

李进国, 乔浩, 徐锋, 等. 秋季东海海水和大气中 BTEX 分布及生态环境效应 [J]. 中国环境科学, 2025,45(6):3225-3234.

Li J G, Qiao H, Xu F, et al. Distribution and ecological environmental effects of BTEX in seawater and atmosphere of the East China Sea during autumn [J]. China Environmental Science, 2025,45(6):3225-3234.

秋季东海海水和大气中 BTEX 分布及生态环境效应

李进国^{1,2}, 乔浩², 徐锋², 王健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: 研究了 2020 年 10 月中国东海海域海水和大气中苯、甲苯、乙苯和二甲苯(BTEX)的浓度分布特征, 评估了其海-气交换通量, 并分析了其生态风险及环境效应. 结果表明, 研究海域表层和底层海水中苯、甲苯、乙苯、间/对二甲苯和邻二甲苯的平均浓度分别为(136.8±76.8), (321.3±279.0), (530.3±530.0), (336.2±453.6)和(493.7±814.7) pmol/L, 以及(122.3±84.2), (217.1±162.4), (423.8±399.0), (236.8±215.1)和(344.3±288.5) pmol/L, 整体呈现出近岸和调查海域东部高的分布特征, 其中近岸高表明受陆源输入影响显著, 调查海域东部高值可能与石油开采活动有关. 大气中苯、甲苯、乙苯、间/对二甲苯和邻二甲苯的平均浓度分别为(110.5±45.3), (410.1±384.4), (139.5±108.8), (128.3±123.9)和(108.9±97.6)×10⁻¹², 后向轨迹显示其受陆源输入的显著影响. 东海海域苯、甲苯、乙苯、间/对二甲苯和邻二甲苯的海-气通量平均值分别为(25.6±13.1), (73.1±78.2), (179.9±194.5), (146.3±185.4)和(216.3±358.7) g/(km²·d), 表明调查海域是大气中 BTEX 的重要来源. 生态风险方面, 海水中 BTEX 浓度远低于海洋生物的急性毒性半数效应浓度(EC50)和半数致死浓度(LC50), 表明 BTEX 对部分海洋生物的直接危害较低; 大气中, 通过计算致癌风险值(R)、非致癌风险危害商(HQ)和非致癌风险指数(HI)均远低于参考值, 表现出 BTEX 对人体健康的直接威胁较低. 通过 O₃ 和 SOA 生成潜势的分析发现, 甲苯和二甲苯是大气中 BTEX 的关键活性成分, 对环境效应的影响最为显著.

关键词: 单环苯系物; 分布; 海-气通量; 生态风险; 环境效应; 东海; 秋季

中图分类号: X55 文献标识码: A 文章编号: 1000-6923(2025)06-3225-10

Distribution and ecological environmental effects of BTEX in seawater and atmosphere of the East China Sea during autumn.

LI Jin-guo^{1,2}, QIAO Hao², XU Feng², WANG Jian², WU Jing-wei², ZHOU Li-min^{2*}, ZHANG Hong-hai^{1,2} (1.Key Laboratory of Marine Chemistry Theory and Technology, Ministry of Education, Frontiers Science Center for Deep Ocean Multispheres and Earth System, Ocean University of China, Qingdao 266100, China; 2.College of Chemistry and Chemical Engineering, Ocean University of China, Qingdao 266100, China). *China Environmental Science*, 2025,45(6): 3225~3234

Abstract: The distribution characteristics of benzene, toluene, ethylbenzene and xylene (BTEX) concentrations in seawater and the atmosphere in the East China Sea in October 2020 were investigated, the sea-air exchange fluxes were evaluated, and the ecological risks and environmental effects were analyzed. The results showed the average concentrations of benzene, toluene, ethylbenzene, m/p-xylene and o-xylene were (136.8±76.8), (321.3±279.0), (530.3±530.0), (336.2±453.6) and (493.7±814.7) pmol/L in the surface seawater, respectively, and were (122.3±84.2), (217.1±162.4), (423.8±399.0), (236.8±215.1) and (344.3±288.5) pmol/L in the bottom seawater. The high values were found in the nearshore and the eastern part of the investigated sea area, of which the high values in the nearshore indicated they were influenced by land-based inputs, and the high values in the eastern part might be related to the petroleum extraction activities. The average atmospheric concentrations of benzene, toluene, ethylbenzene, m-/p-xylene and o-xylene were (110.5±45.3), (410.1±384.4), (139.5±108.8), (128.3±123.9) and (108.9±97.6) ×10⁻¹², and the backward trajectories showed they were affected by the input from land-based sources. The mean sea-air fluxes of benzene, toluene, ethylbenzene, m-/p-xylene and o-xylene were (25.6±13.1), (73.1±78.2), (179.9±194.5), (146.3±185.4), and (216.3±358.7) g/(km²·d), indicating that the investigated sea area is an important source of atmospheric. In terms of ecological risk, the concentrations of BTEX in seawater were far below the acute toxicity median effect concentration (EC50) and the half-lethal concentration (LC50) for marine organisms, indicating that BTEX posed relatively low direct harm to segmental marine life. In the atmosphere, the calculated carcinogenicity risk value (R), the non-carcinogenicity risk hazard quotient (HQ), and the non-carcinogenicity risk index (HI) were much lower than the reference values, indicating that the direct threat of atmospheric BTEX to human health was low. The analysis of O₃ and SOA generation potentials revealed that toluene and xylene were the key active components of BTEX and had the most significant impact on environmental effects.

Key words: BTEX; distribution; sea-air flux; ecological risk; environmental effect; East China Sea; autumn

收稿日期: 2024-11-06

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(41876082,42276042);中央高校基本科研业务费项目(202513018);崂山实验室科技创新项目(LSKJ202201701)

* 责任作者, 高级实验师, zlm@ouc.edu.cn

以苯、甲苯、乙苯和二甲苯(BTEX)为代表的单环芳烃类挥发性有机化合物(VOCs)是大气中重要组分^[1],其主要的来源包括石油开采与加工、燃烧过程和工业生产^[2-3].石油开采和加工过程中的采出水和废气等会向环境中释放BTEX^[4];燃烧过程是指汽油、柴油、煤炭和植物等燃烧产生BTEX^[5];工业排放则指化工生产中排放BTEX^[6].BTEX具有生物毒性,能够致癌或致突变,特别是对人类的皮肤、肺部和膀胱等器官产生健康危害^[7-8].此外,BTEX在大气中化学反应活性较强,与氮氧化物发生光化学反应生产臭氧(O₃),在高氧化性条件下还能形成二次有机气溶胶(SOA)^[9].

目前,关于BTEX在水体环境中的研究主要集中于河流、湖泊和地下水等^[10],而大气中的研究则主要集中于陆地区域^[11].关于海洋尤其是中国近海区域BTEX的研究较为有限.东海是中国的重要陆架海域,受长江、钱塘江、闽江等径流输入工业废水和生活污水的影响,BTEX污染物常常汇入东海^[12].此外,东海海域船舶活动频繁^[13],船舶尾气排放及燃油泄漏会对海洋环境造成威胁.东海丰富的油气资源及其开采活动也可能对水体环境带来一定的负面影响^[14].因此,陆源输入、船舶活动以及石油开采等因素都可能对东海区域BTEX的浓度、分布特征及生态和环境效应产生影响.为此,本研究通过现场调查,探究东海海域海水和大气中BTEX的分布特征及其影响因素,评估BTEX的

海-气交换通量、生态风险及环境效应,旨在为中国近海VOCs的监测与陆海统筹协调管理提供科学依据.

