以探讨影响VHCs来源与分布的物理、化学和生物因素。同时估算了VHCs的海-气交换通量,为深入研究我国陆架海对区域和全球气候和环境变化的影响提供了重要资料。

1 实验部分

1.1 仪器及试剂

1.1.1 仪器 Agilent 6890N气相色谱仪,配 μ ECD检测器, Rtx-624弹性石英毛细管柱(60 m \times 0.32 mm \times 1.8 μ m), G2070化学工作站。

1.1.2 试剂

(1) VHCs标准样品: $CHCl_3$ (25 μ mol/L)、 C_2HCl_3 (7.5 mmol/L)、 C_2Cl_4 (6.0 mmol/L)、 $CHBrCl_2$ (5.9 mmol/L)、 $CHBr_2Cl$ (4.0 mmol/L): 国家标准物质研究中心(北京)

(2) 色谱纯甲醇: Caledon Laboratories Ltd, Canada

(3) 叠氮化钠: NaN_3 , A.R., 中国浙江菱湖精细化工厂

(4) 无水高氯酸镁($Mg(ClO_4)_2$): A. R., 天津市大港亿中化工厂

1.2 实验方法

2007年1月21日—2月15日,随东方红2号海洋调查船对东海及南黄海进行了调查,调查海区及取样站位如图1所示。共采集10个断面、54个大面站和1个连续站(W1004站)的表层海水样品。在连续站,从上午10时开始,每隔3h取1次表层海水样品。海水样品由Niskin采水器采集后,每次用约20 ml海水冲洗40 ml玻璃瓶3遍,然后把虹吸管插到瓶底,让海水注入,速度要快,但又不使瓶中水流产生大的涡流。当水装满并且溢出约瓶体积的一半时,慢慢抽出玻璃管,迅速拧紧带有聚四氟乙烯隔垫的瓶塞,确保不留顶空。用注射器加入0.2 ml饱和 NaN_3 溶液,多余的水从插在瓶塞上的一5#针头中排出。最后将样品瓶上下颠倒几次,使 NaN_3 均匀分散开。样品采集后立即放在4 $^{\circ}C$ 下保存,待返回陆地实验室后,确保每个样品在采集后30天内测定。保存实验表明,30天内所有待测物质浓度变化均在10%以内。测定时,用注射器将35 ml海水样品转移到吹扫室进行吹扫-捕集,具体测定方法见杨桂朋等(2007)。本文同时按照Jensen(1978)的方法测定了Chl *a*的含量。

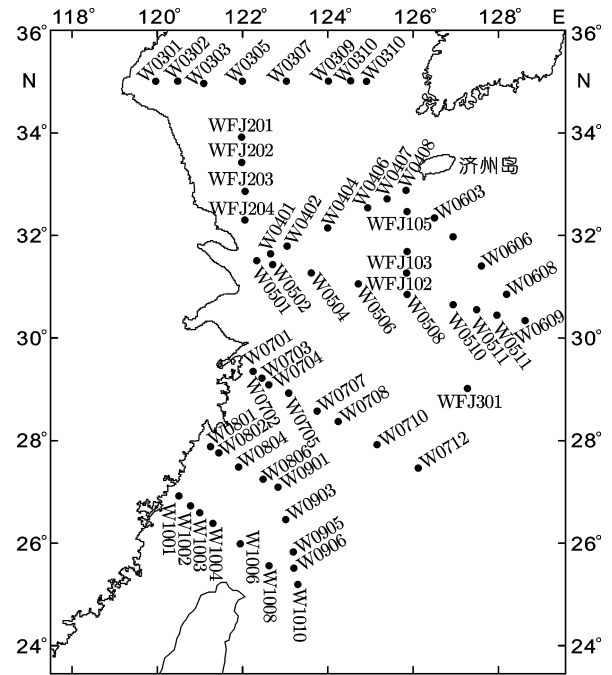


图1 采样站位图(其中W1004站为25 h连续站)

Fig.1 Sampling stations (W1004 is a 25 h anchor station)

