DOI: 10.3724/j.1007-6336.2025-0093

典型扇贝养殖区挥发性有机物的季节变化及释放通量

杨泽云[1,2]，王 健[1,2]，徐 锋[2]，柳振飞[2]，吴谨巍[2]，
周立敏[2]，张洪海[1,2]

（1.中国海洋大学 深海圈层与地球系统前沿科学中心/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.中国海洋大学 化学化工学院, 山东 青岛 266100）

摘 要: 本文基于烟台四十里湾养殖区及邻近海域的观测，系统研究了两类挥发性有机物（VOCs）——单环芳烃（BTEX）和短链非甲烷烃（NMHCs）的分布特征、季节变化及控制因素，旨在揭示扇贝养殖对 VOCs 生产和释放的影响。结果表明，VOCs 浓度在养殖区内外及不同养殖时期均存在显著差异。养殖区 BTEX 平均浓度比非养殖区低 40%，主要由于扇贝对其具有富集作用，且捕捞期富集能力最强。此外，扇贝对 BTEX 各组分的富集作用也存在差异，正辛醇−水分配系数（K_{ow}）越高，浓度降幅越大。相反，养殖区 NMHCs 平均浓度高出非养殖区约 12%，与扇贝摄食和排泄促进浮游植物释放 NMHCs 有关。扇贝养殖导致 BTEX 海−气通量降低、NMHCs 海−气通量升高，最终使该海域 VOCs 排放对臭氧和二次有机气溶胶生成潜势的贡献分别降低 48% 和 42%。

关键词: 挥发性有机物；非甲烷烃；单环芳烃；分布特征；季节变化；扇贝养殖
中图分类号: P734; X142 **文献标识码:** A **文章编号:** 1007-6336(2026)02-0185-12

Seasonal variations and emissions of volatile organic compounds in the typical aquaculture areas

Yang Zeyun[1,2], Wang Jian[1,2], Xu Feng[2], Liu Zhenfei[2], Wu Jinwei[2],
Zhou Limin[2], Zhang Honghai[1,2]

(1.Frontiers Science Center for Deep Ocean Multispheres and Earth System, Key Laboratory of Marine Chemistry Theory and Technology, Ministry of Education, Ocean University of China, Qingdao 266100, China; 2.College of Chemistry and Chemical Engineering, Ocean University of China, Qingdao, 266100, China)

Abstract: Based on field observations in the Yantai Sishili bay aquaculture area and its adjacent waters, the distribution characteristics, seasonal variations, and controlling factors of two representative volatile organic compounds (VOCs)—monocyclic aromatic hydrocarbons (BTEX) and short-chain non-methane hydrocarbons (NMHCs) were systematically investigated, to reveal the impacts of scallop farming on the productions and releases of VOCs. The analysis results showed that there were significant differences in VOCs between the different aquaculture periods, as well as between the aquaculture and non-aquaculture areas. The scallops' enrichment effect on BTEX significantly reduced the BTEX concentration in the seawater of the aquaculture

收稿日期: 2025-05-28, **修订日期:** 2025-10-21
基金项目: 国家自然科学基金项目（42276042, 42506044）；崂山实验室科技创新项目（LSKJ202201701）；中国博士后面上基金项目 (2025M770876)；中央高校基本科研业务费项目（202513018）
作者简介: 杨泽云（2000−），男，海南三亚人，硕士研究生，主要研究方向为海洋中挥发性有机物释放，E-mail: yangzeyun@stu.ouc.edu.cn
通信作者: 张洪海（1981−），男，山东青州人，教授，主要研究方向为海洋活性气体的生物地球化学，E-mail: honghaizhang@ouc.edu.cn

area, with BTEX concentrations in the aquaculture area being 40% lower than that in the non-aquaculture area. The enrichment effect of scallops on BTEX in seawater varied at different stages of scallop aquaculture, with the strongest enrichment ability during the harvest period. In addition, there were differences in the enrichment effect of scallops on the components of BTEX, with a higher octanol-water partition coefficient (K_{ow}) value corresponding to a greater reduction in concentration. In comparison, the mean concentration of NMHCs in the aquaculture area was approximately 12% higher than that in the non-aquaculture area, which could be attributed to the grazing of phytoplankton by scallops, which promoted the production and release of NMHCs in the aquaculture area. Scallop aquaculture results in a reduction of sea-air BTEX flux and an increase of sea-air NMHCs flux, ultimately leading to a 48% and 42% decrease in the contribution of VOCs emissions from this marine area to ozone and secondary organic aerosol formation potential, respectively.

Key words: volatile organic compounds; non-methane hydrocarbons; monocyclic aromatic hydrocarbons; distribution characteristics; seasonal variation; scallop farming

挥发性有机物(volatile organic compounds, VOCs)是大气对流层中的重要痕量活性物质,也是全球碳循环的重要参与者。VOCs 的组成复杂,包括非甲烷烃(non-methane hydrocarbons, NMHCs)、单环芳烃(benzene、toluene、ethylbenzene、o-/m-/p-xylene, BTEX)、卤代烃以及其他多种有机化合物[1]。大气中的 VOCs 可以与羟基自由基和氮氧化物反应,进而对大气的氧化能力进行调节[2],同时也会作为臭氧(O_3)前体物质影响其形成[3-4]。VOCs 的释放对全球大气环境具有负反馈调节作用,其氧化产物可进一步生成二次有机气溶胶(secondary organic aerosol, SOA)[5],增加云凝结核的数量,从而影响地球的辐射平衡,缓解温室效应[6-8]。此外,部分源自人类活动的 VOCs(如 BTEX)[9] 可能对海洋和大气生态环境产生危害,生物体长期暴露于高浓度 BTEX 环境中将存在致畸、致癌,甚至致死的风险[10]。

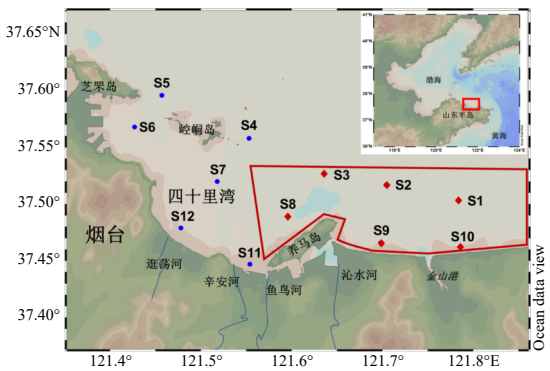
海洋是全球大气 VOCs 的重要来源之一,尤其在沿海和浅水区域,海洋生物活动和非生物过程释放出的 VOCs 能够显著影响大气组分和局地生态环境[11]。近年来,渔业养殖等沿海人类活动对海洋生态系统的影响及其碳汇潜力受到广泛关注[12]。作为全球渔业大国,中国沿海区域的海水养殖业快速发展,不仅为满足水产品需求做出了重要贡献,还展示出渔业生物的碳汇功能,具有显著的海洋“负排放”潜力[13]。与此同时,养殖区营养丰富,生物密度大且活动频繁,是否影响 VOCs 的生产释放及对碳汇存在的削弱作用目前还不清楚。在这样的背景下,本研究选取位于山东半岛北部的典型半封闭式浅水湾——烟台四十里湾为研究对象,探究渔业养殖活动对海洋生态系统及 VOCs 源−汇过程的影响。四十里湾毗邻北黄海,三面环陆、一面向海,水体交换能力较弱,其作为北方渔业养殖基地之一,以筏式养殖扇贝为主,水体和物质交换缓慢[14],受环境限制和人类干扰显著。本文对烟台四十里湾养殖区海水中以苯、甲苯、乙苯、二甲苯为代表的 BTEX 和以 C2—C5 为代表的 NMHCs 两类不同来源 VOCs 的浓度水平、季节差异、来源过程和控制因素进行了系统研究,旨在揭示海水扇贝养殖对这些 VOCs 生产和释放的影响。本研究不仅能够加深关于渔业养殖对生态环境影响的理解,还可为未来渔业发展和渔业碳汇的评估提供一定科学依据。