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

主要仪器包括:Seabird 911plus 直读式温盐深仪(Sea-Bird Scientific,美国),气相色谱仪-质谱联用(GC-7890A 配有MSD-5975C型质谱仪,Agilent Technologies,美国),DB-624 毛细管色谱柱(60m×0.25mm×1.4μm,Agilent Technologies,美国),8900D 三级低温预浓缩系统(Nutech,美国),2101DS 采样罐清洗系统(Nutech,美国),2202A 动态稀释仪(Nutech,美国),3.0L 不锈钢苏玛罐(Restek,美国),4552 水/土壤自动进样器(OI Analytical,美国),stratum purge & trap 吹扫捕集装置(Teledyne Tekmar,美国),Trap 捕集阱(#9,Agilent Technologies,美国),100mL 气密性注射器(上海安谱实验科技股份有限公司,中国),TD10-AU 荧光计(Turner Designs,美国).

试剂包括:臭氧预成混合气体/PAMS(57组分)(Linde Electronics and Specialty Gases,德国),苯系物液标(北京海岸鸿蒙标准物质技术有限责任公司,中国),液氮、高纯N₂和高纯He(青岛豪森新能源有限公司,中国),丙酮(国药,中国).

1.2 样品采集

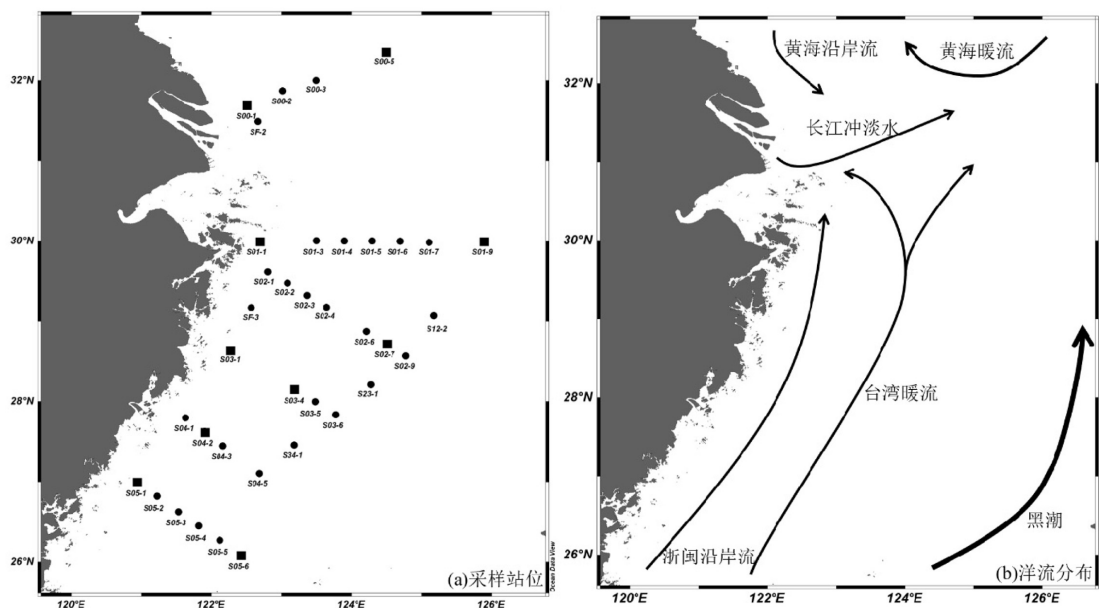


图1 2020年10月东海海域采样站位及洋流分布

Fig.1 Sampling stations and ocean current distribution in the East China Sea in October 2020

改自文献[15]

于 2020 年 10 月 13 日~27 日搭载向阳红 18 号科学调查船对东海海域进行了现场调查. 采样站位及调查海域范围如图 1 所示. 本研究的调查范围为 120°~126°E、26°~33°N, 共设有 36 个站位和 7 个断面. 每个站位均采集表层和底层海水样品, 并且在 10 个站位同时采集了大气样品.

海水样品由 12L Niskin Rosette 采水器采集, 采集表层和底层水样. 表层取样深度约为 3m, 底层取样深度为站位底部上方约 2m. 采集时, 将海水样品注入 125mL 棕色钳口瓶, 先用样品润洗瓶子 2 次, 然后将采水器连接的硅胶管插入瓶底, 缓慢注入海水, 避免产生气泡和涡流. 当海水溢出至瓶体积的一半时, 缓慢移出硅胶管, 并滴加 0.3mL 1:1 体积比的盐酸溶液抑制微生物活动. 随后, 用四氟乙烯衬垫的铝盖压盖密封, 并在 4℃ 下保存.

大气样品使用 3.0L 惰性不锈钢苏玛罐采集. 苏玛罐用高纯 N₂ 清洗 3 次并抽真空密封. 船舶到达站位前减速时进行采样, 确保迎风采集以避免人体和船体排放对样品的污染. 采集的样品在返回陆地实验室后, 在 1 个月内完成测定. 现场海洋环境参数通过直读式温盐深仪(CTD)同步获取.

1.3 海水与大气样品中 BTEX 的测定

海水样品中 BTEX 测定: 25mL 海水样品用气密性注射器注入 40mL 棕色采样瓶, 拧紧四氟乙烯衬垫的塑料盖密封. 样品在自动进样器中 60℃ 预热 2min, 并用高纯 N₂(流速 40mL/min) 将样品中的 BTEX 吹扫至捕集阱, 吹扫时间为 11min. 之后, 将#9 捕集阱加热至 250℃ 解吸, 保持 2min, 用高纯 He 作为载气将 BTEX 转移至气相色谱-质谱联用仪分析. 该方法的检测限为 1.5~5.6ng/L, 精密度为 3.3%~5.0%.

大气样品中 BTEX 测定: 将苏玛罐与预浓缩仪连接, 捕集流速为 60mL/min. 利用微型泵精确抽取 200mL 气体样品转移至 -120℃ 的一级冷阱中, 除去水蒸气. 随后, 一级冷阱加热至 10℃ 并保持 2min, 将样品转移至初始温度为 -40℃ 的二级冷阱(Tenax 冷阱)进行二次预浓缩, 除去 CO₂ 和 N₂ 等干扰气体. 二级冷阱升温至 160℃, 保持 3min 以完全解析吸附气体, 并将其转移至 -175℃ 的三级冷阱(无填充冷阱). 最终, 三级冷阱升温至 220℃, 解吸时间 2min, 使用高纯 He 作为载气将样品转移至气相色谱-质谱联用仪测定. 该方法的检出限为 (0.02~0.04)×10⁻⁹, 精密度优

于 10%.

1.4 海-气通量的计算

BTEX 的海-气通量通过逸度模型推导计算^[16-17], 计算公式见式(1)~(5).

$$F = \frac{24 \times 10^6 \times D_{21} \times (f_2 - f_1) \times M_i}{A} \quad (1)$$

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

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

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

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

式中: F 为海-气通量, g/(km²·d); D_{21} 为大气和海水两相之间的扩散迁移速率, 10⁵mol/(h·Pa); f_1 和 f_2 分别为大气和海水的逸度, 10⁵Pa; M_i 为物质 i 的摩尔质量, g/mol; A 为单位传输面积, m²; K 为质量传输系数, 对于 BTEX, 假定大气的 K_{12} 为 10m/h, 海水的 K_{21} 为 0.1m/h; Z_1 、 Z_2 分别为大气和海水的逸度容量; C 为物质浓度, mol/m³; f 为物质逸度, 10⁵Pa; Z 为逸度容量, 10⁵mol/(m³·Pa); R 为摩尔气体常数, 取值为 8.314Pa·m³/(mol·K); T 为气温, K; H 为亨利常数, 10⁵Pa·m³/mol. 本研究中 BTEX 采用 Dewulf 等^[18]报道的 H 和 T 的线性回归方程进行计算.

