厦门同安湾养殖海域有机锡化合物的污染历史及其来源分析

王新红[1], 吴玉玲[1], 蔡雅容[1], 谢卫[1], 许江[2]
(1. 厦门大学环境科学研究中心近海海洋环境科学国家重点实验室, 厦门 361005; 2. 国家海洋局第三海洋研究所, 厦门 361005)

摘要: 通过对厦门同安湾养殖海域沉积物柱样(柱深 180 cm)中 6 种不同形态有机锡化合物(丁基锡和苯基锡)的 GC-FPD 定量分析测定, 并结合 ^{210}Pb 同位素定年, 追溯了该地区近几十年来有机锡污染的沉积历史(1931 ~ 2007 年). 研究表明, 该海域从 20 世纪 50 年代(0 ~ 80 cm 段)开始出现有机锡化合物污染, 总有机锡化合物的含量(干重)在 3.43 ~ 69.6 ng·g^{-1} 之间, 平均值为 15.0 ng·g^{-1}, 其中丁基锡化合物含量分布范围为 2.51 ~ 68.8 ng·g^{-1}(平均值 14.6 ng·g^{-1}), 约占总有机锡含量的 97.4%, 降解产物以一丁基锡为主要形态; 苯基锡仅占 2.58%. 与世界其他港口海湾沉积物中有机锡的污染相比, 厦门同安湾丁基锡化合物的污染处于较低水平. 该养殖区域以丁基锡污染为主, 推测来源于早期的船舶防污漆, 苯基锡的少量检出可能来源于船舶防护漆使用时的副产品. 同时, 该海域沉积物中有机锡化合物的含量和组成分布特征, 表明其可能受到水动力条件和海上建筑、船舶防污漆泄漏的双重影响, 而海水养殖造成的影响也不容忽视. 有机锡化合物的沉积历史分析表明, 柱样中有机锡化合物含量的垂直分布特征, 较好重现了该地域有机锡化合物的使用历史和在一定程度上反映了同安湾海域功能区划的改变.

关键词: 沉积物柱样; 有机锡; 同安湾; 海水养殖; 沉积记录; 来源
中图分类号: X131; X142 **文献标识码**: A **文章编号**: 0250-3301(2011)07-1916-08

Pollution History and Sources of Organotin Compounds in Aquaculture Water of Tong'an Bay, Xiamen

WANG Xin-hong[1], WU Yu-ling[1], CAI Ya-rong[1], XIE Wei[1], XU Jiang[2]
(1. State Key Laboratory of Marine Environmental Science, Environmental Science Research Center, Xiamen University, Xiamen 361005, China; 2. Third Institute of Oceanography, State Oceanic Administration, Xiamen 361005, China)

Abstract: Six organotin compounds (OTs) in core sediment collected from aquaculture water of Tong'an Bay, Xiamen were detected by GC-FPD. Based on ^{210}Pb-dating data, the pollution history (from 1931 to 2007) of OTs in this area was reconstructed and their possible sources were also discussed. The results showed that the inputs of organotin compounds in this sea area began from 1950's (0-80 cm). The vertical concentrations of OTs ranged from 3.43-69.6 ng·g^{-1} (dry weight), the mean value was 15.0 ng·g^{-1}. Butyltins concentrations ranged from 2.51-68.8 ng·g^{-1} and the average concentration was 14.6 ng·g^{-1} which accounted for 97.4% of total OTs, while phenyltins just accounted for 2.58%. It is indicated that the aquaculture waters of Tong'an Bay were mainly contaminated by butyltin compounds, inferring that they may come from the early antifouling paint of ships. The distributions of OTs concentrations and compositions may be related to the complex influence of the hydrodynamic conditions, antifouling paint leakages from ships and marine structures, and aquaculture. Compared to the other harbors and bays, the magnitude of OTs pollution in the sediment from Tong'an Bay was at the low midpoint on a global scale. Moreover, the sedimentary history showed that, vertical OTs distributions were in good agreement with the usage history of organotin compounds as antifouling paints and the changes of the major function regionalization in the surrounding area.