1 材料与方法

1.1 调查站位与采样

四十里湾养殖区扇贝养殖有 3 个主要周期,分别为捕捞期(2021 年 11 月)、投苗期(2022 年 5 月)和成长期(2022 年 7 月),即每年 5 月投放扇贝苗,11 月收获成品。因此,本研究以这些关键时期为节点,分析各阶段养殖区内 VOCs 的空间分布特征和影响因素。为了探索 VOCs 不同组分的潜在关系及来源差异,重点关注了 VOCs 中的 NMHCs 和 BTEX 两类物质,其中 BTEX 包括苯、甲苯、乙苯和(邻间对)二甲苯等,NMHCs 主要包括乙烷、丙烷、乙烯、丙烯和异戊二烯等。

调查期间，共设置了 12 个采样站位（图 1），养马岛以西海域由于政府规划和烟台港航路管控，已被禁止进行渔业养殖活动，目前近海筏式养殖扇贝仅集中在养马岛以东海域[15]。以此将其划分为养殖区站位和非养殖区站位，以比较不同区域 VOCs 的浓度水平和控制因素。海水中 VOCs 样品的采集通过 12 L Niskin 采水器完成，随后将样品转移至 100 mL 钳口玻璃瓶中不留顶空，并立即注入 100 μL 饱和氯化汞溶液以抑制微生物活性。采样瓶使用带有聚四氟乙烯内衬的瓶盖密封，置于 4 ℃ 条件下避光保存。营养盐（NO_3-N、NO_2-N、NH_4-N、PO_4-P 和 SiO_3-Si）样品使用孔径为 0.45 μm 醋酸纤维滤膜（Whatman, UK）过滤后收集滤液，滤液存放在 60 mL 聚乙烯瓶中，不添加任何抑制剂，直接置于−20 ℃ 下避光冷冻保存。现场海洋环境参数通过直读式温盐深仪（CTD Seabird 911plus, Sea-Bird Scientific, USA）在采样时同步获取。



注：红框范围内为养殖区；红色菱形为养殖区站位，蓝色圆点为非养殖区站位

图 1　四十里湾海水养殖区采样站位

Fig. 1　Sampling station map of Shishili bay marine aquaculture area

1.2　样品分析

BTEX 样品采用自动吹扫捕集−气相色谱−质谱联用法（P&T-GC-MS）进行分析[16]。首先，将 25 mL 海水样品转移至 40 mL 的样品瓶中，在自动水土一体进样器（4552 型，OI Analytical, 美国）中于 60 ℃ 预热 2 min。以 40 mL/min 的高纯氮气（N_2）为吹扫气，将 BTEX 类气体捕集至捕集阱中，吹扫时间为 11 min。随后，将捕集阱加热至 250 ℃，解吸 2 min，并用高纯氦气（He）将样品组分转移至装配 Agilent DB-624 毛细管柱（60 m×0.25 mm×1.4 μm）的 GC-MS（7890B/5875C, Agilent, 美国）中进行检测和分析。

NMHCs 样品通过 P&T-GC-MS 进行定量分析[17]。使用气密注射器抽取 100 mL 海水样品，缓慢注入吹扫室，以 80 mL/min 的流速通入高纯 He 进行吹扫，时间为 15 min。样品气体经装有无水高氯酸镁和载体氢氧化钠的干燥管去除水分和二氧化碳后，待测组分被捕集在浸于液氮的捕集管中。捕集完成后，将捕集管转移至沸水（100 ℃）中加热解吸，使待测组分进入 GC-MS，采用 Restek Rt-Alumina BOND/KCl 毛细管柱（30 m × 0.32 mm × 5 μm）进行分离检测。

分别使用 NMHCs 的标准气体（1.0 μmol/mol, Linde electronics and specialty gases, 美国）和 BTEX 液标 [GBW(E)084872, 100 μg/mL] 作为标准标定海水 NMHCs 和 BTEX 的检测限和重现性，苯、甲苯、乙苯、二甲苯的检出限分别为 1.7 ng/L、5.6 ng/L、1.5 ng/L 和 2.2 ng/L，精密度均小于 ± 5%[18]。乙烷、丙烷、乙烯、丙烯和异戊二烯的检出限分别为 1.0 pmol/L、0.7 pmol/L、0.7 pmol/L、0.5 pmol/L 和 0.5 pmol/L，精密度小于± 6%[19]。

另外，在每次样品分析前使用一定量空白海水（用高纯 N_2 吹扫 1 h 以上，以除尽其中的可挥发性物质）进行空白试验校准，排除仪器本身对测定的干扰；在样品测定过程中分别使用已知浓度的 NMHCs 标准气体和 BTEX 液标作为插标样品对 GC-MS 的稳定性进行评估，使插标样品计算浓度与理论值偏差小于 10%，以此确保仪器分析过程稳定。并设置 10% 的平行样品，在测试过程中进行分析，通过计算相对标准偏差，评估平行样品一致性，确保数据真实可靠。

营养盐样品在分析前于避光条件下解冻 48 h，随后使用 AA3 连续流动分析仪（SEAL Analytical, 德国）进行定量分析。NH_4-N、NO_2-N、NO_3-N、PO_4-P 和 SiO_3-Si 的检出限分别为 0.04 μmol/L、0.003 μmol/L、0.02 μmol/L、0.02 μmol/L 和 0.01 μmol/L，精密度小于± 3%。

1.3　海−气通量及大气环境效应计算

由于 BTEX 相对分子质量较大，其海−气通量 F[g/(km^2·d)] 采用逸度模型进行估算[20-21]，公

式如下：

$$F = \frac{24\times10^6\times D_{21}(f_2-f_1)\times M_i}{A} \quad (1)$$

$$\frac{1}{D_{21}} = \frac{1}{K_{12}AZ_1} + \frac{1}{K_{21}AZ_2} \quad (2)$$

$$f = \frac{C}{Z} \quad (3)$$

$$Z_1 = \frac{1}{RT} \quad (4)$$

$$Z_2 = \frac{1}{\mathrm{H}} \quad (5)$$

式中：D_{21} 代表大气和海水两相之间的扩散迁移速率 [10^5·mol/(h·Pa)]；f_2 和 f_1 代表大气和海水的逸度（10^5·Pa）；M_i 为物质 i 的摩尔质量（g/mol）；A 为单位传输面积（m^2）；K 为质量传输系数，大气的 K_{21} 为 10 m/h，海水的 K_{12} 为 0.1 m/h；Z_1、Z_2 分别为大气和海水的逸度通量；C 为物质浓度（mol/m^3）；R 为摩尔气体常数；T 为开尔文温度（K）；H 为亨利系数，可由文献 [22] 查得。

NMHCs 海–气通量通常采用双膜模型进行估算[23]。双膜模型假定海–气界面是一个理想的双层膜系统，界面两边的流动相是混合均匀的，气体在海–气界面的通量 F[mol·(m^2·d)] 计算公式如下：

$$F = k\times\Delta C = k\times(C_w - \frac{C_a}{\mathrm{H}}) \quad (6)$$

$$k = 0.251\times u^2\times\left(\frac{Sc}{660}\right)^{-0.5} \quad (7)$$

$$v = 1.052 + 1.300\times10^{-3}\times t + 5.000\times10^{-6}\times t^2 + 5.000\times10^{-7}\times t^3 5.000\times10^{-6}\times t^2 + 5.000\times10^{-7}\times t^3 \quad (8)$$

$$D = \frac{7.4\times10^{-8}(q\times M_b)^{0.5}\times T}{n_b\times V_a^{0.6}} \quad (9)$$