1.5 HYSPLIT 模型

HYSPLIT 模型是一种用于计算和分析大气污染物输送、扩散轨迹的模型. 采用 HYSPLIT 模型 (https://ready.arl.noaa.gov/HYSPLIT_traj.php) 对每个大气采样站不同高度的气团进行了 48h 的后向轨迹模拟, 以追踪海洋上方气团的来源. 模拟高度选择 50, 500 和 1000m 分别代表大气边界层近地层、中层和上层^[19], 能够较为全面地反映气团在大气边界层的输送过程.

1.6 生态和健康风险评价

生态风险评价方法包括潜在生态风险指数法、风险商值法和毒性当量因子法等. 其中, 依托急性毒性实验, 借助 EC50 或 LC50 等可对生物毒性进行表征, EC50 能引起 50% 受试生物某种效应变化的浓度; LC50 是在一定暴露时间内, 能使半数实验个体死亡的物质浓度^[20]. 例如, 对于鱼类急性毒性分级标准是测定 96h 的 LC50(mg/L) 来进行评估: LC50 < 1, 为极

高毒; $1 < LC50 < 10$, 为高毒; $10 < LC50 < 100$ 为中毒; $LC50 > 100$, 为低毒. 而 BTEX 基本属于中毒性, 且毒性大小各异^[19].

采用美国环境保护署(US EPA)提出的方法, 对环境空气中 BTEX 暴露引起人体健康风险进行评价, 并通过计算慢性每天摄入量、致癌风险和非致癌风险(危害商值和危害指数), 评估大气环境中 BTEX 的健康威胁, 其计算公式见式(6)~(9)^[21].

$$CDI = \frac{CA \times IR \times ED \times EF \times L}{BW \times ATL \times NY} \quad (6)$$

$$R = CDI \times SF \quad (7)$$

$$HQ = \frac{CDI}{RfD} \quad (8)$$

$$HI = \sum HQ_i = \sum \frac{CDI}{RfD} \quad (9)$$

式中: CDI 为慢性每天摄入量, $mg/(kg \cdot d)$; CA 为污染物浓度, mg/m^3 ; IR 为吸收率, 推荐值为 $1.02 m^3/h$; ED 为持续暴露时间, 推荐值为 $1h/d$; EF 为暴露频率, 推荐值为 $365d/a$; L 为暴露时间, 推荐值为 $35a$; BW 为体重, 男性和女性的推荐值为 $70, 60kg$; ATL 为平均寿命, 男性和女性的推荐值为 72 和 $79a$; NY 为一年天数, 推荐值为 $365d/a$; R 为致癌风险; SF 为当认为暴露和致癌效应之间为线性关系时的斜率系数, 苯、甲苯、乙苯、间对二甲苯和邻二甲苯的 SF 为 2.89×10^{-2} , 4.4×10^{-2} , 1.4×10^{-2} , 1.5×10^{-2} , $1.3 \times 10^{-2} mg/(kg \cdot d)$ ^[22]; HQ 为非致癌风险危害商值; RfD 为参考剂量, 苯、甲苯、乙苯和二甲苯的 RfD 分别为 8.57×10^{-3} , 1.43×10^{-1} , 2.86×10^{-1} 和 $2.80 \times 10^{-2} mg/(kg \cdot d)$; HI 为非致癌风险危害指数^[23].

1.7 环境效应评价

VOCs 参与光化学反应时, 会增加对流层 O_3 形成的可能性, O_3 生成潜势(OPF)的值取决于 BTEX 的浓度及其最大增量反应活性(MIR). 因此本研究采用 MIR 法来计算 BTEX 的 OPF^[23], 计算公式见式(10).

$$OPF_i = (VOCs)_i \times MIR_i \quad (10)$$

式中: OPF_i 为臭氧生成潜势, $\mu g/m^3$; (VOCs)_i 为物质浓度, $\mu g/m^3$; MIR_i 为物质最大增量反应活性系数, g/g , 苯、甲苯、乙苯、间/对二甲苯和邻二甲苯的 MIR 系数分别为 $0.79, 4.02, 3.11, 6.99, 3.11 g/g$ ^[24].

SOA 用来评估 VOCs 组分的 SOA 生成能力, 采用 FAC 系数法来计算 BTEX 的 SOA^[25](式 11).

$$SOA_i = [(VOCs)_i \times FAC] / (1FVOCs_r) \quad (11)$$

式中: SOA_i 为生成潜势, $\mu g/m^3$; (VOCs)_i 为被氧化后的 VOCs 组分浓度, $\mu g/m^3$; FAC 为 SOA 生成系数, 苯、甲苯、乙苯、间/对二甲苯和邻二甲苯分别为 2% 、 5.4% 、 5.4% 、 4.7% 和 5% ^[26]; FVOCs_r 为物质参与反应的分率, 苯、甲苯、乙苯、间/对二甲苯和邻二甲苯分别为 10% 、 12% 、 15% 、 34% 和 26% ^[26].

2 结果与讨论

2.1 秋季东海海水中 BTEX 的分布特征

秋季东海表层和底层海水中苯、甲苯、乙苯、间/对二甲苯和邻二甲苯浓度范围分别为 $50.1 \sim 244.2, 64.4 \sim 1231.4, 119.7 \sim 2695.0, 12.3 \sim 2455.5, 71.9 \sim 5029.7 pmol/L$ 及 $3.6 \sim 290.2, 64.1 \sim 875.8, 65.8 \sim 187.2, 0 \sim 815.3$ 和 $23.7 \sim 817.4 pmol/L$, 浓度平均值分别为 $(136.8 \pm 76.8), (321.3 \pm 279.0), (530.3 \pm 530.0), (336.2 \pm 453.6), (493.7 \pm 814.7) pmol/L$, 及 $(122.3 \pm 84.2), (217.1 \pm 162.4), (423.8 \pm 399.0), (236.8 \pm 215.1), (344.3 \pm 288.5) pmol/L$. 表层海水中 BTEX 的平均浓度高于底层海水, 可能因为底层沉积物对海水中 BTEX 进行吸附及较低溶解氧条件下 BTEX 发生缺氧降解所致. BTEX 的正辛醇-水分配系数 $\log K_{ow}$ 的范围为 $2.13 \sim 3.20$, 且沉积物-水分配系数 $\log K_{oc}$ 的范围为 $1.60 \sim 2.05$, 表明 BTEX 对于分配到生物的脂质组织和吸附到沉积有机物上均具有同等亲和力^[27]; 研究表明 BTEX 在缺氧的情况下降解充分^[28-30], 然而, 底层溶解氧与 BTEX 未有相关性, 可能是因为溶解氧水平和底层沉积物的吸附共同影响 BTEX 浓度, 而沉积物吸附可能占主要作用. 如图 2 所示, 较高的 BTEX 浓度在近岸和调查海域东部都有出现. 近岸海域较高的 BTEX 浓度可能是受陆源输入的影响. 近岸海域浓度较高的区域主要位于石油工业发达的舟山群岛区域附近, 其排放的工业废水可能导致近岸 BTEX 浓度升高^[12]. 此外, 长江三角洲及浙江沿岸频繁的海洋船舶运输和发达的渔业活动可能进一步导致近岸 BTEX 浓度升高^[31-32], 因为船舶尾气排放、漏油和船体掉漆等因素可能向海水中释放 BTEX^[33]. 而调查海域东部的高浓度可能与该区域的石油开采活动有关. 该区域位于西湖凹陷附近(位于东海盆地的中部), 西湖凹陷是东海油气资源最丰富的区域, 石油开采活动频繁^[14], 因此可能存在 BTEX 潜在排放. 其中, 石油开采活动对于海水中

BTEX 的污染在表层海水中体现明显,是因为海洋石油开采设备的主体在海上,加上石油运输船频繁

活动,石油泄露可能性较高,可能导致表层海水中 BTEX 的浓度高^[34].

