

# 海水中挥发性卤代烃产生机制研究进展

## ADVANCES IN RESEARCH OF NATURAL FORMATION OF VOLATILE HALOHYDROCARBON IN SEAWATER

向 武<sup>1</sup>      邓南圣<sup>2</sup>

(<sup>1</sup> 中国地质大学地球化学研究所 武汉 430074)

(<sup>2</sup> 武汉大学化学与环境科学学院 430072)

挥发性卤代烃 VHC (Volatile halo hydrocarbon) 是一类重要的卤代有机物, 通常包括卤代甲烷、乙烷和乙烯等挥发性卤代有机物 VHOC (Volatile halogenated organic compounds)。自从人们发现氯氟烃对平流层臭氧有破坏作用以来, 挥发性卤代烃(VHC)的天然来源及其产生机制引起了广泛兴趣, 并开展了大量研究。1993年在荷兰召开了首届有机卤化物天然产生国际学术会议。研究表明, 海水中挥发性卤代烃的天然释放对大气中它们的源与汇的影响是显著的<sup>[1,2]</sup>。如  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  是大气中重要的 VHC, 仅海洋每年向大气释放的  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  就高达  $0.46 \text{ Tg/a}$  (以  $\text{Cl}$  计, 下同), 约占目前已知天然及人类活动所产生的  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  总量的 35%<sup>[2]</sup>。然而, 根据已知源、汇所建立的大气模型表明, 大气中

挥发性卤代烃的源与汇之间存在明显的不平衡, 如一氯甲烷 ( $\text{CH}_3\text{Cl}$ ) 的源汇差竟然高达  $-1.4 \text{ Tg/a}$ <sup>[1,2]</sup>。产生这种不平衡的原因是多方面的, 其中一种可能就是一些天然来源和过程还不为人们所知。海水中 VHC 的天然释放作用一直受到广泛重视, 它对大气 VHC 的源汇平衡起着举足轻重的作用。近几年的研究发现, 除海洋生物作用以外, 海洋非生物作用也能产生显著的 VHC。本文对海洋生物作用及海洋非生物作用产生挥发性卤代烃的机制进行了综述。

### 1 海洋生物作用

生物成因的挥发性卤代烃是海洋中挥发性卤代烃的重要天然来源。研究表明海洋中众多海藻能够产生挥发性卤代烃。其中, 大型海

藻是海洋生物成因挥发性卤代烃的主要来源。W. D. Hewson 1980年、Gschwend 1985年、Manley 1987年和 Dastoor 1988年等的研究表明热带和亚热带海藻能够释放显著的挥发性卤代烃。温带海藻也能产生各种不同的 VHC。Philip M. Gschwend 等 1985年研究了褐藻 (*Ascophyllum nodosum* 和 *Fucus vesiculosus*)、绿藻 (*Enteromorpha linza* 和 *Ulva lactuca*) 以及红藻 (*Gigartina stellata*) 挥发性卤代烃 (VHC) 的生物生成。结果表明释放速率最大的3种 VHC 是  $\text{CHBr}_3$ 、 $\text{CHBr}_2\text{Cl}$  和  $\text{CH}_2\text{Br}_2$  (表1)。此外, 还检出少量的碘代烷烃 ( $\text{CH}_3\text{I}$ 、 $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{I}$ 、正丙基碘以及异丙基碘) 和二卤代烷烃 ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ 、 $\text{CH}_2\text{Br}_2$  和  $\text{CH}_2\text{I}_2$ ), 但未能发现一氯及二氯代化合物。然而, A. M. Wuosmaa 1990年的培养试验表明海洋红藻

表1 温带海藻产生的3种主要 VHC 的平均释放速率及变化范围 [ $\text{ng}/(\text{g}\cdot\text{d})$  干重]

| 海藻品种(样品数)                      | $\text{CHBr}_3$   | $\text{CHBr}_2\text{Cl}$ | $\text{CH}_2\text{Br}_2$ |
|--------------------------------|-------------------|--------------------------|--------------------------|
| <b>褐藻</b>                      |                   |                          |                          |
| <i>Ascophyllum nodosum</i> (8) | 4 500(150~12 500) | 1 100(ND~3 000)          | 680(ND~2 100)            |
| <i>Fucus vesiculosus</i> (7)   | 2 200(140~4 700)  | 150(ND~820)              | 84(ND~590)               |
| <b>绿藻</b>                      |                   |                          |                          |
| <i>Enteromorpha linza</i> (2)  | (ND;850)          | (ND;ND)                  | (ND;300)                 |
| <i>Ulva lactuca</i> (2)        | (1 700;14 000)    | (590;4 300)              | (ND;250)                 |
| <b>红藻</b>                      |                   |                          |                          |
| <i>Gigartina stellata</i> (3)  | (ND;320;2 100)    | (ND;ND;3 000)            | (ND;ND;ND)               |