式中：ΔC 代表气体在海–气界面的浓度差（mol/L）；k 代表气体交换速率，可由文献 [24] 查得；H 为各 NMHCs 的亨利系数，可由文献 [22] 查得；u 为离海面高度 10 m 处的风速（m/s）；Sc 为气体施密特常数，$Sc = v / D$，v 为海水的运动黏度[25]，与海水温度有关，D 为 NMHCs 的扩散系数[26]；t 为海水温度（℃）；q 为海水的黏度系数；M_b 为海水的摩尔质量（g/mol）；T 为海水开尔文温度（K）；n_b 为海水动力黏度；V_a 为各 NMHCs 海水沸点温度的摩尔体积（L/mol）。

大气中的 VOCs 能够通过复杂的化学反应生成 O_3，而生成 O_3 的量取决于大气中 NMHCs 的浓度、氧化速率、特定的氧化机制及其他因素。本文利用 Carter（1994）的臭氧生成潜势（OFP）公式[27] 计算海–气释放的 VOCs 转化为 O_3 的贡献：

$$OFP_i = F_i\times MIR_i \quad (10)$$

式中：OFP_i 为物质 i 的海–气交换对臭氧生成潜势的贡献 [mg/(m^2·d)]；F_i 为物质 i 的海–气交换通量 [μg/(m^2·d)]；MIR_i 为物质 i 的最大臭氧增量反应活性（gO_3/gVOCs），可由文献 [28] 查得。

VOCs 作为 SOA 的重要前体物质，其产生的环境效应可以用对 SOA 生成的贡献来进行评价。本文利用 Derwent（2010）提出的二次有机气溶胶生成潜势（$SOAP$）的概念[29] 计算海–气释放的 VOCs 形成 SOA 的贡献，公式如下：

$$P_{SOAPi} = \sum VOC_i\times SOAP_i\times \mathrm{FAC_{tol}}/100 \quad (11)$$

式中：P_{SOAPi} 为物质 i 的 SOA 生成潜势 [μg/(m^2·d)]；VOC_i 为大气中 VOCs 的浓度 [μg/(m^2·d)]；$SOAP_i$ 为物质 i 相对于甲苯=100 时的 SOA 生成潜势；$\mathrm{FAC_{tol}}$ 为甲苯的气溶胶常数，为 5.4%[30]，可由文献 [29] 查得。

2 结果与讨论

2.1 四十里湾海洋环境特征

四十里湾海水流速缓慢（平均流速不足 10 cm/s），水体交换能力较弱。该海域盛行北风和东北风，并受山东半岛自西向东的沿岸流影响[31]。秋季，沿岸流驱使海水向南流动，不利于湾内水体向外扩散；春夏两季，沿岸流影响减弱，湾内水体主要向东北方向流动。调查期间，表层海水温度范围及平均值（±标准偏差）为 10.44 ℃ ~ 25.14 ℃（15.96 ℃ ± 5.69 ℃），表现出显著的季节性变化。盐度范围及平均值（±标准偏差）为 29.11 ~ 31.84（30.55 ± 0.75），盐度变化范围相对较小。金山港、沁水河等入湾河流为季节性河流，夏季丰水期入湾河流径流量达全年峰值[32]，导致夏季四十里湾沿岸海水盐度低于春、秋两季。养马岛以西海域，以逛荡河为代表的河流由于长期建有拦水坝，水动力不足，河流输入贡献较低[33]，显示夏季养殖区河流入海口海洋环境受地表径流影响更大（图 2）。

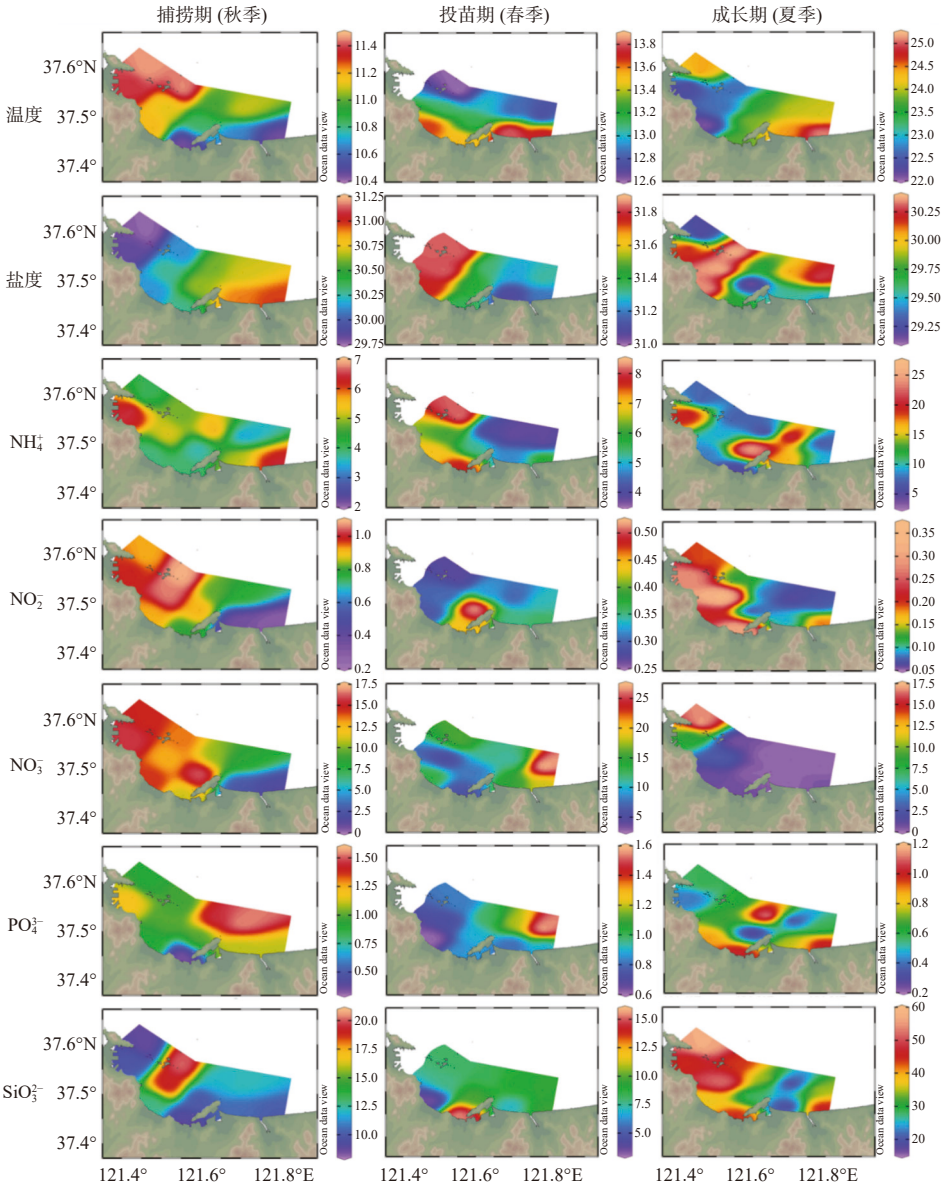


图 2　不同养殖时期四十里湾表层海水温度 (℃)、盐度及营养盐(μmol/L)的空间分布

Fig. 2　Spatial distribution of surface seawater temperature (℃), salinity and nutrients (μmol/L) in Sishili bay at different aquaculture periods