Key words: sediment core; organotin compounds; Tong'an Bay; aquaculture; sedimentary record; sources

有机锡化合物(organotin compounds, OTs)是海洋环境中备受关注的有机污染物, 具有高毒性和相对持久性, 尤其是三丁基锡(Tributyltin, TBT)和三苯基锡(Triphenyltin, TPhT)在水和沉积物中低浓度时就可以对水生生物产生高毒性, 导致海洋腹足类生物的性畸变[1,2], 被认为是迄今为止由人为因素大量进入海洋环境的最毒的物质之一[3]. 许多国家已将 TBT、TPhT 及其降解产物列于优先污染控制的黑名单中[4,5]. 据最新文献报道, 在全球范围内的海洋环境中 OTs 的污染依然十分严重; 目前国内外对近

收稿日期: 2010-08-05; 修订日期: 2010-10-19
基金项目: 国家自然科学基金项目(20777060); 国家海洋局海洋三所基本科研业务费专项(海三科 2007019)
作者简介: 王新红(1969 ~), 女, 教授, 主要研究方向海洋有机地球化学、海洋生态毒理, E-mail: xhwang@xmu.edu.cn

岸海域有机锡污染的相关研究仍有很多,这些研究大多比较关注近岸港口、码头、河口、造船厂附近水体、沉积物和海洋生物体中有机锡污染水平[6~17].

水体沉积物是疏水性有机污染物的最终受体,也是研究环境污染和变迁的自然档案[18]. 有机锡化合物具有疏水性,易通过吸附在悬浮颗粒物上而进入沉积环境,这是海洋环境中有机锡化合物的一个重要归趋[19]. OTs 在沉积物中比较稳定,降解极为缓慢,并且在河口、港湾等特殊地方当疏浚河道时会使沉积物剧烈扰动,造成污染物质的再迁移,严重威胁水生生物[20]. 沉积物中 TBT 半衰期可以长达几年甚至几十年;沉积物中存在于防污漆碎片上的 TBT 比吸附在沉积物颗粒上的 TBT 更难降解,使得 OTs 的污染信息很好的记录、保存于沉积物中,因此柱状沉积物可以很好地反映出当时的污染状况[21]. 研究沉积环境中有机锡化合物的垂直含量、存在形态和分布规律等特征,并结合同位素定年,可以有效地追溯有机锡化合物污染的来源和输入途径、重建其沉积污染历史;也能很好地反映周边地区社会经济的发展变化,揭示人类活动与水环境污染状况之间的关系,提示经济发展过程中环境保护的相对滞后[22~24].

有研究表明养殖业会带来较严重的有机锡化合物污染[25,26],而我国对近海环境中 OTs 污染的研究相对滞后且较少,更没有长期的控制、监测与研究计划,港湾水域有机锡污染调查的报告也很有限[16],而关于养殖海域 OTs 污染历史的研究在国内则更为少见,因此目前对海水养殖所造成的有机锡污染情况尚缺乏较为全面的了解. 厦门同安湾位于厦门岛东海域,因其滩涂广阔,浅水面大,以往水产养殖业发达,其在 90 年代中期规模最大,近年来该海域的养殖业则逐渐被取缔,而之前的大规模的海水养殖已给该海域带来了极大的污染[27];赵冬梅等[28]研究发现同安湾附近海域水体中的有机锡浓度远高于厦门岛周边其他海域, 推测这与厦门海域船舶活动和网箱养殖密切相关. 同时厦门是也我国东南沿海重要的枢纽港口, 大型船只来往频繁, 船舶防污涂料中添加的有机锡释放对港口水环境的影响不容忽视. 本研究对厦门同安湾养殖海域沉积物柱样中有机锡化合物进行了分析,以了解该海域有机锡的污染历史,判别养殖业是否给该海域带来严重污染,以期为该地区有机锡化合物的污染防治提供可靠的科学依据.