注: ND 为未检出。

收稿日期: 2000-01-08;

修回日期: 2001-03-20

表 2 VHC 的海洋生物来源

| VHC                                 | 生物来源              |
|-------------------------------------|-------------------|
| CH <sub>3</sub> Cl                  | 海藻、巨藻、浮游植物、其他海洋生物 |
| CH <sub>3</sub> Br                  | 海藻、巨藻、其他          |
| CH <sub>3</sub> I                   | 海藻、其他海洋生物         |
| CH <sub>2</sub> Br <sub>2</sub>     | 海藻、其他海洋生物         |
| CH <sub>2</sub> I <sub>2</sub>      | 海藻、其他海洋生物         |
| CH <sub>2</sub> ClBr                | 海藻                |
| CH <sub>2</sub> ClI                 | 海藻                |
| CH <sub>2</sub> BrI                 | 海藻                |
| CHCl <sub>3</sub>                   | 海藻                |
| CHBr <sub>3</sub>                   | 海藻、其他海洋生物         |
| CHI <sub>3</sub>                    | 海藻                |
| CHBr <sub>2</sub> Cl                | 海藻、其他海洋生物         |
| CHBrCl <sub>2</sub>                 | 海藻、其他海洋生物         |
| CHBr <sub>2</sub> I                 | 海藻                |
| CHBrICl                             | 海藻                |
| CHBrI <sub>2</sub>                  | 海藻                |
| CCl <sub>4</sub>                    | 海藻、其他海洋生物         |
| CBr <sub>4</sub>                    | 海藻                |
| CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> Br  | 海藻                |
| CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> I   | 海藻                |
| BrCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> I | 海藻                |
| CH <sub>3</sub> CHCl <sub>3</sub>   | 海洋生物              |
| ClC=CHCl                            | 海洋生物              |
| Cl <sub>3</sub> C=CCl <sub>3</sub>  | 海洋生物              |

(*Endocladia muricata*) 却能释放出 CH<sub>3</sub>Cl。有直接证据表明许多海藻还能释放出 CH<sub>3</sub>I 和 CH<sub>3</sub>Br 这类一卤代烷烃。由大型海藻每年所释放的挥发性有机溴和有机碘分别约为 10<sup>10</sup> g 和 10<sup>8</sup> g。Manley 1992, 1996 年等的研究表明, 海水中除了海藻能够释放 VHC 外, 浮游植物、巨藻等其他海洋生物也能释放出 VHC。仅浮游植物每年所释放的有机碘就可达到 10<sup>12</sup> g。表 2 列出了目前已知海洋生物来源的 VHC。

不同的海洋生物产生挥发性卤代烃的生物机制千差万别。由于生物化学的复杂性, 许多生物成因的 VHC 形成机制还不很清楚。目前已知的一种机理是卤过氧化酶 HPO(Haloperoxidase) 催化作用下的生物合成, 其过程包括: 在 HPO 作用下, 卤阴离子(X<sup>-</sup>)被 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 氧化形成具有反应活性的亲电卤化物(Electrophilic halogenating species), 如 HOCl、HOBr, 然后亲电卤化物再与有机亲核体(Nucleophilic accep-

tors) 发生反应生成卤代有机代谢产物(Halometabolites)。其中, F<sup>-</sup>并不能通过这种机理形成含氟 VHC。P. M. Gschwend 等 1985 年和 Manley 等 1987 年的实验证明许多海洋生物是通过这种机理生成 VHC 的。

A. M. Wuosmaa 1990 年的研究表明虽然实验证实 CHBr<sub>3</sub>、CH<sub>3</sub>I 和 CH<sub>3</sub>Br 等 VHC 可以通过这种过氧化酶催化途径生成, 但却没有发现以这种途径产生的 CH<sub>3</sub>Cl。有学者