整个养殖周期，研究水域水体中 NH_4-N、NO_2-N、NO_3-N、PO_4-P 和 SiO_3-Si 等营养盐浓度（平均浓度±标准偏差）范围分别为 2.08～25.68 μmol/L[（7.32 ± 5.49）μmol/L]、0.0～1.09 μmol/L[（0.46 ± 0.33）μmol/L]、0.20～27.48 μmol/L[（8.63 ± 6.95）μmol/L]、0.25～1.58 μmol/L[（0.87 ± 0.32）μmol/L] 和 3.49～58.20 μmol/L[（20.08 ± 15.56）μmol/L]。夏季（成长期）NH_4-N 和 SiO_3-Si 平均浓度分别为（11.9 ± 7.37）μmol/L 和（38.5 ± 12.6）μmol/L，远高于其他养殖阶段，这可能与夏季丰水期较强的陆源输入有关[34]。相关性分析结果显示，NH_4-N 和 SiO_3-Si 均与盐度呈显著负相关关系（$r = -0.400$, $p < 0.05$; $r = -0.623$, $p < 0.01$），表明陆源输入对营养盐浓度具有重要影响。整体来看，四十里湾的营养盐浓度均高于浮游植物生长最低阈值[35]，因此四十里湾不存在营养盐绝对限制。

2.2　扇贝养殖对海水 BTEX 的影响及富集作用

调查期间，四十里湾表层海水中苯、甲苯、乙苯和二甲苯平均浓度分别为（145 ± 66.7）ng/L、

(271 ± 114) ng/L、(74.8 ± 68.5) ng/L 和 (234 ± 295) ng/L, 明显高于黄、东海海域的浓度水平[36]。以往的研究表明, 河口区域 BTEX 浓度普遍呈现由河口向外海逐渐降低的分布特征[18], 河流携带高 BTEX 浓度的工业、生活废水进入海洋, 是近海 BTEX 的重要来源[37]。然而, 四十里湾 BTEX 浓度与盐度无显著相关关系, 这可能与四十里湾发达的船舶运输业有关[38], 船舶频繁活动伴随的燃油泄漏及尾气排放等过程均会向海水中排放 BTEX[39]。此外, 四十里湾水体交换能力较弱, 不利于 BTEX 的扩散和稀释, 进一步加剧了四十里湾海水中 BTEX 的累积, 导致四十里湾表层海水 BTEX 浓度较高。如表 1 所示, 表层海水中 BTEX 浓度呈现冬季(捕捞期) > 夏季(成长期) > 春季(投苗期)的变化特征。调查期间, 不同季节 BTEX 浓度与海水温度无显著相关关系, 且 BTEX 的分布变化对温度的敏感性较低, 这表明温度不是主导 BTEX 季节变化的关键因素。研究表明, 渤海及其邻近海域捕捞船的活动存在明显的季节差异, 秋季为捕捞期, 捕捞船的活动频率显著高于其他季节[40]。因此, 秋季捕捞期渔船的频繁活动加剧 BTEX 排放可能是养殖区内 BTEX 浓度较高的主要原因。此外, 秋季较强的山东半岛沿岸流驱动水体向陆地方向输运, 阻碍了沿岸高浓度 BTEX 海水向外海扩散, 可能也是沿岸 BTEX 浓度较高的原因(图 3)。

表 1 四十里湾表层海水中 BTEX 浓度和海−气通量

Tab.1 Concentrations of surface seawater BTEX and sea-air fluxes in Sishili bay

时间	种类	浓度范围/ng·L^{-1}	浓度平均值/ng·L^{-1}	海−气通量范围/g·km^{-2}·d^{-1}	海−气通量平均值/g·km^{-2}·d^{-1}
捕捞期(11月)	苯	26.1 ~ 191	128 ± 46.0	59.1 ~ 440	294 ± 106
	甲苯	47.0 ~ 505	324 ± 147	108 ~ 1170	750 ± 340
	乙苯	15.7 ~ 203	104 ± 78.4	35.6 ~ 464	238 ± 180
	二甲苯	79.4 ~ 976	465 ± 391	179 ~ 2214	1055 ± 888
	总BTEX	168 ~ 1833	1021 ± 642	382 ~ 4191	2338 ± 1467
投苗期(5月)	苯	105 ~ 190	135 ± 31.5	240 ~ 437	310 ± 72.5
	甲苯	145 ~ 212	174 ± 20.3	335 ~ 491	402 ± 47.0
	乙苯	28.0 ~ 35.1	32.5 ± 5.23	63.8 ~ 105	74.2 ± 12.0
	二甲苯	80.0 ~ 119	98.4 ± 18.0	181 ~ 312	222 ± 40.8
	总BTEX	357 ~ 573	440 ± 67.5	819 ~ 1315	1156 ± 1009
成长期(7月)	苯	102 ~ 446	170 ± 97.5	233 ~ 1023	391 ± 224
	甲苯	212 ~ 401	296 ± 60.6	491 ~ 927	683 ± 140
	乙苯	17.9 ~ 269	78.3 ± 71.6	40.6 ~ 629	181 ± 168
	二甲苯	67.9 ~ 154	96.3 ± 21.1	153 ~ 353	125 ± 26.6
	总BTEX	400 ~ 986	640 ± 160	917 ~ 2279	1473 ± 371

整个养殖周期内, 非养殖区调查站位表层海水中苯、甲苯、乙苯和二甲苯平均浓度分别为 (179 ± 81.1) ng/L、(305 ± 117) ng/L、(92.6 ± 69.3) ng/L 和 (349 ± 364) ng/L, 而养殖区内平均浓度分别为 (116 ± 32.2) ng/L、(244 ± 107) ng/L、(59.9 ± 65.9) ng/L 和 (138 ± 180) ng/L。养殖区内 BTEX 浓度明显低于非养殖区, 各组分平均浓度相较于非养殖区低 23% ~ 61%, 整体浓度低 43%(图 4)。已有研究报道指出, 海洋生物的摄食活动会影响海水中 BTEX 的分布和输运[9]。从海洋贝类暴露实验的结果来看, BTEX 具有脂溶性, 易通过生物膜进入贝类组织, 导致贝类体内 BTEX 的显著富集现象[41]。因此, 养殖区内扇贝滤食行为可能是海水中 BTEX 浓度降低的重要原因。