1.3 VHCs的海-气交换通量计算方法

VHCs的海-气通量采用Liss等(1974)建立的双层模型计算,公式如下:

$$F = K_w(C_w - C_a/H)$$

式中 F 代表海-气通量, 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, K_w 为气体交换常数(m/d)。 K_w 可通过Liss等(1986)模型计算得到:

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

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

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

u_{10} 为水面上方10 m处的风速, S_c 数为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, S_c 数与水温、盐度等物理参数有关。 S_c 数为VHCs在海水温度为 t 时的 S_c 数。 S_c 可用Khalil等(1999)等式来计算:

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

其中, M 为VHCs的分子量。由于缺乏 $CHBrCl_2$ 和 $CHBr_2Cl$ 相关数据,本论文估算了其它3种VHCs的海-气通量。大气中VHCs的浓度取文献报道的平均值,亨利常数 H 是温度的函数,本文采用Gossett(1987)报道的 H 与温度的线性回归方程进行计算,温度采用各站位实测表层海水温度值,风速采用各站位水面上方10 m处平均风速。

2 结果与讨论

2.1 VHCs 在表层海水中的水平分布

在南黄海 03 断面表层海水中 CHCl_3 、 C_2HCl_3 、 C_2Cl_4 、 CHBrCl_2 和 CHBr_2Cl 浓度分别为 41(31—54)、53(23—80)、17(6.3—23)、23(7.4—34)和 51(3.1—92) pmol/L, 东海表层海水中的浓度分别为 25(11—83)、54(12—95)、39(9.2—94)、25(5.4—74)和 6.4(1.3—41) pmol/L。该结果在文献报道的范围之内(Class *et al.*, 1988; Biziuk *et al.*, 1989; Abrahamsson *et al.*, 2004 a,b; Tanhua *et al.*, 2005)。 CHCl_3 和 CHBr_2Cl 在南黄海表层海水中的浓度高于东海表层海水, 而南黄海 C_2Cl_4 表层海水中的浓度低于东海, 其它 2 种化合物在东海表层海水中的平均浓度略高于南黄海。

上述 5 种 VHCs 和 Chl *a* 浓度在东海和南黄海表层海水中的水平分布见图 2。结果显示, 这 5 种物质在表层海水中的浓度总体而言呈现出近岸高、远海低的规律, 在江苏沿海、长江口冲淡水区和闽浙沿海等近岸海域, VHCs 浓度普遍较高, 而在冲绳海槽一带浓度较低, 这与近岸受人类活动影响较大有关; 在调查海域的南部 123°E, 27°N 附近, 各化合物都出现了一个明显的高值区, 此高值区与 Chl *a* 的高值区基本吻合(图 2f)。

海水中 CHCl_3 既有人为来源又有生物来源(Khalil *et al.*, 1983; Nightingale *et al.*, 1995)。由图 2a 可以看出, 以 124°E 为界限, CHCl_3 东西浓度差别较大, 说明受人为活动和河流输入影响较大。由于受到冬季季风、苏北沿岸流(吕华庆, 2005)和近岸人为活动与河流输入的共同作用, CHCl_3 在长江口以北(31.5°N)表层海水中的水平分布呈自西向东、由北向南减小的趋势。 CHCl_3 在长江口外呈水舌状分布, 并在 W0506 站(124°43'E, 31°3'N)附近出现高值, 与 Chl *a* 在长江口外的较高值(0.42 $\mu\text{g/L}$)重合(图 2f),

说明在长江口外, CHCl_3 的浓度除受到长江冲淡水的影响外, 还在一定程度上受到生物活动的影响。

C_2HCl_3 和 C_2Cl_4 的水平分布具有一定的相似性: 苏南沿海和闽浙沿海分别出现高值区(图 2b,c)。 C_2HCl_3 和 C_2Cl_4 一般认为是只有人类活动产生(Blake *et al.*, 1996)。研究表明, 台湾暖流的入侵为长江口外以及闽浙沿海表层海水提供了丰富的营养盐(石晓勇等, 2003), 台湾暖流可能会携带高浓度的 Chl *a* 平流输送到闽浙沿海(朱建荣, 2004; 李凤岐等, 2000), 因此作者推断, 受两岸人类活动影响较大的台湾海峡水北上入侵到东海, 可能为该海区 C_2HCl_3 和 C_2Cl_4 的含量提供补充, 但目前为止, 有关台湾暖流或台湾海