1　材料与方法

1.1　样品采集

沉积物柱样采集地点在厦门同安湾海水养殖区域内,采集时间为 2007 年 10 月,地理位置为 E118.1714°,N24.5522°(如图 1 所示). 所采沉积物柱样长度为 180 cm,按沉积物颜色分层共分成 15 个样,分别为:0~10、10~20、20~24、24~30、30~40、40~46、46~50、50~60、60~66、66~80、80~100、100~120、120~140、140~160、160~180 cm. 样品切割分样后带回实验室,并于 -20℃ 冷冻保存至分析.

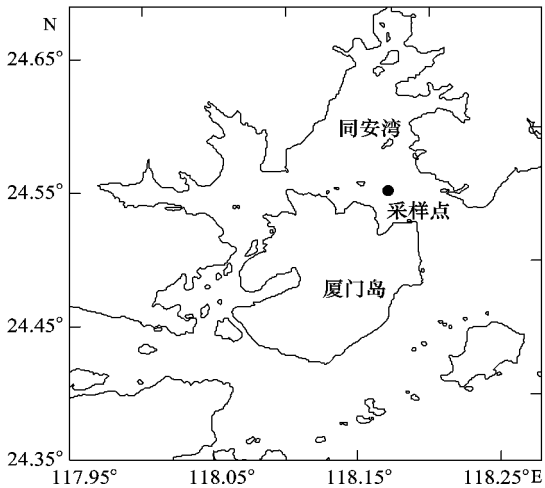

图 1　厦门同安湾沉积物柱样采样点

Fig. 1　Sampling site of the sediment core from Tong'an Bay, Xiamen, China

1.2　沉积物柱样定年

柱样沉积物 5~10 cm 为黑色泥质,中间夹杂生物颗粒如贝壳等,10~30 cm 为青色泥质,30~35 cm 为泥质过渡层,40~46 cm 为黄泥层,46~50 cm 为泥质过渡层,50 cm 以下为青色泥质. 其中黑泥层为该海域养殖阶段的沉积物,黄泥层则为外来填海的泥质. 经资料查证该段黄泥层与 1955 年集美海堤填海有关,说明 40 cm 以上沉积物为 1955 年后的沉积物. 45~180 cm 柱样经放射性同位素 ^{210}Pb 的测定,平均沉积速率为 5.7 $cm \cdot a^{-1}$. 因此,该柱样对应的沉积年龄为 1932~2007 年.

1.3　仪器、化学药品

冷冻干燥仪:Free zone 4.5, Labconco. Co. (德国);低速大容量离心机:TDL-40B 型(上海安亭科学仪器厂制造);恒温水浴锅:W2-100SP 型(上海申生科技有限公司);气相色谱-火焰光度检测器 GC-

FPD:Aligent6890 Plus(HP 公司).

试剂:正己烷、二氯甲烷、苯、丙酮、甲醇为色谱纯(HPLC,TEDIA,USA);草酚酮(Tropolone,纯度99%,Aldrich);甲苯、冰醋酸、盐酸、吡咯烷二硫代氨基甲酸铵(APDC)、无水硫酸钠、格式试剂(正戊烷溴化镁乙醚溶液)、硫酸为分析纯;无水硫酸钠、弗罗里硅藻土(Florisil,60~100 目,ACROS,USA)为层析用,马弗炉450℃灼烧4h后使用.

有机锡标准物质:一丁基锡(MBT)、二丁基锡(DBT)、三丁基锡(TBT)、一苯基锡(MPhT)、二苯基锡(DPhT)、三苯基锡(TPhT)以及内标三丙基锡(TPrT)均购自 AccuStandard Inc.,USA(标样色谱图见图2).标准参考认证物质:CRM462(No. 255,EUR).