捕捞期、投苗期和成长期养殖区内表层海水中各 BTEX 组分平均浓度分别比非养殖区减少了 41% ~ 73%、7% ~ 26% 和−17% ~ 43%, 整体

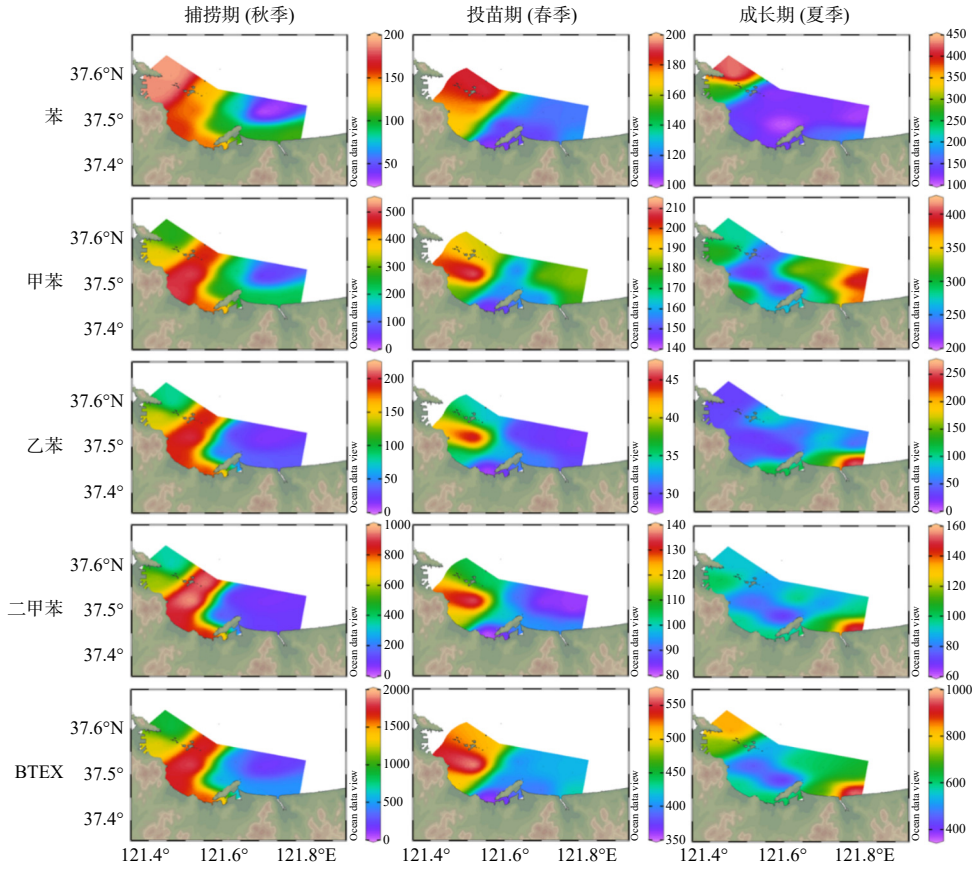


图 3　不同养殖时期四十里湾表层海水 BTEX(ng/L)空间分布

Fig. 3　Spatial distribution of surface seawater BTEX (ng/L) in Silishi bay at different aquaculture periods

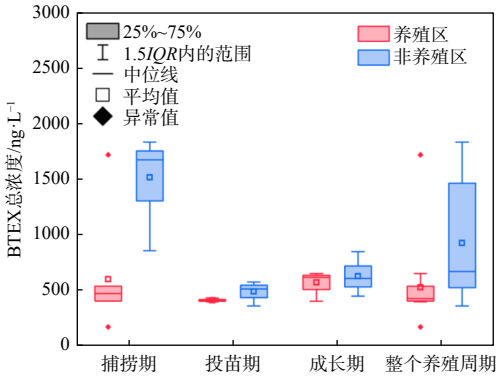


图 4　不同养殖时期四十里湾养殖区内外表层海水 BTEX 总浓度对比

Fig. 4　Comparison of total BTEX concentrations inside and outside surface seawater of Sishili bay aquaculture area during different aquaculture periods

浓度分别降低 60%、16% 和 9%。这表明不同养殖阶段扇贝对 BTEX 的富集作用存在差异。发育成熟的扇贝体积和表面积增大，其吸附与富集能力最强[42]。因此，捕捞期扇贝普遍发育成熟[43]，对海水中 BTEX 的富集能力将显著提升，导致养殖区内外 BTEX 浓度差异最大。成长期(夏季)河流径流量增加，沿海工业废水通过金山港输入扇贝养殖区，提高了养殖区内 BTEX 浓度，导致养殖区内外 BTEX 浓度差异减小。

此外，扇贝对 BTEX 各组分的富集作用也存在差异，其中捕捞期养殖区的苯、甲苯、乙苯和二甲苯浓度分别比非养殖区低 41%、43%、69% 和 73%，随着相对分子质量的增加，下降幅度也增大。根据海洋生物富集实验报道，海洋生物对芳香类化合物的富集能力与其正辛醇−水分配系数(K_{ow})呈显著正相关关系，K_{ow} 越高，生物富集效应越强[44]。因此，本研究中扇贝对 BTEX 的富集也与 BTEX 的 K_{ow} 密切相关，BTEX 各物质的 K_{ow} 大小关系为苯 < 甲苯 < 乙苯 ≈ 二甲苯[45]，因此养殖区海水中高 K_{ow} 的乙苯与二甲苯浓度降幅最大。另外，BTEX 各组分均具有一定生理毒性，世界卫生组织(WHO)规定水体中的苯、

甲苯、乙苯和二甲苯可接受浓度分别小于10 μg/L、700 μg/L、300 μg/L 和 500 μg/L[46], 四十里湾整个养殖周期中苯、甲苯、乙苯和二甲苯最大浓度分别为 446 ng/L、505 ng/L、269 ng/L 和 976 ng/L, 均低于 WHO 规定浓度 2 ~ 3 个数量级。目前研究海域 BTEX 浓度不会对海洋生物健康产生直接危害, 但其生物富集的潜在危害仍需引起关注。

2.3 扇贝摄食与排泄行为对海水 NMHCs 的影响

调查期间, 四十里湾表层海水乙烷、丙烷、乙烯、丙烯和异戊二烯的浓度分别为(45.5 ± 22.5) pmol/L、(53.9 ± 19.8) pmol/L、(338 ± 336) pmol/L、(9.33 ± 4.29) pmol/L 和 (66.8 ± 30.8) pmol/L(表 2)。四十里湾海水中乙烯和异戊二烯的浓度明显高于黄、渤海[47]。NMHCs 浓度呈现夏季(成长期) > 春季(投苗期) > 秋季(捕捞期)的季节变化特征。以 BTEX 为人为源因子对 NMHCs 进行相关性分析, 结果表明 NMHCs 与 BTEX 间无显著相关性, 这表明 NMHCs 的来源与 BTEX 不同。这与以往研究关于海水中的 NMHCs 受人为直接输入影响较小的结论一致[48], NMHCs 主要来自浮游植物的生产释放[49]。夏季四十里湾适宜的海水温度条件使得浮游植物出现了爆发式增长, 浮游植物丰度相较于春季和秋季高出 2 ~ 3 个数量级[50], 显著提高了夏季 NMHCs 的生物生产。调查期间 NMHCs 与温度呈显著正相关关系($r = 0.948$, $p < 0.01$, $n = 35$), 这表明温度可能通过影响浮游植物生长进而调控 NMHCs 的时空分布。值得注意的是, NMHCs 分布特征(图 5)与已报道的四十里湾二甲基硫(DMS)的研究结果相似, 两者浓度均在夏季最高, 并且主要高值区均出现在养马岛附近养殖区海域[15]。

表 2 四十里湾表层海水中 NMHCs 浓度和海–气通量

Tab.2 Concentrations of surface seawater NMHCs and sea-air fluxes in Sishili bay

时间	种类	浓度范围/pmol·L^{-1}	浓度平均值/pmol·L^{-1}	海–气通量范围/nmol·m^{-2}·d^{-1}	海–气通量平均值/nmol·m^{-2}·d^{-1}
捕捞期(11月)	乙烷	13.1 ~ 125	36.0 ± 28.8	13.6 ~ 130	37.9 ± 30.0
	丙烷	19.5 ~ 46.8	33.9 ± 6.78	18.7 ~ 45.3	32.5 ± 6.50
	乙烯	17.0 ~ 183	67.4 ± 56.7	18.5 ~ 201	73.6 ± 62.1
	丙烯	3.67 ~ 12.1	6.83 ± 2.04	3.54 ~ 11.7	6.78 ± 2.06
	异戊二烯	32.1 ~ 72.3	51.0 ± 15.0	28.3 ~ 63.7	44.7 ± 13.1
	总NMHCs	127 ~ 348	195 ± 71.1	122 ~ 352	195 ± 76.9
投苗期(5月)	乙烷	22.5 ~ 62.4	40.0 ± 13.8	25.8 ~ 72.6	45.6 ± 16.0
	丙烷	32.1 ~ 85.4	58.5 ± 15.8	33.7 ~ 87.7	60.7 ± 16.7
	乙烯	54.4 ~ 330	213 ± 81.7	64.9 ~ 396	251 ± 98.2
	丙烯	5.50 ~ 10.2	7.34 ± 1.53	5.78 ~ 10.7	7.81 ± 1.62
	异戊二烯	33.4 ~ 56.8	43.2 ± 7.24	32.0 ~ 53.0	40.8 ± 6.71
	总NMHCs	150 ~ 509	362 ± 112	165 ~ 585	406 ± 131
成长期(7月)	乙烷	42.1 ~ 75.8	60.2 ± 11.4	61.8 ~ 115	90.2 ± 17.4
	丙烷	54.6 ~ 87.3	71.6 ± 11.0	74.9 ~ 123	97.5 ± 16.1
	乙烯	366 ~ 1364	736 ± 260	541 ~ 2120	1136 ± 407
	丙烯	8.40 ~ 20.1	13.7 ± 4.31	12.1 ~ 28.3	19.0 ± 5.84
	异戊二烯	71.5 ~ 131	104 ± 19.3	86.8 ~ 162	128 ± 25.2
	总NMHCs	615 ~ 1659	985 ± 280	866 ~ 2519	1471 ± 436