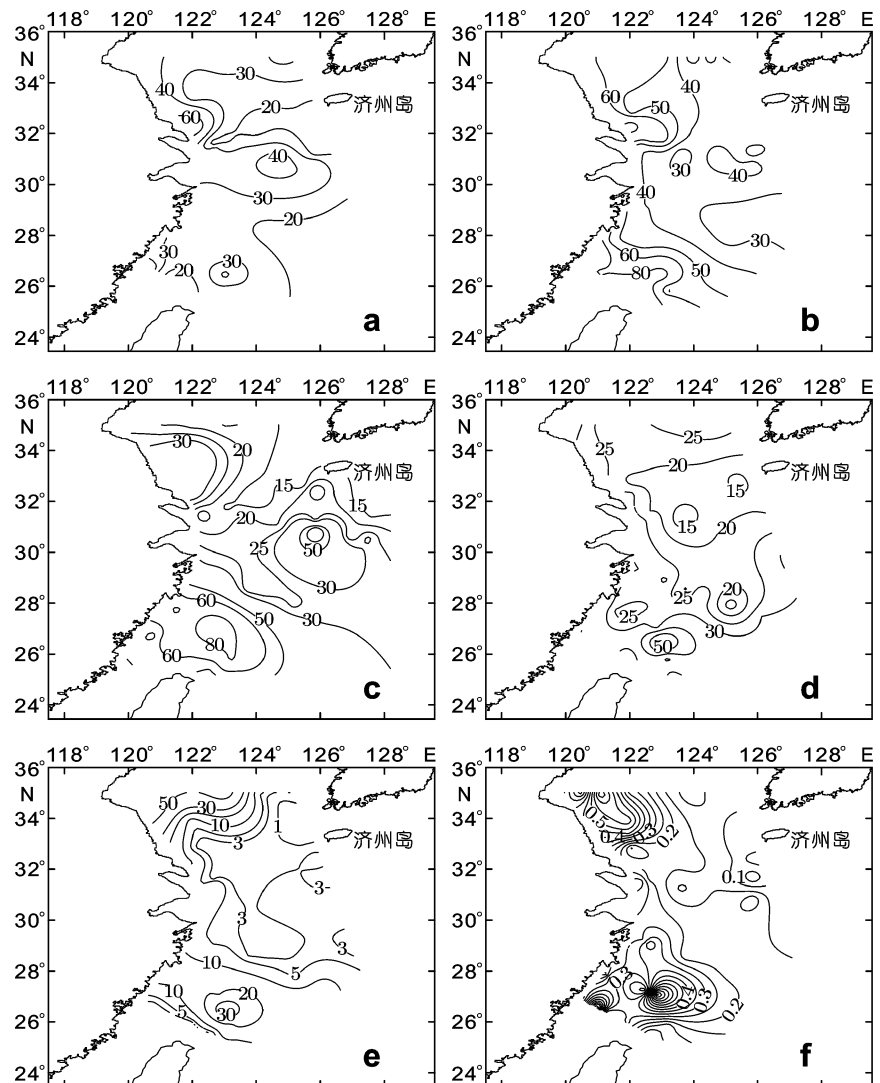


图 2 不同 VHCs (pmol/L) 和叶绿素 *a* ($\mu\text{g/L}$) 在表层海水的水平分布图

Fig.2 The horizontal distributions of different VHCs (pmol/L) and Chl *a* ($\mu\text{g/L}$) in surface seawater

(a: CHCl_3 , b: C_2HCl_3 , c: C_2Cl_4 , d: CHBrCl_2 , e: CHBr_2Cl , f: Chl *a*)