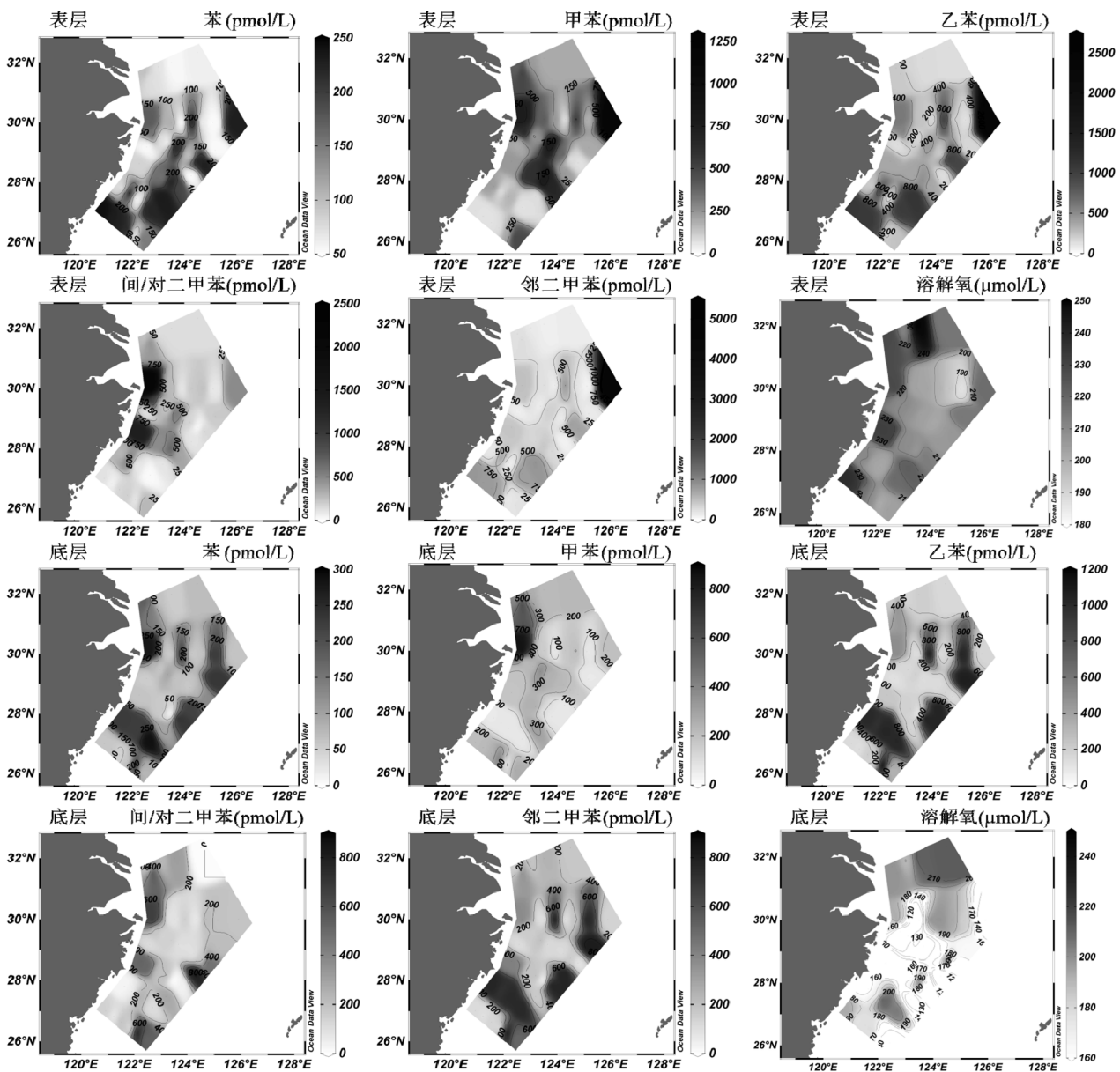


图 2 秋季东海表层和底层海水中 BTEX 和溶解氧分布

Fig.2 Horizontal distributions of BTEX and dissolved oxygen in the surface and bottom seawaters of the East China Sea in autumn

2.2 秋季东海大气中 BTEX 的分布特征

秋季东海大气中苯、甲苯、乙苯、间/对二甲苯和邻二甲苯的浓度范围分别为 64.2~210.8, 12.3~1180.8, 23.7~339.3, 8.8~352.9, $8.4\sim 276.6\times 10^{-12}$, 平均值分别为 (110.5 ± 45.3) , (410.1 ± 384.4) , (139.5 ± 108.8) , (128.3 ± 123.9) , $(108.9\pm 97.6)\times 10^{-12}$. 其中, 甲苯是大气中浓度最高的组分, 可能与机动车尾气、工业过程和溶剂使用等人为活动中甲苯排放量较高有关^[35].

如图 3 所示, BTEX 没有明显的分布规律, 甲苯、乙苯、间/对二甲苯和邻二甲苯的分布相似, 而苯在每个站位浓度相近, 这可能是因为苯在大气中化学活性低, 存在时间较长($\sim 9.4d$), 在大气中混合均匀^[36]. 因间/对二甲苯与乙苯浓度的比值(X/E)可用作指定地点气团光化学年龄的指标, 可用于探究影响大气中 BTEX 分布的因素. 其中, 若 $X/E < 3$, 则表明大气气团为老化气团, 来自于远距离输送; 若 $X/E > 3$, 则表明大气气团为新鲜气团, 多为本地来源^[37].

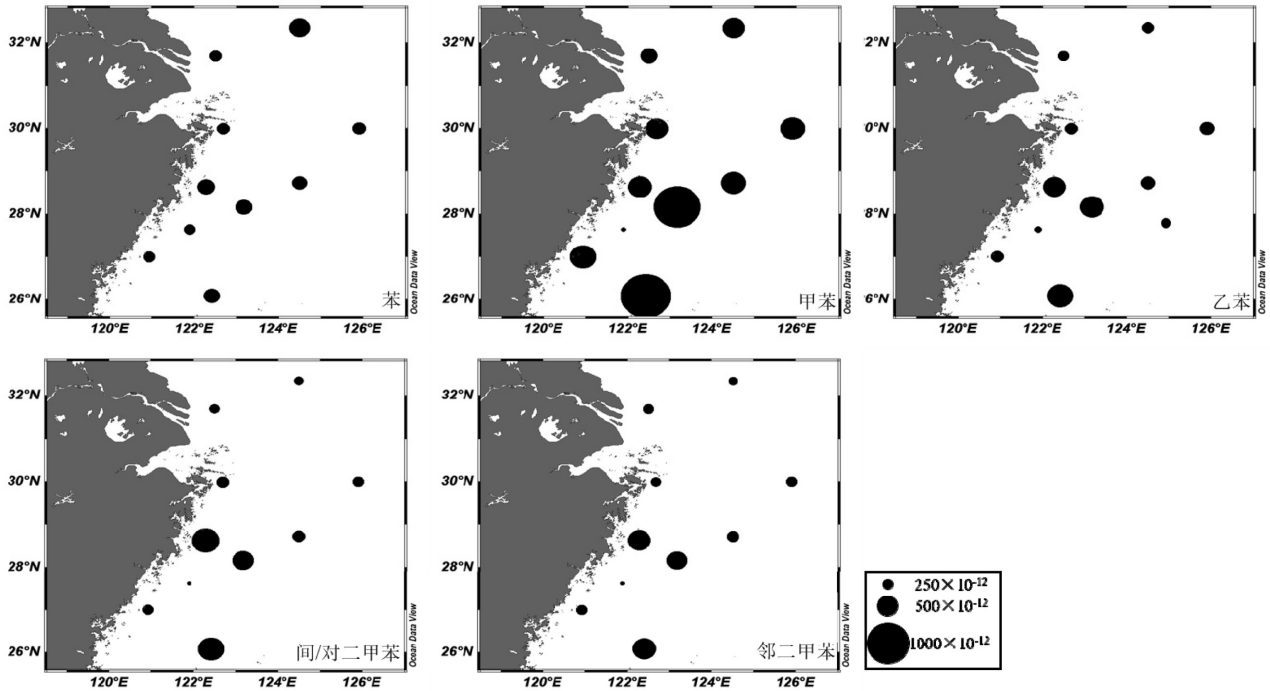


图 3 秋季东海大气中 BTEX 浓度分布

Fig.3 Horizontal distributions of BTEX in the atmosphere over the East China Sea in autumn