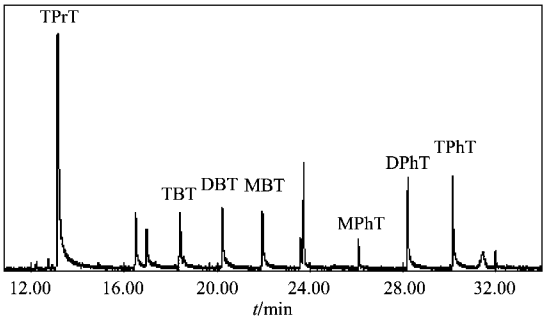

图2 有机锡化合物混标及内标的 GC/FPD 谱图

Fig. 2 Spectrogram of pentylated organotin compounds

1.4 样品的提取与净化

沉积物的前处理方法参照文献[29]所描述的基础上作适当修改.沉积物样品经冷冻干燥,研磨过筛(80 目),称取2~5 g 沉积物,加入 TPrT,在加入约3 mL 丙酮、1 g 左右活化铜粉,摇匀后静置过夜.次日再加入10 mL 甲苯和4 mL 冰醋酸,超声萃取5 min 并离心,取上清液,重复超声萃取、离心操作2次,合并萃取液至分液漏斗中,加入20 mL 0.5% 的 APDC 水溶液,振荡萃取、保留上层有机相.下层水相再以15 mL 的0.3% tropolone-甲醇溶液,然后用10 mL 甲苯萃取2次,分别取上层有机相,合并有机相并用无水硫酸钠除去水分.有机萃取液旋转蒸发至1 mL 左右,转移至反应瓶中,加入2 mL 3 $mol \cdot L^{-1}$ 正戊烷溴化镁乙醚溶液,40℃下反应40 min 后加入10 mL 1 $mol \cdot L^{-1}$ H_2SO_4 以除去过量的格式试剂,再以20 mL MilliQ 水洗涤有机相.有机相中加入20 mL 10% 苯-正己烷溶液萃取2次,合并有机相,无水硫酸钠除水后浓缩至1 mL.将浓缩溶液转移至弗罗里土层析柱内,分别用40 mL 10% 苯-正己烷溶液和10 mL 50% 苯-正己烷淋洗,洗脱液浓缩、氮吹至100 μL,用 GC/FPD 检测分析.

1.5 仪器分析条件和质量控制

沉积物样品中的有机锡化合物采用 GC-FPD 进行检测分析,FPD 检测器配610nm 波长的滤片.HP-5 弹性毛细管色谱柱(30 m×250 μm ×0.25 μm);以氦气作载气、氮气作辅助气,点火用气为氢气和空气,氦气、氢气和空气流速分别为2.0、120 和100 $mL \cdot min^{-1}$;进样口和检测器温度均为250℃;GC 升温程序:80℃ 保持1 min,以5 ℃$\cdot min^{-1}$ 升温至190℃,再以10 ℃$\cdot min^{-1}$ 升温至280℃,恒温5 min;HP7683 自动进样器无分流进样,进样量1 μL.利用有机锡混合标准(MBT、DBT、TBT、MPhT、DPhT、TPhT)保留时间定性,利用 TPrT 作为内标,内标法定量.

通过全程空白、样品加标以及标准参考认证物质(CRM462,海岸带沉积物)实验进行了分析质量控制,详细步骤见文献[30].实验结果发现,空白样品中6种有机锡化合物均未检测出,表明在整个实验室分析过程中没有受到沾污.6种有机锡化合物的加标回收率分别为:MBT 101.1%,,DBT 109.5%,TBT 87.3%,MPhT 114.5%,DPhT 106.5%,TPhT 92.2%.CRM462 中 DBT 及 TBT 浓度(以化合物的阳离子计,干重)的实测值分别为61 $ng \cdot g^{-1}$、42 $ng \cdot g^{-1}$,均在参考值[(68±12) $ng \cdot g^{-1}$、(54±15) $ng \cdot g^{-1}$]范围之内,表明该分析方法可信.