峡水中的 VHCs 还未见报道, 该论断需进一步验证。

海水中 CHBrCl_2 和 CHBr_2Cl 以生物来源为主 (Nightingale *et al.*, 1995; Chuck *et al.*, 2005), 也有研究表明, 在海水氯化过程中, CHBr_3 是主要副产物, 并伴有少量 CHBr_2Cl 和 CHBrCl_2 出现 (Allonier *et al.*, 2000), CHBr_3 与海水中的 Cl^- 发生取代反应, 逐步生成 CHBr_2Cl 和 CHBrCl_2 (Moore *et al.*, 1993; Schall *et al.*, 1993)。 CHBrCl_2 和 CHBr_2Cl 在表层海水的分布表现南北高, 中间低 (图 2d,e)。在南黄海 W0301-W0305 站 CHBr_2Cl 浓度出现异常高值, 这是因为这里是 $\text{Chl } a$ 含量的高值区 (图 2f)。此外, 南黄海的生物种群结构与东海不同, 而不同生物产生各种气体的速率不同 (Manley *et al.*, 1997; Chuck *et al.*, 2005)。另外, 南黄海相比东海, 较多地受到陆源物质的输入也可能导致该区域 CHBr_2Cl 的浓度升高。由于受到台湾暖流 (朱建荣, 2004)、长江冲淡水 (吕华庆, 2005) 和沿岸上升流 (潘玉萍等, 2004) 的共同作用, 在福建沿海调查海域内, 表层海水中 CHBrCl_2 和 CHBr_2Cl 浓度较高, 且高值区与 $\text{Chl } a$ 的高值区相吻合 (图 2d,e,f)。

2.2 表层海水中 VHCs 与 $\text{Chl } a$ 相关性研究

本文研究了不同 VHCs 与 $\text{Chl } a$ 的相关性, 以进一步探讨这 5 种 VHCs 的来源。该海区 $\text{Chl } a$ 含量在 $0.0031\text{--}0.79\mu\text{g/L}$ 之间。表 1 给出了各种 VHCs 与 $\text{Chl } a$ 的线性回归分析数据, 可以看出以生物来源为主的 CHBr_2Cl 和 CHBrCl_2 (Nightingale *et al.*, 1995) 与 $\text{Chl } a$ 的相关性略高于以人为来源为主的其它 3 种物质与 $\text{Chl } a$ 的相关性, 但总体而言, 它们在表层海水中的浓度与 $\text{Chl } a$ 之间有比较显著的相关性。

表 1 VHCs 与 $\text{Chl } a$ 的相关性参数

参数	CHCl_3	C_2HCl_3	C_2Cl_4	CHBrCl_2	CHBr_2Cl
r	0.33	0.34	0.33	0.37	0.40
n	54	56	56	49	55
P	0.015	0.01	0.013	0.0096	0.0026

2.3 表层海水中 VHCs 的周日变化规律

本研究选取受到长江冲淡水 (吕华庆, 2005)、台

湾暖流 (朱建荣, 2004) 和沿岸上升流 (潘玉萍等, 2004) 影响的 W1004 站来研究表层海水中 VHCs 的周日变化规律。上述 5 种 VHCs 的周日变化见图 3。结果表明, 5 种 VHCs 存在明显的周日变化规律: CHCl_3 、 C_2HCl_3 和 CHCl_2Br 在 13 时达到 1 天中的最大值, C_2Cl_4 和 CHBr_2Cl 分别在 10 时和 16 时达到最大值, 但两者浓度的变化幅度较小。从傍晚到第 2 天早晨, 5 种 VHCs 的浓度变化不大, 这与 Ekdhahl 等 (1998) 和 Abrahamsson 等 (2004b) 的研究结果基本一致。中午及前后一段时间, 光照充足, 藻类活动旺盛, 光合作用达到 1 天的最大值, 从而释放较多的 VHCs (Ekdhahl *et al.*, 1998; Abrahamsson *et al.*, 2004b)。

2.4 VHCs 的海-气交换通量

为评价该海区海水中 VHCs 对气候变暖的贡献和环境影响, 本研究计算了 CHCl_3 等 3 种 VHCs 的海-气通量, 结果列于表 2。从表 2 可见, 东海 CHCl_3 的海-气通量低于南黄海, 而 C_2Cl_4 明显高于南黄海, C_2HCl_3 没有明显差异。该结果表明, 在调查时间内东海和南黄海是大气中 CHCl_3 、 C_2HCl_3 和 C_2Cl_4 的源。该计算值高于 Yokouchi 等 (2005)、Khalil 等 (1999) 在太平洋得到的通量值约一个量级, 这可能与本文的研究海域有关。东海和南黄海是典型的陆架海, 调查站位多分布在近岸, 受人为活动的影响严重而呈现出较高的海-气排放通量。