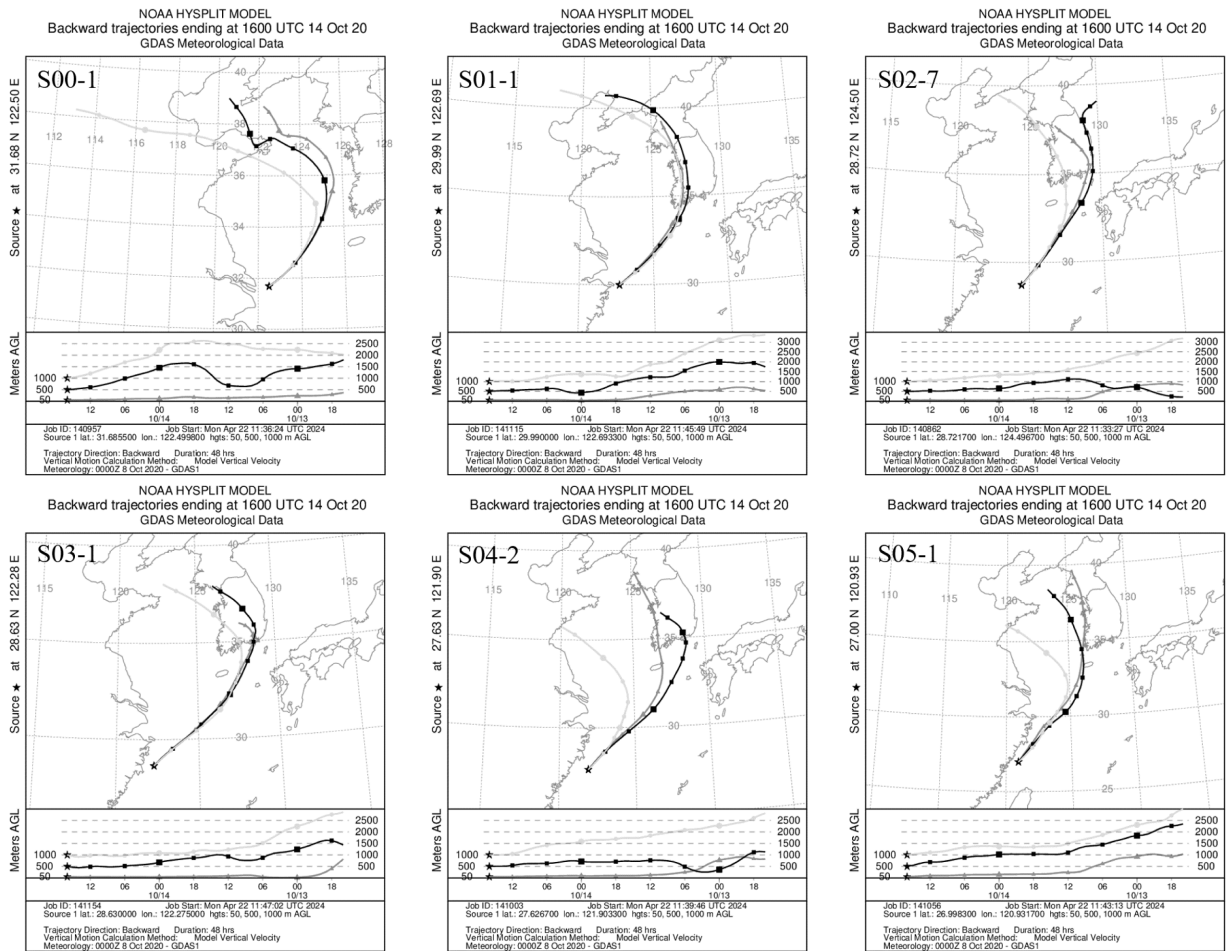


图 4 基于 NOAA HYSPLIT 模型计算得到不同站点 48h 的气团后向轨迹

Fig.4 Backward trajectories of air masses at different stations for 48h calculated based on NOAA HYSPLIT model

本研究中所有大气样品的 X/E 范围为 0.24~1.92,说明其大部分气团是远距离输送的老化气团.结合大气气团的 48h 后向轨迹(图 4)分析发现,东海海域大气 BTEX 主要受到山东半岛和朝鲜半岛区域陆源输入的影响.苯与甲苯的比值(B/T)可进而用于判断来源类别,若 $B/T < 0.5$,则为有机溶剂挥发;若 $B/T = 0.5$,则为交通源;若 $B/T > 0.5$,则为煤燃烧^[38-39].本研究中仅有 S00-5 和 S04-2 站位的大气样品 B/T 为 0.9 和 5.2,表明来源于煤燃烧;其余站位大气样品 B/T 均小于 0.5,表明 BTEX 主要来源于有机溶剂挥发.大气中 BTEX 的来源除了人为活动排放外,海水中 BTEX 可能为大气中 BTEX 的来源,通过海-气通量计算结果,苯、甲苯、乙苯、间/对二甲苯和邻二甲苯的海-气通量均为正值,说明海水中 BTEX 亦为上方大气中 BTEX 的来源,但海-气通量的分布和大气浓度的分布并不吻合,尽管海洋通过扩散作用向大气排放,但是研究海域上空大气 BTEX 主要还是受陆源气团的影响.

2.3 秋季东海 BTEX 的海-气通量

秋季东海苯、甲苯、乙苯、间/对二甲苯和邻二甲苯的海-气通量范围分别为 3.4~41.1,2.8~251.5,31.1~662.9,0~601.0,20.8~1221.4g/(km²·d),平均值分别为 (25.6±13.1),(73.1±78.2),(179.9±194.5), (146.3±185.4),(216.3±358.7)g/(km²·d),均为正值,表明海水是大气中 BTEX 的释放源.BTEX 的海-气通量高值主要出现在 BTEX 浓度高值的 S01-9、S02-7、S04-2 和 S05-1 站位,此外,S01-9、S02-7、S04-2 和 S05-1 站位为海水温度较高值(23.7,25.7, 24.4 和 22.2℃),但在温度高值 S05-6(26.1℃)站位其海-气通量却为低值;同样,海-气通量高值未出现在风速高值站位(S05-1 站位,风速达到 6.8m/s),此外,本文发现海-气通量和海水温度与风速没有相关性,表明海水温度和风速等对海-气通量影响小,BTEX 的海-气通量主要是受其浓度大小影响.此外,发现秋季东海海域海-气通量高于其他海域,如东海 BTEX 的海-气交换通量高于英国北海(0.8~9.5g/(km²·d))和荷兰 Scheldt 河口(11.6~38.7g/(km²·d))^[40-41],这可能主要是因为调查期间东海海水中 BTEX 浓度高于北海与 Scheldt 河口等海域.