整个养殖周期中, 养殖区表层海水中乙烷、丙烷、乙烯、丙烯和异戊二烯浓度分别为(47.9 ± 27.3) pmol/L、(57.0 ± 22.7) pmol/L、(365 ± 378) pmol/L、(9.08 ± 4.36) pmol/L 和 (67.7 ±

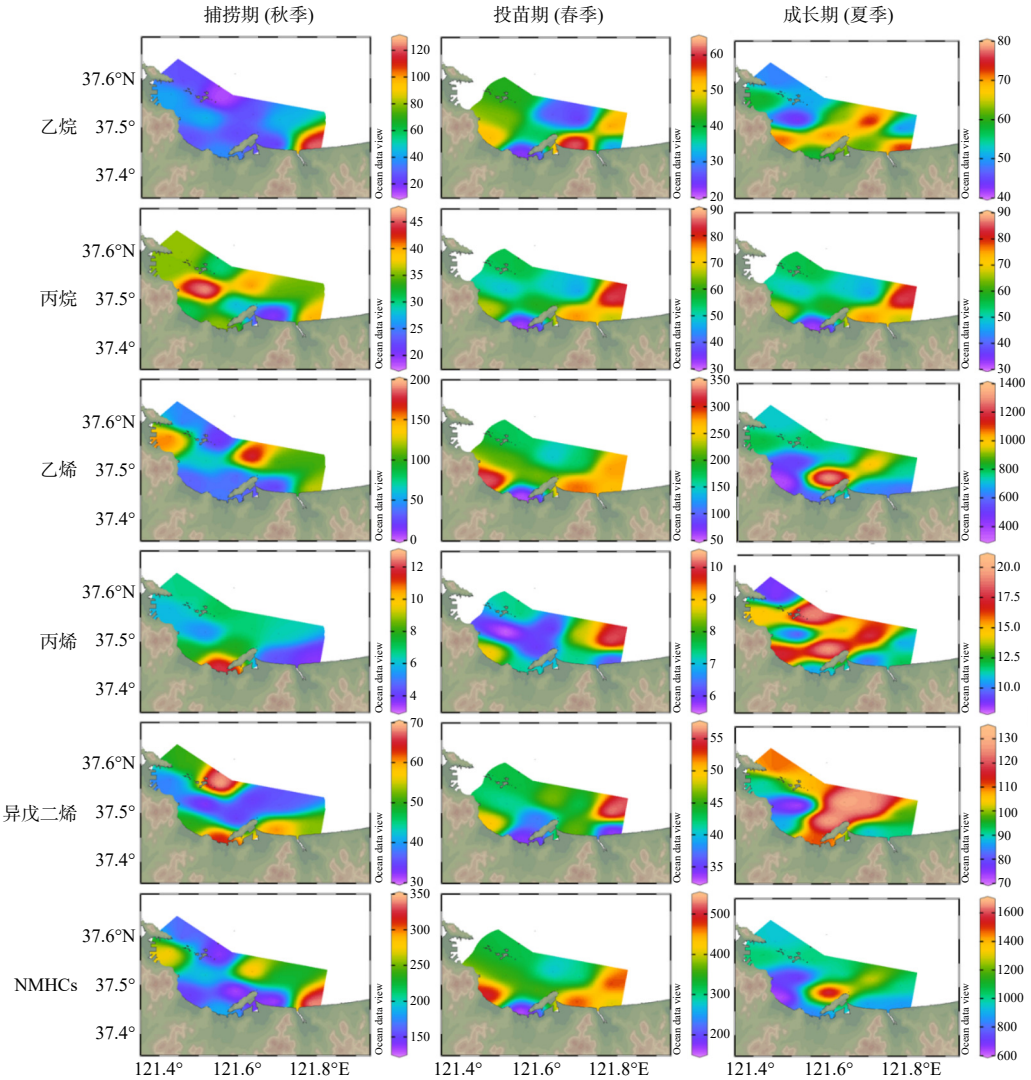


图 5　不同养殖时期四十里湾表层海水 NMHCs（pmol·L^{-1}）空间分布

Fig. 5　Spatial distribution of surface seawater NMHCs (pmol·L^{-1}) in Sishili bay during different aquaculture periods

33.8）pmol/L，非养殖区浓度分别为（42.6 ± 15.1）pmol/L、（50.2 ± 15.7）pmol/L、（306 ± 289）pmol/L、（9.64 ± 4.32）pmol/L 和（65.7 ± 27.8）pmol/L。除丙烯浓度接近外，其余 NMHCs 各组分在养殖区内的平均浓度分别高于非养殖区 1% ~ 15%，整体浓度高出 12%。浮游植物细胞破裂会大量释放乙烷、丙烷和丁烷等多种 NMHCs[51]，而贝类滤食行为是破坏浮游植物细胞的主要过程，研究表明，贝类养殖消耗了海湾生态系统中 90% 的浮游植物[52]。因此，扇贝养殖能够通过加剧浮游植物细胞破裂以促进 NMHCs 释放，从而提高养殖区内海水 NMHCs 浓度。此外，成长期、投苗期和捕捞期养殖区 NMHCs 各组分浓度比非养殖区分别高出 30%、14% 和 11%，其中成长期差异最为明显（图 6）。尽管成长期扇贝尚未成熟，滤食速率低于捕捞期成熟个体，但成长期相较于其他养殖阶段，浮游植物丰度更高，大大增加了 NMHCs 的生产释放，导致成长期养殖区内、外表层海水 NMHCs 浓度差异最大。据报道估计，四十里湾养殖贝类每日可排泄 4.54 t 总溶解氮（DIN）及 0.42 t 总溶解磷（DIP），能满足该海区浮游植物所需 DIN 和 DIP 的 44% 和 40%[53]。以上结果表明，四十里湾海域的扇贝养殖活动可为浮游植物增殖提供丰富的 DIN 和 DIP，进而促进浮游植物生产释放更多的 NMHCs。

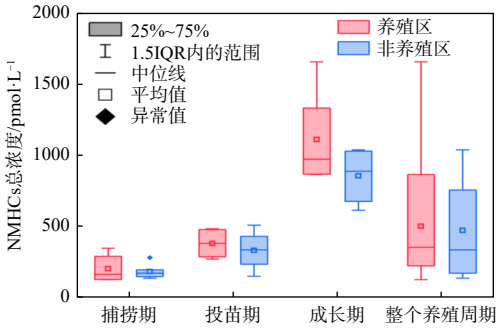


图 6 不同养殖时期四十里湾养殖区内外表层海水总 NMHCs 浓度/pmol·L^{-1} 对比

Fig. 6 Comparison of total NMHCs concentrations (pmol/L) inside and outside surface seawater of Sishili bay aquaculture area during different aquaculture periods