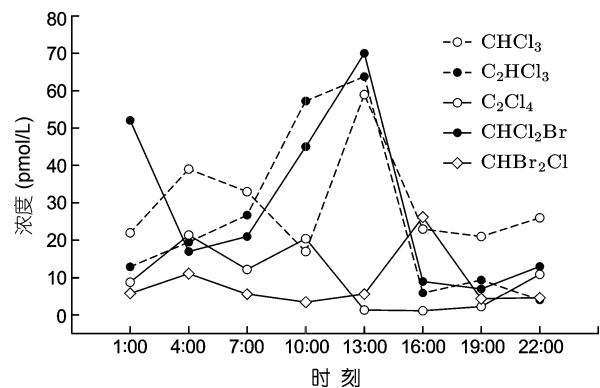


图 3 W1004 站 VHCs 的周日变化图

Fig.3 The diurnal variation of VHCs at station W1004

表 2 3 种 VHCs 的海-气通量

Tab.2 Sea-to-air fluxes of three types of VHCs

大气浓度和海-气通量	CHCl_3	C_2HCl_3	C_2Cl_4
大气浓度 (pmol/L)	1.3	2.7	1.1
南黄海海-气通量 [$\text{nmol}/(\text{m}^2\cdot\text{d})$]	76 (1.97—149)	160 (1.07—330)	53 (0.70—119)
东海海-气通量 [$\text{nmol}/(\text{m}^2\cdot\text{d})$]	46 (1.65—223)	171 (6.27—495)	135 (3.41—484)

注: 大气浓度引自文献 Blake *et al.*, 2003、Rivett *et al.*, 2003 和 Class *et al.*, 1986 的平均值。括号中的数据表示海-气通量的范围

3 结论

海水中的 VHCs 通过海-气交换进入大气, 能够破坏臭氧层, 产生温室效应并污染大气环境。研究表明, CHCl_3 、 C_2HCl_3 、 C_2Cl_4 、 CHBrCl_2 和 CHBr_2Cl 普遍存在于研究海域的表层海水中, 其浓度的时空变化受到 Chl-*a*、光照、水团运动、潮汐和温度等生物、物理、化学因素的共同影响; 运用 Liss 等(1974)双层模型计算表明, CHCl_3 、 C_2HCl_3 和 C_2Cl_4 在表层海水中的浓度均处于过饱和状态, 是冬季大气 CHCl_3 、 C_2HCl_3 和 C_2Cl_4 的源。本工作将为我国进一步开展海水中 VHCs 的研究提供科学依据。