2.4 BTEX 的生态风险评估

根据计算的安全系数大小^[42],可将生物毒性风

险分为四级:极高风险性(安全系数<0.05)、高风险性(0.05<安全系数<0.5)、中等风险性(0.5<安全系数<5)和低风险性(安全系数>5),安全系数为 BTEX 的 LC50 浓度/水体中 BTEX 实测浓度.结合本研究测定的 BTEX 浓度,发现东海海域海水中苯、甲苯、乙苯、间/对二甲苯和邻二甲苯的安全系数远大于 5,如表 1 所示,表明其对部分海洋生物急性毒性极小.但有研究表明 BTEX 亦能在海洋生物体中持续富集且可沿着食物链和食物网威胁到海洋生物乃至人类的健康,因此这些化合物的生物毒性依然不容忽视^[43].此外,世界卫生组织规定水体中苯、甲苯、乙苯和二甲苯的可接受浓度分别为 10,700,300 和 500μg/L^[22].通过换算,秋季东海海水的苯、甲苯、乙苯、间/对二甲苯和邻二甲苯的最大浓度(60.2,181,199,171 和 161ng/L)均远低于可接受浓度,若后续进行海水淡化、海水灌溉和海水冷却等人类活动^[44],现存 BTEX 不足以直接危害人体健康.

表 1 BTEX 对部分生物的安全系数 LC50(pmol/L)

Table 1 Results of BTEX safety coefficients for selected organisms LC50(pmol/L)

种类	时间(h)	甲苯	乙苯	间二甲苯	参考文献
中华新米虾	48	7.3×10^5	2.9×10^5	5.2×10^5	[45]
	96	5.4×10^5	1.8×10^5	2.3×10^5	
裸盖鱼	96	5.4×10^4			[46]
斑马鱼	96	1.3×10^7	2.4×10^6	2.6×10^7	[47]

注:苯、对二甲苯、邻二甲苯数据文献未给出.

如表 2 所示,大气中苯、甲苯、乙苯、间/对二甲苯和邻二甲苯的 R 分别为 7.85×10^{-8} , 52.36×10^{-8} , 6.53×10^{-8} , 6.43×10^{-8} 和 4.73×10^{-8} ;苯、甲苯、乙苯和二甲苯的 HQ 分别为 3.17×10^{-4} , 8.32×10^{-6} , 1.63×10^{-5} 和 1.42×10^{-4} ;BTEX 的 HI 为 4.83×10^{-4} .US EPA 规定限制的成年人可接受的长期致癌风险水平 R 为 1.0×10^{-6} ;当 R 达到或超过参考值时,就需要采取必要的保护行动^[21].BTEX 的致癌风险水平 R 比可接受的长期致癌风险水平低 1~2 个数量级,表明东海上方大气中 BTEX 的含量较低,因与 BTEX 直接接触暴露而引起的潜在致癌风险不高.此外,如果 HQ 和 HI 小于 1,则认为接触的有关化学物质不太可能对健康造成不利影响;如果 HQ 和 HI 大于 1,则认为其对人体健康产生不利影响的可能性很高,可能需要采取限制行动或补救措施^[20].大气苯、甲苯、乙苯和

二甲苯的 HQ 与 BTEX 的 HI 远小于 1,说明其非致癌效应影响较小.致癌风险值、非致癌风险危害商和非致癌风险指数均远低于参考值,因此大气中的 BTEX 对航运、渔业、科研、军事和能源产业等海上人员的身体健康直接威胁较低.

表 2 秋季东海大气中 BTEX 的健康风险评估结果

Table 2 Results of the health risk assessment of atmospheric BTEX over the East China Sea in autumn

物质	CDI ($\times 10^{-6}$ mg/(kg·d))	R ($\times 10^{-8}$)	HQ ($\times 10^{-6}$)	HI ($\times 10^{-4}$)
苯	2.72	7.85	317	
甲苯	11.9	52.36	8.32	
乙苯	4.66	6.53	16.3	
间对二甲苯	4.29	6.43	142	
邻二甲苯	3.64	4.73		
BTEX				4.83

2.5 BTEX 的环境效应评价

秋季东海大气中苯、甲苯、乙苯、间/对二甲苯和邻二甲苯 OFP 的范围为 0.2~0.5,0.2~19.4,0.3~4.9,0.3~13.0,0.3~10.0 $\mu\text{g}/\text{m}^3$,平均值分别为 (0.3 \pm 0.1), (6.7 \pm 6.3), (2.0 \pm 1.6), (4.7 \pm 4.6), (3.9 \pm 3.5) $\mu\text{g}/\text{m}^3$; 这些化合物的 SOAFP 值的范围为 (1.1~3.7) $\times 10^{-2}$, (0.2~26.2) $\times 10^{-2}$, (0.7~9.7) $\times 10^{-2}$, (0.2~6.8) $\times 10^{-2}$, (0.2~6.8) $\times 10^{-2}$ $\mu\text{g}/\text{m}^3$,平均值分别为 (1.9 \pm 0.8) $\times 10^{-2}$, (9.1 \pm

8.5) $\times 10^{-2}$, (4.0 \pm 3.1) $\times 10^{-2}$, (2.5 \pm 2.4) $\times 10^{-2}$ 和 (2.7 \pm 2.4) $\times 10^{-2}$ $\mu\text{g}/\text{m}^3$. 甲苯和二甲苯是 O_3 生成的主要贡献者,主要是因为其较高的浓度与大气化学反应活性^[22]. 如图 5 所示,它们共占 BTEX 总 OFP 的 87%. Zhang 等^[48]也发现,城市大气中甲苯和二甲苯是 OFP 的主要贡献化合物,这与本研究结果一致.此外,甲苯和二甲苯也是 SOA 形成的主要贡献者,因为其浓度较高和 SOA 生成活性较高^[24],其共占 BTEX 总 SOAFP 的 70.8%,表明它们在 O_3 和 SOA 的生成中具有重要作用.此外,李思潼等^[49]的研究气象条件与本研究相近,其风速和气压范围为 7.7~11.9m/s 和 7.1~11.3kPa,本研究风速和气压范围为 8.2~12.6m/s 和 10.1~10.2kPa,其中,长江口及邻近海域乙烷、丙烷、正丁烷和异丁烷的总 OFP 范围分别为 0.2~0.4 $\mu\text{g}/\text{m}^3$,本研究中 BTEX 的 OFP 范围为 1.3~19.4 $\mu\text{g}/\text{m}^3$,可见 BTEX 的 OFP 普遍较高;长江口及邻近海域乙烷、丙烷、正丁烷和异丁烷总 SOAFP 范围分别为 0.3×10^{-4} ~ 0.6×10^{-4} $\mu\text{g}/\text{m}^3$,本研究中 BTEX 的 SOAFP 范围为 2.4×10^{-4} ~ 26.2×10^{-4} $\mu\text{g}/\text{m}^3$,在 SOA 生成贡献上,BTEX 的 SOAFP 同样较高.最后,控制陆地人为 BTEX 排放,尤其是甲苯和二甲苯的排放,可以有效减少东海上空大气中 O_3 和 SOA 的生成,对防范污染 O_3 和雾霾污染具有重要作用.

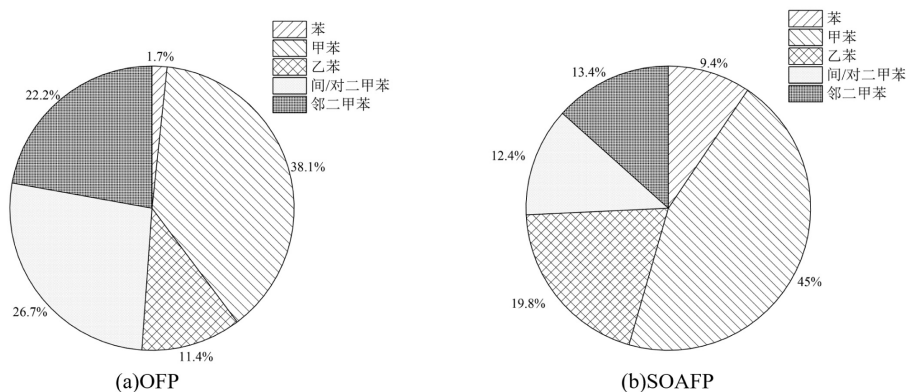


图 5 秋季东海大气中 BTEX 各组分对 OFP 和 SOAFP 的贡献占比

Fig.5 Contributions of BTEX components to OFP and SOAFP in the atmosphere over the East China Sea in autumn

3 结论

3.1 秋季东海海域表层和底层海水中 BTEX 浓度平均值分别为 (1818.3 \pm 2154.1), (1344.3 \pm 1149.2) pmol/L,在近岸和调查海域东部较高,其主要受工业排放、船舶活动和石油开采等人为活动的影响.