2 结果与讨论

2.1 沉积物柱样中有机锡化合物的含量和组成特征

本研究分析了沉积物柱样中6种不同存在形态的有机锡化合物(MBT、DBT、TBT、MPhT、DPhT、TPhT),测定结果(含量以各化合物中锡元素净重计,干重)详见表1.所分析的6种有机锡化合物中,一苯基锡在整个沉积剖面都未被检出;而在80~180 cm 之后,基本未检出有机锡的存在;除160~180 cm 外,可能是因为160~180 cm 位于末梢,受到了水体的沾污.因此,在中上层沉积剖面(0~80 cm)有机锡总含量($\sum$OTs)为3.43~69.6 $ng \cdot g^{-1}$,平均值为15.0 $ng \cdot g^{-1}$,表层含量为23.2 $ng \cdot g^{-1}$;丁基锡(BTs)的含量为2.51~68.8 $ng \cdot g^{-1}$,平均值为14.6 $ng \cdot g^{-1}$,占 OTs 总含量平均值的

97.4%;苯基锡(PhTs)的含量为:nd ~ 2.07 ng·g^{-1},平均值为 0.39 ng·g^{-1},占 OTs 总含量平均值的 2.58%.说明同安湾养殖海域以丁基锡污染为主.而 MBT、DBT、TBT 的含量分别 nd ~ 35.5、nd ~ 27.9、nd ~ 7.40 ng·g^{-1},平均含量分别为 6.89、5.00、2.74 ng·g^{-1},在 BTs 平均值中所占百分比的平均值为:47.1%、34.2%、18.7%,这说明同安湾养殖海域沉积物中以丁基锡的降解产物 MBT 为主;同时,苯基锡化合物的少量检出可能主要来源丁基锡化合物作为船舶防护漆使用时的副产品.

表 1　厦门同安湾养殖海域沉积柱样中有机锡含量[1)]/ng·g^{-1}

Table 1　Vertical concentration distribution of OTs in sediment core /ng·g^{-1}

深度/cm	年份	MBT	DBT	TBT	BTs	MPhT	DPhT	TPhP	PhTs	OTs
0 ~ 10	2007	10.4	9.70	3.07	23.2	nd	nd	nd	—	23.2
10 ~ 20		6.92	4.96	1.25	13.1	nd	nd	nd	—	13.1
20 ~ 24		9.94	7.47	nd	17.4	nd	nd	nd	—	17.4
24 ~ 30		3.06	nd	0.60	3.66	nd	nd	nd	—	3.66
30 ~ 40		nd	nd	3.43	3.43	nd	nd	nd	—	3.43
40 ~ 46	1955	3.34	nd	3.16	6.50	nd	nd	nd	—	6.50
46 ~ 50	1953	1.71	nd	1.92	3.63	nd	1.09	0.98	2.07	5.69
50 ~ 60		nd	nd	4.08	4.08	nd	nd	nd	—	4.08
60 ~ 66	1949	nd	nd	2.51	2.51	nd	nd	1.00	1.00	3.51
66 ~ 80		33.5	27.9	7.40	68.8	nd	nd	0.81	0.81	69.6
80 ~ 100	1945	nd	nd	nd	—	nd	nd	nd	—	—
100 ~ 120	1942	nd	nd	nd	—	nd	nd	nd	—	—
120 ~ 140	1939	nd	nd	nd	—	nd	nd	nd	—	—
140 ~ 160	1935	nd	nd	nd	—	nd	nd	nd	—	—
160 ~ 180	1932	7.86	9.00	0.85	17.7	nd	nd	nd	—	17.7