2.4 VOCs 释放通量变化及其环境效应

由于调查期间未采集大气 VOCs 样品，因此本文使用文献报道的黄、东海邻近调查海域大气研究结果[54-55]，计算了 BTEX 和 NMHCs 的海−气通量。苯、甲苯、乙苯和二甲苯的海−气通量分别为(332 ± 153)μg/(m^2·d)、(628 ± 264)μg/(m^2·d)、(172 ± 158)μg/(m^2·d) 和 (531 ± 669)μg/(m^2·d)，乙烷、丙烷、乙烯、丙烯和异戊二烯的海−气通量分别为 (58 ± 32.4) nmol/(m^2·d)、(62.9 ± 30.8)nmol/(m^2·d)、(489 ± 537)nmol/(m^2·d)、(11.3 ± 6.76) nmol/(m^2·d) 和 (72.1 ± 44.2) nmol/(m^2·d)，BTEX 海气释放通量远大于 NMHCs，其中甲苯和乙烯分别为海水向大气输送量最大的 BTEX 和 NMHCs 组分。从表 1 和表 2 所列数据可以看出，受不同养殖时期海水 VOCs 浓度的影响，海水对大气 VOCs 的贡献存在差异，其中 BTEX 的海−气通量为捕捞期最高、投苗期最低，而 NMHCs 的海−气通量则为成长期最高、捕捞期最低。不同养殖时期扇贝养殖活动对海−气释放 VOCs 的影响也不同，捕捞期、投苗期、成长期养殖区内 BTEX 海−气通量分别比养殖区外低 60%、16%、9%，整个养殖周期养殖区海水中 BTEX 向大气释放量降低 40%；捕捞期、投苗期、成长期养殖区内表层海水对大气 NMHCs 释放的贡献分别比养殖区外高 12%、14%、33%，整个养殖周期养殖区内 NMHCs 海−气通量比养殖区外高 17%。

此外，我们计算了调查海域单位时间内这两类 VOCs 海−气释放对大气 O_3 和 SOA 生成潜势的贡献，以此来评估养殖区 VOCs 释放对区域大气环境的影响。整个养殖周期四十里湾表层海水释放的 BTEX 和 NMHCs 对大气 O_3 生成潜势的贡献分别为 (7.3 ± 6.4) mg/(m^2·d) 和 (0.18 ± 0.17) mg/(m^2·d)；BTEX 和 NMHCs 对大气 SOA 生成潜势的贡献分别为 (85.0 ± 52.5)μg/(m^2·d) 和 (15.2 ± 13.7)× 10^{-3} μg/(m^2·d)，BTEX 对大气 O_3 和 SOA 生成潜势的贡献远大于 NMHCs，表明这两类 VOCs 对大气 O_3 和 SOA 生成潜势的贡献主要来自 BTEX。本文还比较了整个养殖周期养殖区与非养殖区表层海水释放的 VOCs 对大气 O_3 和 SOA 生成潜势的贡献。扇贝养殖区表层海水释放的 VOCs 减少，进而使该区域 VOCs 排放对大气 O_3 和 SOA 生成潜势的贡献量分别削减了 48% 和 42%。不同养殖时期养殖区的 VOCs 海−气释放对 SOA 和 O_3 生成潜势的贡献的削弱存在差异。捕捞期、投苗期养殖区的 VOCs 海−气释放对大气 O_3 生成潜势的贡献分别减少了 66% 和 13%，而生长期的贡献变化不显著；对大气 SOA 生成潜势的贡献分别减少了 60%、16% 和 8%。总而言之，扇贝养殖活动会削弱养殖区海水向大气排放的 VOCs 对大气 O_3 和 SOA 生成潜势的贡献。

3 结 论

(1)扇贝养殖活动显著改变了养殖区水体中 BTEX 的赋存浓度，捕捞期、投苗期和成长期养殖区表层海水 BTEX 浓度相较于非养殖区分别降低 60%、16% 和 9%，整个养殖周期 BTEX 浓度平均降低 40%。扇贝对 BTEX 各组分的富集作用存在差异，正辛醇−水分配系数越高，富集作用越明显，水体中浓度降幅越大。

(2)与 BTEX 不同，扇贝摄食促进了浮游植物 NMHCs 的生产释放，捕捞期、投苗期和成长期养殖区表层水体中 NMHCs 的浓度较非养殖区分别增加了 11%、14% 和 30%，成长期增幅最大，这可能是因为夏季营养物质充足，浮游植物生物量较高，NMHCs 释放通量增加。

(3)扇贝养殖活动明显抑制了 BTEX 的海−

气释放，却促进了 NMHCs 的海−气释放，BTEX 释放通量远大于 NMHCs，导致养殖区 VOCs 释放通量小于非养殖区，整体上削弱了养殖区 VOCs 排放对大气 O_3 和 SOA 生成潜势贡献的 48% 和 42%。

参考文献：

[1] Marczak M, Wolska L, Chrzanowski W, et al. Microanalysis of volatile organic compounds (VOCs) in water samples – methods and instruments[J]. Microchimica Acta, 2006, 155(3): 331-348.

[2] Liakakou E, Vrekoussis M, Bonsang B, et al. Isoprene above the Eastern Mediterranean: seasonal variation and contribution to the oxidation capacity of the atmosphere[J]. Atmospheric Environment, 2007, 41(5): 1002-1010.

[3] Houweling S, Dentener F, Lelieveld J. The impact of non-methane hydrocarbon compounds on tropospheric photochemistry[J]. Journal of Geophysical Research: Atmospheres, 1998, 103(D9): 10673-10696.

[4] Poisson N, Kanakidou M, Crutzen P J. Impact of non-methane hydrocarbons on tropospheric chemistry and the oxidizing power of the global troposphere: 3-dimensional modelling results[J]. Journal of Atmospheric Chemistry, 2000, 36(2): 157-230.

[5] Wu R R, Xie S D. Spatial distribution of secondary organic aerosol formation potential in China derived from speciated anthropogenic volatile organic compound emissions[J]. Environmental Science & Technology, 2018, 52(15): 8146-8156.

[6] Baker B, Bai J H, Johnson C, et al. Wet and dry season ecosystem level fluxes of isoprene and monoterpenes from a southeast Asian secondary forest and rubber tree plantation[J]. Atmospheric Environment, 2005, 39(2): 381-390.

[7] Gantt B, Meskhidze N, Zhang Y, et al. The effect of marine isoprene emissions on secondary organic aerosol and ozone formation in the coastal United States[J]. Atmospheric Environment, 2010, 44(1): 115-121.

[8] Sahu L K, Lal S, Venkataramani S. Seasonality in the latitudinal distributions of NMHCs over Bay of Bengal[J]. Atmospheric Environment, 2011, 45(14): 2356-2366.

[9] 张洪海, 乔　浩, 周立敏, 等. 海洋中单环芳烃 (BTEX) 的来源、分布与迁移及其生态环境效应 [J]. 应用海洋学学报, 2023, 42(3): 529-539.

[10] Kumar A, Singh D, Kumar K, et al. Distribution of VOCs in urban and rural atmospheres of subtropical India: temporal variation, source attribution, ratios, OFP and risk assessment[J]. Science of the Total Environment, 2018, 613/614: 492-501.

[11] Hedges J I. Global biogeochemical cycles: progress and problems[J]. Marine Chemistry, 1992, 39(1/2/3): 67-93.

[12] 焦念志. 研发海洋“负排放”技术支撑国家“碳中和”需求 [J]. 中国科学院院刊, 2021, 36(2): 179-187.

[13] Zhang Y Y, Zhang J H, Liang Y T, et al. Carbon sequestration processes and mechanisms in coastal mariculture environments in China[J]. Science China Earth Sciences, 2017, 60(12): 2097-2107.

[14] 单志欣, 郑振虎, 邢红艳, 等. 四十里湾养殖水域环境监测及分析 [J]. 齐鲁渔业, 2001, 18(4): 37-39.

[15] 张升辉, 孙　婧, 赵　淼, 等. 扇贝养殖季烟台近海 CH_4 和 DMS 的时空分布及影响因素 [J]. 中国海洋大学学报 (自然科学版), 2024, 54(1): 86-94.