3.2 秋季东海海域上方大气中 BTEX 浓度平均值为 (897.3 \pm 760.0) $\times 10^{-12}$,主要受到陆源远距离气团输送的影响.

3.3 秋季东海海域 BTEX 的海-气通量平均值为 (641.2 \pm 829.9)g/($\text{km}^2 \cdot \text{d}$),海水是大气中 BTEX 的释放源.

3.4 秋季东海海域海水中 BTEX 浓度远低于部分海洋生物的急性毒性的半数效应浓度和半数致死浓度,对部分海洋生物直接危害较低;上方大气中 BTEX 的致癌风险值、非致癌风险危害商值和非致癌风险危害指数远小于参考值,对人体健康的直接威胁较低。

3.5 秋季东海海域上方大气中 BTEX 对 O₃ 和 SOA 的平均值为(17.6±16.1)μg/m³ 和(20.2±17.2)×10⁻²μg/m³,其中最主要的贡献者为甲苯和二甲苯。

参考文献:

- [1] Yang Z, Du L, Li Y, et al. Secondary organic aerosol formation from monocyclic aromatic hydrocarbons: insights from laboratory studies. [J]. *Environmental science. Processes & impact*, 2022,24(3):351-379.
- [2] Chary N S, Fernandez-alba A R. Determination of volatile organic compounds in drinking and environmental waters [J]. *Trends in Analytical Chemistry*, 2012,32:60-75.
- [3] González J L, Pell A, López-mesas M, et al. Simultaneous determination of BTEX and their metabolites using solid-phase microextraction followed by HPLC or GC/MS: An application in teeth as environmental biomarkers [J]. *Science of The Total Environment*, 2017,603-604:109-117.
- [4] Wang H L, Chen C H, Wang Q, et al. Chemical loss of volatile organic compounds and its impact on the source analysis through a two-year continuous measurement [J]. *Atmospheric Environment*, 2013,80:488-498.
- [5] Wang S, Wei W, Li D, et al. Air pollutants in rural homes in Guizhou, China – Concentrations, speciation, and size distribution [J]. *Atmospheric Environment*, 2010,44(36):4575-4581.
- [6] Yuan B, Shao M, Lu S, et al. Source profiles of volatile organic compounds associated with solvent use in Beijing, China [J]. *Atmospheric Environment*, 2010,44(15):1919-1926.
- [7] Liu A, Hong N, Zhu P, et al. Understanding benzene series (BTEX) pollutant load characteristics in the urban environment [J]. *Science of The Total Environment*, 2018,619-620:938-945.
- [8] Rodrigues F P, Carvalho S E C D S, Martinez R D B C, et al. Are the damaging effects of oil refinery effluents on *Corbicula fluminea* (mollusca) reversible after its transfer to clean water? [J]. *Ecological Indicators*, 2019,101:1045-1054.
- [9] Yu B, Yuan Z, Yu Z, et al. BTEX in the environment: An update on sources, fate, distribution, pretreatment, analysis, and removal techniques [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022,435:134825.
- [10] Parkerton T F, Bok M, Ireland A W, et al. An evaluation of cumulative risks from offshore produced water discharges in the Bass Strait [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2018,12:660-621.
- [11] Słomińska M, Konieczka P, Namieśnik J. The Fate of BTEX Compounds in Ambient Air [J]. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 2014,44(5):455-472.
- [12] 许秋寒,钱佳欢,陈钊英,等.长江口及毗邻海域水环境现状与污染防治对策 [J]. *中国发展*, 2015,15(3):10-14.
- Xu Q H, Qian J H, Chen Z Y, et al. Current status of water environment and pollution prevention countermeasures in the Yangtze River estuary and adjacent sea areas [J]. *China Development*, 2015, 15(3):10-14.
- [13] 李 顺,俞 超,王志华.我国十大集装箱港口环境效率测度与影响机制分析 [J]. *数学的实践与认识*, 2018,48(18):88-95.
- Li S, Yu C, Wang Z H. Measurement of environmental efficiency and analysis of influence mechanism of China's top ten container ports [J]. *Practice and Understanding of Mathematics*, 2018,48(18):88-95.
- [14] 李晓兰.东海陆架盆地西湖凹陷油气发现历程回顾 [J]. *海洋石油*, 2007,(02):14-17.
- Li X L. Review of oil and gas discovery in Xihu Depression, East China Sea shelf basin [J]. *Offshore Oil*, 2007,(2):14-17.
- [15] Yuan D, Zhu J, Li C, et al. Cross-shelf circulation in the Yellow and East China Seas indicated by MODIS satellite observations [J]. *Journal of Marine Systems*, 2007,70(1):134-149.
- [16] 许鸥泳.逸度模型(上) [J]. *环境污染与防治*, 1987,(4):8-13.
- Xu O Y. Fugacity modeling [J]. *Environmental Pollution and Prevention (top)*, 1987,(4):8-13.
- [17] 许鸥泳.逸度模型(下) [J]. *环境污染与防治*, 1987,(5):9-17.
- Xu O Y. Fugacity modeling [J]. *Environmental Pollution and Prevention (below)*, 1987,(5):9-17.
- [18] Dewulf J, Drijvers D, Langenhove H V. Measurement of Henry's law constant as function of temperature and salinity for the low temperature range [J]. *Atmospheric Environment*, 1995,29(3):323-331.
- [19] Cui L K, Song X Q, Zhong G Q. Comparative analysis of three methods for HYSPLIT atmospheric trajectories clustering [J]. *Atmosphere*, 2021,12(6):698.
- [20] 范亚维,周启星.水体甲苯、乙苯和二甲苯对斑马鱼的毒性效应 [J]. *生态毒理学报*, 2009,4(1):136-141.
- Fan Y W, Zhou Q X. Toxic effects of toluene, ethylbenzene and xylene on zebrafish in water [J]. *Journal of Ecotoxicology*, 2009,4(1):136-141.
- [21] Santiago Í S, Silva T F A, Marques E V, et al. Influence of the seasonality and of urban variables in the BTEX and PM_{2.5} atmospheric levels and risks to human health in a tropical coastal city (Fortaleza, CE, Brazil) [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2021,28:42670-42682.
- [22] Guidelines for drinking-water quality, third edition, incorporating first and second addenda [J]. World Health Organization, 2009. DOI:entity/water_sanitation_health/dwq/gdwq3rev/en/index.html.
- [23] Zhang Z, Wang X M, Zhang Y L, et al. Ambient air benzene at background sites in China's most developed coastal regions: exposure levels, source implications and health risks [J]. *Science of the Total Environment*, 2015,511:792-800.
- [24] Carter P W. Development of ozone reactivity scales for volatile organic compounds [J]. *Air & Waste*, 2012,44(7):881-899.
- [25] Grosjean, Daniel. In situ organic aerosol formation during a smog episode: Estimated production and chemical functionality [J]. *Atmospheric Environment*, 1992,26(6):953-963.
- [26] 陈文泰,邵 敏,袁 斌,等.大气中挥发性有机物(VOCs)对二次有机气溶胶(SOA)生成贡献的参数化估算 [J]. *环境科学学报*, 2013,33 (1):163-172.
- Chen W T, Shao M, Yuan B, et al. Parametric estimation of the contribution of atmospheric volatile organic compounds (VOCs) to