参 考 文 献

- 李凤岐, 苏育嵩, 2000. 海洋水团分析. 青岛海洋大学出版社, 362—366
- 石晓勇, 王修林, 韩秀荣等, 2003. 长江口邻近海域营养盐分布特征及其控制过程的初步研究. 应用生态学报, 14(7): 1086—1092
- 吕华庆, 2005. 1997 年冬季东海高氧水分布研究. 浙江海洋学院学报, 24(20): 160—163
- 朱建荣, 2004. 长江口外海区叶绿素 *a* 浓度分布及其动力成因分析. 中国科学, D 辑, 地球科学, 34(8): 757—762
- 杨桂朋, 尹士序, 陆小兰等, 2007. 吹扫-捕集气相色谱法测定海水中挥发性卤代烃. 中国海洋大学学报, 37(2): 299—304
- 潘玉萍, 沙文钰, 2004. 冬季闽浙沿岸上升流的数值研究. 海洋与湖沼, 35(3): 193—201
- Abrahamsson K, Bertilsson S, Chiericia M *et al*, 2004a. Variations of biochemical parameters along a transect in the Southern Ocean, with special emphasis on volatile halogenated organic compounds. Deep-Sea Research II, 51: 2745—2756
- Abrahamsson K, Lorén A, Wulff A *et al*, 2004b. Air-sea exchange of halocarbons: the influence of diurnal and regional variations and distribution of pigments. Deep-Sea Research II, 51: 2789—2805
- Allonier A S, Khalanski M, Bermond A *et al*, 2000. Determination of trihalomethanes in chlorinated sea water samples using a purge-and-trap system coupled to gas chromatography. Talanta, 51: 467—477
- Biziuk M, Namienik J, 1989. The presented new design of a device for both continuous and periodic isolation of volatile organics from water is based. Analysis, 17: 587—591
- Blake D R, Blake N J, Smith T W Jr *et al*, 1996. Nonmethane hydrocarbon and halocarbon distributions during Atlantic Straocumululus Transition Experiment/Marine Aerosol and Gas Exchange, June 1992. Journal of Geophysical Research, 101: 4501—4514
- Blake N J, Blake D R, Simpson I J *et al*, 2003. NMHCs and halocarbons in Asian continental outflow during the Transport and Chemical Evolution over the Pacific (TRACE-P) Field Comparison With PEM-West B. Journal of Geophysical Research, 108(D20): 8806, doi: 10.1029/2002JD003367
- Chuck A L, Turner S M, Liss P S, 2005. Oceanic distributions and air-sea fluxes of biogenic halocarbons in the open ocean. Journal of Geophysical Research, 110: C10022, doi:10.1029/2004JC002741
- Class T, Ballschmiter K, 1986. Chemistry of organic traces in air VI: Distribution of chlorinated C1-C4 hydrocarbons in air over the northern and southern Atlantic Ocean. Chemosphere, 15: 413—427
- Class T, Ballschmiter K, 1988. Chemistry of organic traces in air VIII: Sources and distribution of bromo- and bromochloromethanes in marine air and surface water of the Atlantic Ocean. Journal of Atmospheric Chemistry, 6: 35—46
- Ekdahl A, Abrahamsson K, 1997. A simple and sensitive method for the determination of volatile halogenated organic compounds in sea water in the amol/L to pmol/L range. Analytic Chimica Acta, 357: 197—209
- Ekdahl A, Pedersen M, Abrahamsson K, 1998. A study of the diurnal variation of biogenic volatile halocarbons. Marine Chemistry, 63: 1—3
- Gossett J M, 1987. Measurements of Henry's law constants of C₁ and C₂ chlorinated hydrocarbons. Environmental Science and Technology, 21: 202—208
- Jensen A, 1978. Handbook of Physiological Methods. New York: Cambridge University Press, 59—70
- Khalil M A K, Moore R M, Harper D B *et al*, 1999. Natural emissions of chlorine-containing gases: Reactive Chlorine Emissions Inventory. Journal of Geophysical Research, 104(D7): 8333—8346
- Khalil M A K, Rasmussen R A, Hoyt S D, 1983. Atmospheric chloroform(CHCl_3): ocean-air exchange and global mass balance. Tellus, 35B: 266—274
- Liss P S, Merlivat L G, 1986. Air-sea gas exchange rates: Introduction and synthesis. In: The role of air-sea exchange in geochemical cyclings. Mass: D Reide, Norwell, 113—127
- Liss P S, Slater P G, 1974. Flux of gases across the air-sea interface. Nature, 27: 181—184
- MacDonald S, Moore R M, 2007. Seasonal and spatial variations in methyl chloride in NW Atlantic waters. Journal of Geophysical Research, 112: C05028, doi: 10.1029/2006JC003812
- Manley S L, de la Cuesta J, 1997. Methyl iodide production from marine phytoplankton cultures. Limnol Oceanogr, 42:142—147
- Moore R M, Tokarczyk R, 1993. Volatile biogenic halocarbons in the Northwest Atlantic. Global Biochemical Cycles, 7: 195—210
- Nightingale P D, Malin G, Liss P S, 1995. Production of chloroform and other low-molecular-weight halocarbons by some species of macroalgae. Limnol Oceanogr, 40(4): 680—689