1)BTs 为 TBT、DBT、MBT 之和,PTs 为 PTP、DPT、MPT 之和;OTs 为 BTs、PTs 之和;nd:表示未检出

2.2　沉积物中有机锡化合物的污染比较

袁东星等[31]于 1999 年仅对厦门西港表层沉积物中丁基锡化合物进行了分析研究,发现 TBT、DBT 和 MBT 在所有表层沉积物样品中均被检出,含量分别为 0.16 ~ 24.03、0.06 ~ 6.99、0.02 ~ 1.76 ng·g^{-1},较高检测出的是 TBT.黄长江等[32]于 2001 也研究了厦门港沉积物中丁基锡化合物,发现以 TBT 和 MBT 为主,含量分别为 2.52 ~ 63.7 ng·g^{-1}、2.02 ~ 14.3 ng·g^{-1},而 DBT 未检测出;本研究则处于厦门岛的东面,与厦门港沉积环境迥异.Wang 等[24]于 2006 年对厦门岛周边海域表层沉积物中的有机锡化合物进行了分析,6 种有机锡化合物均有检出,$\sum$OTs 的变化范围在 17.2 ~ 117.8 ng·g^{-1},平均含量为 71.9 ng·g^{-1},其中同安湾海域 3 个点沉积物中有机锡的含量为 17.2 ~ 74.0 ng·g^{-1}(平均含量为 41.2 ng·g^{-1}),TBT、DBT 和 MBT 含量分别为:nd ~ 26、0.95 ~ 2.2、16 ~ 39 ng·g^{-1},结果发现绝大多数站位所检出的有机锡化合物以丁基锡为主,丁基锡中又以 MBT 为主,这与本研究的结果一致且污染程度相当.Wang 等[24]的研究指出,同安湾表层沉积物中有机锡化合物的含量主要受到水动力条件和海上建筑防污漆泄漏影响,海水交换快的海域有机锡化合物的浓度较低,而进行海底隧道施工的海域有机锡化合物的浓度明显高于其他站点.本研究中有机锡化合物含量介于 Wang 等[24]分析的同安湾有机锡化合物含量的高低值之间,说明本沉积物中有机锡化合物的含量可能受到水动力条件和海上建筑、船舶防污漆泄漏的双重影响,同时厦门岛同安湾有机锡化合物的污染较厦门港的低.从表 2 可以看出(以所有采样点表层沉积物的平均值表示),中国东南沿海海域沉积物中 TBT 的污染相对较轻,TBT 的含量均低于 100 ng·g^{-1},最严重的地区是香港的游艇港(4 488 ng·g^{-1})及德国北部的游艇港(3 799 ng·g^{-1}),其他各大型港口的沉积物中 TBT 含量也均高于本研究的厦门同安湾.

2.3　沉积物柱样中有机锡化合物的沉积记录及来源探讨

从图 3 的沉积物柱样中 TBT、DBT 和 MBT 含量随深度、沉积年代变化的曲线可以看出,TBT、DBT 和 MBT 三者有相近的变化趋势,而 DBT 和 MBT 不论是在有机锡的含量上,还是在其变化趋势上,都更趋于一致.而 MBT 相对于 TBT、DBT,在结构上更稳定,浓度也就相对较大.不同的污染源会引起沉积物中有机锡化合物的分布和浓度的变化,20 世纪 40

表 2 国内外港湾、河口沉积物中有机锡化合物含量对比/ng·g^{-1}

Table 2 Comparison of OTs in surface sediments from other marine environments in the world/ng·g^{-1}

研究区域	采样时间	化合物			文献
		TBT	DBT	MBT	
Auckland,新西兰	1990	1 203	—	—	[33]
Chesapeake Bay,美国	1991	525.0	78.14	8.414	[34]
Boothbay harbour,美国	1990 ~ 1992	2 731	632.9	—	[35]
North and Baltie sea marina,德国	1997 ~ 1998	3 799	1 957	336.6	[36]
Arcachou harbour,法国	1996 ~ 1997	2971	1 555	1 704	[37]
Barcelonna,西班牙	1995 ~ 2000	1 637	699.4	189.3	[38]
Otsuchi Bay,日本	1996	1 867	—	—	[39]
Arcachon and Chumporn,泰国	1997	1 662	492.3	126.2	[40]
Harbour and coastal waters,香港	1988 ~ 1989	4 488	—	—	[41]
台湾高雄港	2004	2 680	1 235	702.6	[42]
广东惠阳港	2005	2.30	0.04	31.68	[32]
珠江三角洲	2000	31.50	22.54	16.54	[43]
厦门同安湾	2007	3.07	9.70	10.4	本研究