- secondary organic aerosol (SOA) generation [J]. *Journal of Environmental Science*, 2013,33(1):163-172.
- [27] Gray S J. Review of "bioaccumulation in marine organisms: Effect of contaminants from oil well produced water" [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2002,44(12):1435-1436.
- [28] Kaur G, Verma S, Krol M, et al. Analysis of benzene, toluene, ethylbenzene, xylene(s) biodegradation under anoxic conditions using response surface methodology [J]. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 2025,198:105973.
- [29] Hojae S, Byungho H, Sang-Seob L, et al. Kinetics of BTEX biodegradation by a coculture of *Pseudomonas putida* and *Pseudomonas fluorescens* under hypoxic conditions. [J]. *Biodegradation*, 2005,16(4):319-327.
- [30] Akmirza I, Pascual C, Carvajal A, et al. Anoxic biodegradation of BTEX in a biotrickling filter [J]. *Science of the Total Environment*, 2017,587-588:457-465.
- [31] 李 顺,俞 超,王志华.我国十大集装箱港口环境效率测度与影响机制分析 [J]. *数学的实践与认识*, 2018,48(18):88-95.
Li S, Yu C, Wang Z H. Measurement of environmental efficiency and analysis of influence mechanism of China's top ten container ports [J]. *Practice and Understanding of Mathematics*, 2018,48(18):88-95.
- [32] 李 艳,曹 露,王云涛,等.东海微塑料的来源及分布特性的数值模拟研究 [C]//第四届全国(海洋)环境微塑料污染与管控学术研讨会摘要集, 2023:201-202.
Li Y, Cao L, Wang Y T, et al. Numerical modeling of microplastic sources and distribution in the East China Sea [C]// Abstracts of the 4th National Symposium on Environmental Microplastics Pollution and Control, 2023:201-202.
- [33] 刘玉燕,张舜栋.论长江航道船舶污染及其治理 [J]. *武汉船舶职业技术学院学报*, 2020,19(4):132-136.
Liu Y Y, Zhang S D. On ship pollution and its management in Yangtze River waterway [J]. *Journal of Wuhan Shipbuilding Vocational and Technical College*, 2020,19(4):132-136.
- [34] 魏跃峰,单铁兵,张太佑.中国海洋油气开发装备研发史 [M]. 上海:上海交通大学出版社, 202207:276.
Wei Y F, San T B, Zhang T J. History of R&D of offshore oil and gas development equipment in China [M]. Shanghai: Shanghai Jiaotong University Press, 202207:276.
- [35] 刘 欣,李 晟,马杰利,等.长株潭地区大气芳香烃特征、来源及健康风险 [J]. *环境科学与技术*, 2023,46(6):145-157.
Liu X, Li S, Ma J L, et al. Characteristics, sources and health risks of atmospheric aromatic hydrocarbons in Changzhutan [J]. *Environmental Science and Technology*, 2023,46(6):145-157.
- [36] Dewulf J P, Van Langenhove H R, Van d A L F. Air/water exchange dynamics of 13 volatile chlorinated C1- and C2-hydrocarbons and monocyclic aromatic hydrocarbons in the southern North Sea and the Scheldt Estuary [J]. *Environment Science Technology*, 1998,32(7):903-911.
- [37] Dewulf J, Langenhove H V, Everaert M, et al. Volatile organic compounds in the Scheldt estuary along the trajectory Antwerp-Vlissingen: Concentration profiles, modelling and estimation of emissions into the atmosphere [J]. *Water Research*, 1998,32(32):2941-2950
- [38] 孙 杰,王跃思,吴方堃.北京市 BTEX 的污染现状及变化规律分析 [J]. *环境科学*, 2011,32(12):3531-3536.
Sun J, Wang Y S, Wu F K. Analysis of the pollution status and change pattern of BTEX in Beijing [J]. *Environmental Science*, 2011,32(12):3531-3536.
- [39] 李颖慧,郭前进,闫雨龙,等.晋城市环境空气中 BTEX 变化特征及来源 [J]. *生态环境学报*, 2022,31(3):504-511.
Li Y H, Guo Q J, Yan Y L, et al. Characteristics and sources of BTEX in the ambient air of Jincheng City [J]. *Journal of Ecology and Environment*, 2022,31(3):504-511.
- [40] Yurdakul S, Civan M, Kuntasal Ö, et al. Temporal variations of VOC concentrations in Bursa atmosphere [J]. *Atmospheric Pollution Research*, 2018,9:189-206.
- [41] Monod A, Sive B C, Avino P, et al. Monoaromatic compounds in ambient air of various cities: a focus on correlations between the xylenes and ethylbenzene [J]. *Atmospheric Environment*, 2001,35(1):135-149.
- [42] 沈佳忠,张文哲,张传清,等.氯虫苯甲酰胺对螟黄赤眼蜂致死效应及行为影响 [J/OL]. *中国生物防治学报*, 1-11[2025-01-02].
Shen J Z, Zhang W Z, Zhang C Q, et al. Lethal effect and behavioral influence of chlorpyrifos on stem borer wasp [J/OL]. *Chinese Journal of Biological Control*, 1-11[2025-01-02].
- [43] Akinsanya B, Ayanda O I, Onwuka B, et al. Bioaccumulation of BTEX and PAHs in *Heterotis niloticus* (Actinopterygii) from the Epe Lagoon, Lagos, Nigeria [J]. *Heliyon*, 2020,6(1):e03272.
- [44] Gherasim C-V, Hancková K, Palarčík J, et al. Investigation of cobalt (II) retention from aqueous solutions by a polyamide nanofiltration membrane [J]. *Journal of Membrane Science*, 2015,490:46-56.
- [45] 李学峰,周启星,罗 义.甲苯、乙苯和二甲苯对中华新米虾的毒性效应 [J]. *中国环境科学*, 2013,33(3):530-537.
Li X F, Zhou Q X, Luo Y. Toxic effects of toluene, ethylbenzene and xylene on *Neocaridina denticulata sinensis* [J]. *China Environmental Science*, 2013,33(3):530-537.
- [46] McConville M M, Roberts J P, Boulais M, et al. The sensitivity of a deep-sea fish species (*Anoplopoma fimbria*) to oil-associated aromatic compounds, dispersant, and Alaskan North Slope crude oil [J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2018,37(8):2210-2221.
- [47] 范亚维,周启星.水体甲苯、乙苯和二甲苯对斑马鱼的毒性效应 [J]. *生态毒理学报*, 2009,4(1):136-141.
Fan Y W, Zhou Q X. Toxic effects of toluene, ethylbenzene and xylene on zebrafish in water [J]. *Journal of Ecotoxicology*, 2009,4(1):136-141.
- [48] Zhang Z, Wang X M, Zhang Y L, et al. Ambient air benzene at background sites in China's most developed coastal regions: exposure levels, source implications and health risks [J]. *Science of the Total Environment*, 2015,511:792-800.
- [49] 李思潼,王 健,吴英瑾,等.长江口及邻近海域大气中 C₂-C₅ 非甲烷烃来源与环境效应研究 [J]. *中国海洋大学学报(自然科学版)*, 2021,51(10):71-79.
Li S T, Wang J, Wu Y C, et al. Sources and environmental effects of atmospheric C₂-C₅ nonmethane hydrocarbons in the Yangtze River estuary and neighboring seas [J]. *Journal of Ocean University of China (Natural Science Edition)*, 2021,51(10):71-79.

作者简介: 李进国(2001-),男,湖南衡阳人,中国海洋大学硕士研究生,主要从事海洋苯系物研究.jinguoli2001@163.com.