提出海水中 CH<sub>3</sub>Cl、CH<sub>3</sub>Br 的产生是以生物成因的 CH<sub>3</sub>I 为中间媒介, 即海藻或浮游植物产生 CH<sub>3</sub>I 后, 海水中的 Cl<sup>-</sup>、Br<sup>-</sup> 通过化学置换反应形成相应的卤代甲烷。这与 A. M. Wuosmaa 的试验结果相矛盾, 他利用海水培养红藻 *Endocladia muricata* 及其细胞提取物, 结果发现一卤代甲烷中只有 CH<sub>3</sub>Cl 的生成, 而 CH<sub>3</sub>Br 和 CH<sub>3</sub>I 的生成则需要特殊组成的海水及卤阴离子。在此基础上, A. M. Wuosmaa 从 *Endocladia muricata* 分离出并纯化了一氯甲烷转移酶, 提出了转移酶机制(Transferase enzyme mechanism)。从随机挑选的 44 种海藻中, 有 22 种海藻被鉴定出能够产生 CH<sub>3</sub>Cl, 这可能反映转甲基酶(Methyl transferase enzyme)是海洋微生物及海藻体内必要的活性组成。Theiler 则认为一卤代和二卤代烃是通过一卤代或二卤代含氧脂肪酸的水解产生的。P. M. Gschwend 1985 年对几种海藻所释放的 VHC 与海藻组织内的 VHC 的含量进行了对比, 发现 3 种释放量最大的 VHC (CHBr<sub>3</sub>、CHBr<sub>2</sub>Cl 和 CH<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>) 在海藻组织中的含量相对较低, 因而他认为除非这些含溴化合物能够在海藻体内迅速生成并很快转移到体外, 否则就说明这些化合物是在生物表层合成的。已有研究表明碘化物加氧

表 3 自然光线下海水生成 CH<sub>3</sub>I 的试验

| 光照条件    | 时间<br>(h) | [CH <sub>3</sub> I]<br>光照(pmol/L) | [CH <sub>3</sub> I]<br>避光(pmol/L) | CH <sub>3</sub> I 的生成速率<br>(pmol/(L·h)) |
|---------|-----------|-----------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------------|
| 阳光      | 2.0       | 1.97                              |                                   | 0.99                                    |
| 阳光      | 2.0       | 3.03                              |                                   | 1.51                                    |
| 多云      | 0.9       | 0.14                              |                                   | 0.16                                    |
| 避光      | 15.5      |                                   | 1.90                              | 0.12                                    |
| 避光      | 2.0       |                                   | 0.56                              | 0.28                                    |
| 阳光      | 1.0       | 9.37                              |                                   | 9.37                                    |
| 阳光 + HA | 1.0       | 5.00                              |                                   | 5.00                                    |
| 避光 + HA | 1.3       |                                   | 0.56                              | 0.43                                    |
| 阳光      | 1.7       | 1.27                              |                                   | 0.75                                    |
| 阳光      | 1.7       | 2.04                              |                                   | 1.20                                    |
| 避光      | 19        |                                   | 0.92                              | 0.05                                    |

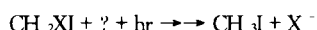
酶 (Iodide oxygenase) 只存在于褐藻最外层的细胞中, 这种酶不仅有助于产生  $I_2$  还有助于产生  $BrI$  或  $Br_2$ , 然后再与海藻菌体 (Thallus) 附近的有机物反应生成溴代烷烃。此外, F. Laturns<sup>[3]</sup> 和 Roussis V.<sup>[4]</sup> 等研究发现, 海藻释放 VHC 还与光照条件有一定关系, 如绿藻 *Ulva rigida* 在光照条件下能产生以  $CH_3Cl$  为主的 VHC。这说明海洋生物在光照条件下可以通过生物光化学作用释放出一些特殊的 VHC<sup>[3,4]</sup>。

## 2 海洋非生物作用

目前, 对海洋非生物成因 VHC 的研究不如对海洋生物成因 VHC 的研究程度深。但有证据表明, 海洋非生物作用也能产生挥发性卤代烃。在海面上空存在大量的活泼氯 ( $Cl_2$  和  $HOCl$ ), 它们能分解成氯的自由基。在夜间可以沉得更低以致接近海平面, 在这里与被蒸发的有机物发生反应生成有机氯化物。溶解在海水中的活性氯也可以与海洋有机物反应生成 VHC。

研究发现海水中光化学作用能够产生显著含量的挥发性卤代烃 (VHC)。Moore 和 Zafiriou 1994 年对海洋碘甲烷 ( $CH_3I$ ) 的光化学生成进行了研究。实验表明自然光照对海水中  $CH_3I$  的生成有显著影响 (表 3)。 $CH_3I$  的光化学生成可能存在有 3 种途径:

途径 1: 还原性脱卤 (reductive dehalogenation)

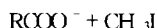
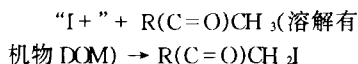
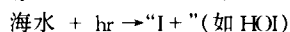


途径 2: 自由基复合 (radical recombination)



途径 3: 光碘仿反应

(photoiodoform reaction)