[16] 李云飞, 乔　浩, 王　健, 等. 秋季长江口海域海水和大气中 BTEX 的分布及环境效应 [J]. 环境科学学报, 2023, 43(7): 264-272.

[17] Qiao W Z, Wu Y C, Wang P, et al. Distribution characteristics and environmental effects of non-methane hydrocarbons in the East China Sea[J]. Continental Shelf Research, 2023, 261: 105023.

[18] 王祖甜, 徐　锋, 王　雪, 等. 南海西部及珠江口海水和大气单环芳烃 (BTEX) 的分布、来源及环境效应评估 [J]. 渔业科学进展, 2025, 46(2): 27-39.

[19] Li J L, Zhai X, Ma Z, et al. Spatial distributions and sea-to-air fluxes of non-methane hydrocarbons in the atmosphere and seawater of the Western Pacific Ocean[J]. Science of the Total Environment, 2019, 672: 491-501.

[20] 许鸥泳. 逸度模型 (上)[J]. 环境污染与防治, 1987, 9(4): 6-11,46.

[21] 许鸥泳. 逸度模型 (下)[J]. 环境污染与防治, 1987, 9(5): 7-15.

[22] Sander R. Compilation of Henry's law constants (version 5.0.0) for water as solvent[J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2023, 23(19): 10901-12440.

[23] Liss P S, Slater P G. Flux of gases across the air-sea interface[J]. Nature, 1974, 247(5438): 181-184.

[24] Wanninkhof R. Relationship between wind speed and gas exchange over the ocean revisited[J]. Limnology and Oceanography: Methods, 2014, 12(6): 351-362.

[25] Wanninkhof R. Relationship between wind speed and gas exchange over the ocean[J]. Journal of Geophysical Research: Oceans, 1992, 97(C5): 7373-7382.

[26] Wilke C R, Chang P. Correlation of diffusion coefficients in dilute solutions[J]. AIChE Journal, 1955, 1(2): 264-270.

[27] Carter W P L. Development of ozone reactivity scales for volatile organic compounds[J]. Air & Waste, 1994, 44(7): 881-899.

[28] Carter W P L. Development of the SAPRC-07 chemical mechanism[J]. Atmospheric Environment, 2010, 44(40): 5324-5335.

[29] Derwent R G, Jenkin M E, Utembe S R, et al. Secondary organic aerosol formation from a large number of reactive man-made organic compounds[J]. Science of the Total Environment, 2010, 408(16): 3374-3381.

[30] Grosjean D, Seinfeld J H. Parameterization of the formation potential of secondary organic aerosols[J]. Atmospheric Environment (1967), 1989, 23(8): 1733-1747.
[31] 杨 雪, 李广雪, 丁 咚, 等. 山东半岛沿岸流强度与悬浮体时空变化特征 [J]. 海洋地质前沿, 2023, 39(1): 49-58.
[32] 烟台市统计局, 国家统计局烟台调查队. 烟台统计年鉴2021[M]. 烟台: 烟台市统计局, 2021.
[33] 马兆虎, 王 磊, 王东亮, 等. 烟台市辛安河口邻近海域水质评价及分析 [J]. 鲁东大学学报 (自然科学版), 2012, 28(4): 364-369.
[34] 邢红艳, 孙 珊, 马元庆, 等. 四十里湾海域营养盐年际变化及影响因素研究 [J]. 海洋通报, 2013, 32(1): 53-57.
[35] Nelson D M, Brzezinski M A. Kinetics of silicic acid uptake by natural diatom assemblages in two gulf stream warm-core rings[J]. Marine Ecology Progress Series, 1990, 62: 283-292.
[36] Qiao H, Wang J, Qiao W Z, et al. Occurrence, migration and environmental effects of neglected BTEX in the coastal multiple environments[J]. Journal of Hazardous Materials, 2025, 494: 138555.
[37] Bianchi A P, Varney M S. Volatile organic compounds in the surface waters of a British estuary. Part 1. Occurrence, distribution and variation[J]. Water Research, 1998, 32(2): 352-370.
[38] 黄 渤, 王敏玲, 陈 倩, 等. 烟台市船舶排放特征及对空气质量的影响 [J]. 中山大学学报 (自然科学版), 2020, 59(4): 98-108.
[39] Huybrechts T, Dewulf J, Van Langenhove H. Priority volatile organic compounds in surface waters of the southern North Sea[J]. Environmental Pollution, 2005, 133(2): 255-264.
[40] 陈仁丽, 吴晓青, 刘柏静, 等. 基于 AIS 的渤海及其邻近海域捕捞活动聚集区时空特征分析 [J]. 海洋渔业, 2022, 44(6): 780-789.
[41] 晁铎源, 宋立玲, 王红光, 等. 基于气相色谱三重四极杆质谱法分析 5 种苯系物在贻贝体内的分布、蓄积和消除规律 [J]. 分析测试技术与仪器, 2023, 29(1): 68-75.
[42] 于召强, 徐英江, 田秀慧, 等. 四十里湾海洋贝类对氨基脲的生物富集特性 [J]. 海洋环境科学, 2013, 32(1): 39-42.
[43] 张福绥, 马江虎, 何义朝, 等. 胶州湾海湾扇贝肥满度的研究 [J]. 海洋与湖沼, 1991, 22(2): 97-103.
[44] 魏海峰, 田山川, 赵肖依, 等. 海参 (*Apostichopus japonicus*) 对三种多环芳烃的富集动力学研究 [J]. 海洋环境科学, 2019, 38(5): 663-668.
[45] U. S. EPA. Estimation Programs Interface Suite™ for Microsoft® Windows, v 4.11[R]. Washington: United States Environmental Protection Agency, 2012.
[46] World Health Organization. Guidelines for drinking-water quality third edition incorporating the first and second addenda[R]. Geneva: World Health Organization, 2008.
[47] 赵其然, 李建龙, 吴英璀, 等. 秋季黄渤海 C_2 ~ C_5 非甲烷烃海–气通量与大气反应活性 [J]. 中国环境科学, 2019, 39(5): 1838-1846.
[48] Li J L, Zhai X, Wu Y C, et al. Emissions and potential controls of light alkenes from the marginal seas of China[J]. Science of the Total Environment, 2021, 758: 143655.
[49] Mckay W A, Turner M F, Jones B M R, et al. Emissions of hydrocarbons from marine phytoplankton: some results from controlled laboratory experiments[J]. Atmospheric Environment, 1996, 30(14): 2583-2593.
[50] 张文静, 董志军, 孙西艳, 等. 2018 年烟台四十里湾及其邻近海域网采浮游植物群落结构的时空变化 [J]. 海洋与湖沼, 2020, 51(5): 1151-1161.
[51] Kameyama S, Tsunogai U, Nakagawa F, et al. Enrichment of alkanes within a phytoplankton bloom during an in situ iron enrichment experiment in the western subarctic Pacific[J]. Marine Chemistry, 2009, 115(1/2): 92-101.
[52] Han D Y, Chen Y, Zhang C L, et al. Evaluating impacts of intensive shellfish aquaculture on a semi-closed marine ecosystem[J]. Ecological Modelling, 2017, 359: 193-200.
[53] 周 毅, 杨红生, 何义朝, 等. 四十里湾几种双壳贝类及污损动物的氮、磷排泄及其生态效应 [J]. 海洋与湖沼, 2002, 33(4): 424-431.
[54] 柳振飞, 吴英璀, 乔 浩, 等. 东海大气中 C_2 ~ C_8 非甲烷烃的来源与环境效应 [J]. 中国环境科学, 2023, 43(7): 3281-3289.
[55] Zhou L M, Li J L, Su H J, et al. Non-methane hydrocarbons in the continental seas of China: spatiotemporal variability, controlling factors, and environmental effects[J]. Marine Environmental Research, 2025, 207: 107059.

（本文编辑：曲丽梅）