- Reifenhäuser W, Heumann K G, 1992. Determination of methyl iodide in the Antarctic atmosphere and the South Polar sea. *Atmospheric Environment*, 26: 2905—2912
- Rivett A C, Martin D, Nickless G *et al*, 2003. In situ gas chromatographic measurements of halocarbons in an urban environment. *Atmospheric Environment*, 37: 2221—2235
- Schall C, Heumann K G, 1993. GC determination of volatile organoiodine and organobromine compound in Arctic seawater and air sample. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, 346: 717—722
- Solomon S, 1990. Antarctic ozone: Progress towards a quantitative understanding. *Nature*, 347: 347—354
- Solomon S, Mills M, Heidt L E *et al*, 1992. On the evaluation of ozone depletion potentials. *Journal of Geophysical Research*, 97: 825—842
- Tanhua T, Anders O K, 2005. Removal and bioaccumulation of anthropogenic, halogenated transient tracers in an anoxic fjord. *Marine Chemistry*, 94: 27—41
- US EPA, 2001. Health Effects Notebook for Hazardous Air Pollutants—draft, EPA-452/D-95-00, PB95-503579, December 1994. United States Environmental Protection Agency Air Toxics website. <http://www.epa.gov/ttn/atw/hapindex.html>
- Yokouchi Y, Inagaki T, Yazawa K *et al*, 2005. Estimates of ratios of anthropogenic halocarbon emissions from Japan based on aircraft monitoring over Sagami Bay, Japan. *Journal of Geophysical Research*, 110: D06301, doi: 10.1029/2004JD005320

DISTRIBUTIONS AND SEA-TO-AIR FLUXES OF SEVERAL VOLATILE HALOCARBONS (VHCs) IN THE SURFACE SEAWATER OF THE EAST CHINA SEA AND SOUTHERN YELLOW SEA

SONG Gui-Sheng, YANG Gui-Peng, LU Xiao-Lan

(Key Laboratory of Marine Chemistry Theory and Technology, Ministry of Education, College of Chemistry and Chemical Engineering, Ocean University of China, Qingdao, 266100)

Abstract The distributions of five kinds of VHCs in the East China Sea (ECS) and southern Yellow Sea (SYS) were systematically investigated in the present study. The results show that the concentrations of CHCl_3 , C_2HCl_3 , C_2Cl_4 , CHBrCl_2 and CHBr_2Cl in the surface seawater of SYS were 41(31—54), 53(23—80), 17(6.3—23), 23(7.4—34) and 51(3.1—92) pmol/L, and those in ECS were 25(11—83), 54(12—95), 39(9.2—94), 25(5.4—74) and 6.4(1.3—41) pmol/L, respectively. The concentrations of the five VHCs in the surface seawater were higher inshore than offshore, primarily due to anthropogenic influence, potamic input and Kuroshio water. The data presented in this study also show that the concentrations of VHCs were correlated with [Chl *a*] in the surface seawater in the study area. The result show that the diurnal variations of VHCs were not the same with each other, but the lowest concentrations of the 5 VHCs appeared at night and the highest concentration of CHBrCl_2 and CHBr_2Cl occurred at 10:00 and 16:00, respectively, while the highest concentrations of CHCl_3 , C_2HCl_3 and C_2Cl_4 were all present at 13:00. The higher concentrations of VHCs during daytime might be attributed to the light-induced increase in biological production. In addition, tide was found to have a significant impact on the observed diurnal variations of VHCs. On the basis of surface seawater concentrations of VHCs and gas exchange calculations, the mean sea-to-air fluxes of CHCl_3 , C_2HCl_3 and C_2Cl_4 were estimated to be 76 (1.97—149), 160 (1.07—330) and 53 (0.70—119) nmol/(m²·d) in SYS, and 46 (1.65—223), 171 (6.27—495) and 135 (3.41—484) nmol/(m²·d) in ECS, respectively. Based on the present observations, we concluded that the study area appeared to be a source of atmospheric CHCl_3 , C_2HCl_3 and C_2Cl_4 in winter.

Key words Volatile halocarbons, Distribution, Diurnal variation, Flux, East China Sea, Southern Yellow Sea