Moore 和 Zafiriou 认为途径 2 的机理较合理, 因为在光化学试验体系中加入  $I^-$  后, 可以增加  $CH_3I$  的生成量, 而途径 1 无法解释这种现象。避光试验的结果表明并没出现照射后 (Postirradiation)  $CH_3I$  的增量, 因而途径 3 不能很好地解释  $CH_3I$  的光化学产生。Luther 等 1988 年的研究表明海水中  $I^-$  的含量为  $100 \sim 200 \text{ nmol/L}$ , 而许多光化学氧化剂可以提供足够的  $I$  原子。Zafiriou 1987 年等还证实了有机碘的光解能有效地提供碘原子。Waite 等 1988 年认为在  $O_3$  的氧化作用下海水-大气界面也能产生原子  $I$ 。尽管海水中  $O_3$  能很快地将原子  $I$  还原成  $I^-$ , 但总体上原子  $I$  还是较稳定的。海水中, 特别是沿岸海水中含有大量腐殖质及其他 DOM, 它们的光化学作用能够产生可检测的甲基自由基和已酰基 ( $CH_3C=O$ ), Kieber 和 Blough 1990 年在已检测天然水光化学所形成的自由基中, 发现甲基自由基和已酰基 ( $CH_3C=O$ ) 是含量最多的组分。然而, 由于氧的作用 ( $CH_3 + O_2 \rightarrow CH_3OO\cdot$ ),  $CH_3$  自由基的半衰期只有  $< 1 \text{ ms}$ , 因而如果通过途径 2 形成稳定浓度的、可检测的  $CH_3I$ , 则  $I$  的反应浓度应高于  $CH_3$  自由基。

James D. Happell 和 Douglas W. R. Wallace 1996 年对热带大西洋以及格陵兰和挪威海 (Greenland and Norwegian Seas)  $CH_3I$  的天然释放进

行了研究。他们发现在日光充足的热带海水表层  $CH_3I$  的饱和异常值 (Saturation anomalies) 是正值 ( $1.5 \sim 7.7 \text{ pmol/kg}$ ), 而日照不足的挪威海域表层海水中却出现了  $CH_3I$  负异常 ( $-0.65 \pm 0.02 \text{ pmol/kg}$ )。沿  $19^\circ S$  进行的海洋调查表明, 当进入生物生产量较高的上升流海域时,  $CH_3I$  的饱和异常值从  $7.7 \pm 0.6 \text{ pmol/kg}$  下降到  $3.4 \pm 0.4 \text{ pmol/kg}$ 。此外, 他们还利用挪威海域测量的  $CH_3I$  的饱和异常值, 以日照强度、水温、CFC11 饱和程度 (指示气体交换和深部混合作用) 以及离挪威沿岸的距离 (指示沿岸或南部来源) 为变量进行多元线性回归分析, 结果表明日光强度是唯一显著的指示指标。因此, 尽管有大量证据表明海藻、浮游植物等海洋生物能够产生并释放出  $CH_3I$ , 但海洋光化学作用也能产生有显著影响的  $CH_3I$ 。此外, Daniel 等 2000 年还证实通过光化学作用海水可以产生一定量的非甲烷烃类物质并释放到大气中去<sup>[5]</sup>, 这些有机物在海水表面有可能与活性氯发生反应而产生挥发性氯代烃。

需要指出的是, 海洋生物作用以及非生物作用对 VHC 的天然产生都是不可忽视的。研究还发现从海洋释放的 VHC 具有明显的地理性分布特征 (表 4), 不同地理条件下, 各种因素影响的相对大小还有待于进一步研究。

## 参考文献

- 1 M. A. K. Khalil *et al.*. *J. Geophys. Res.*, 1999, **104**(D7): 8 333~8 346
- 2 William C. Keene *et al.*. *J. Geophys. Res.*, 1999, **104**(D7): 8 429~8 440
- 3 F. Laturns *et al.*. *Mar. Environ. Res.*, 1999, **45**(3): 285~294
- 4 Roussis V. *et al.*. *J. of Essential Oil Res.*, 2000, **12**(2): 201~204
- 5 Daniel D. Riemer *et al.*. *Marine Chemistry*, 2000, **17**(3~4): 177~198

(本文编辑: 张培新)

表 4 不同纬度海洋中挥发性氯代烃的天然释放 ( $Gg/a$ , 以  $Cl$  计)

| 氯化烃        | $90^\circ \sim 30^\circ N$ | $30^\circ N \sim 0^\circ$ | $0^\circ \sim 30^\circ S$ | $30^\circ \sim 90^\circ S$ |
|------------|----------------------------|---------------------------|---------------------------|----------------------------|
| $CH_3Cl$   | 13                         | 200                       | 280                       | 7                          |
| $CHCl_3$   | 18                         | 134                       | 134                       | 36                         |
| $CH_2Cl_2$ | 20                         | 42                        | 42                        | 60                         |
| $C_2HCl_3$ | 10                         | 4                         | 4                         | 4                          |
| $C_2Cl_4$  | 3                          | 3                         | 5                         | 5                          |