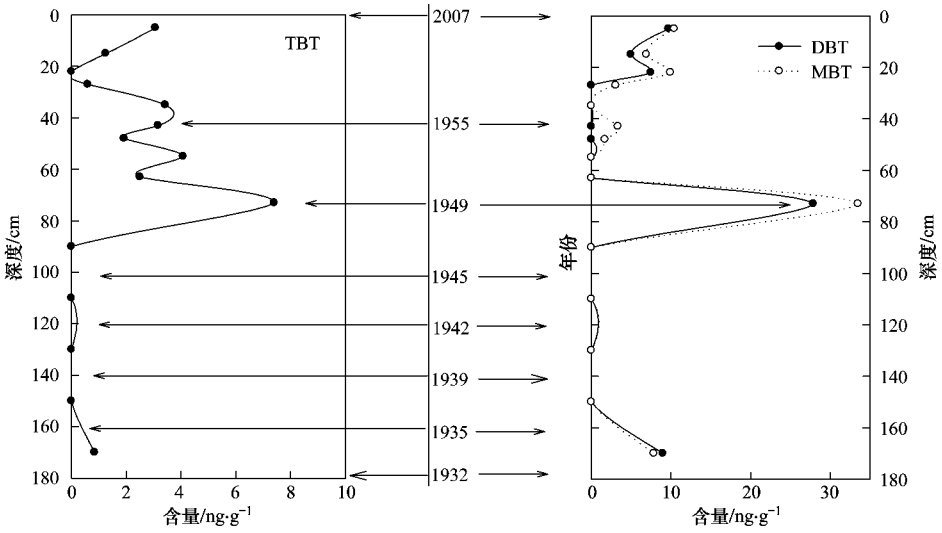

图 3 沉积物柱样中 TBT、DBT 和 MBT 垂直变化曲线

Fig. 3 Vertical variations of TBT, DBT and MBT concentrations in sediment core

年代末以前,基本没有检测出有机锡化合物的存在,说明没有有机锡化合物输入;20 世纪 50 年代以后(0 ~ 80 cm 段),沉积物中开始出现丁基锡化合物的污染,这与有机锡化合物作为防污涂料而大规模使用的时间正好相符;且这段沉积物基本上都检测出 TBT,表明该区域在近几十年来都存在不间断的有机锡化合物输入. 同时,20 世纪 50 年代以来,丁基锡化合物的含量呈现波动变化且波动幅度较大,这可能一方面受本区水动力条件的影响,受到扰动有关;另一方面该海域还存在清淤的可能. 在 66 ~ 80 cm 段出现丁基锡化合物峰值, $\sum$OTs 为 68.8 ng·g^{-1},其中 TBT、DBT、MBT 在柱样中含量的最大值均出现在这一时期,分别为 33.5、27.9、7.40 ng·g^{-1},定年显示这一时期大约是在 1949 ~ 1952 年,这与上世纪中期大规模使用有机锡化合物作为塑料稳定剂、杀虫剂、杀菌剂相吻合. 峰值之后,在 24 ~ 166 cm 段,未检测出 DBT,很少检测 MBT,但 TBT 均有检测出且波动幅度小,这进一步说明了该海域存在 TBT 的持续输入. 这可能在一定程度上是因为填海而改变了同安湾的沉积环境,有研究表明,沉积物中 TBT 的降解还与沉积物中微生物的种类及 TBT 的输入量有关,在沉积物中 TBT 的降解过程主要是微生物降解[44,45]. 在 0 ~ 20 cm,又检测出较高含量的 MBT 和 DBT,而 TBT 的含量则相对较低,但是 MBT、DBT、TBT 的含量均有上升趋势. 根据上文的沉积物的性状描述,这一段为黑色泥质,中间夹杂生物颗粒如贝壳等,为海水养殖阶段所产生. 厦门

海水鱼类网箱养殖的历史不长,从 20 世纪 80 年代后期开始推广,在 20 世纪 90 年代到 2000 年得到迅速的发展,厦门岛整个周边海域都有分布. 2002 年以后厦门市政府则指定同安湾是厦门市唯一的网箱养殖区. 据 2004 年修编后的《厦门市海洋功能区划》,其主要功能定位为海水增养殖[46]. 这一功能区划也就使得近年来有机锡化合物的输入开始增加,并伴有了上升的趋势. 另外,在上层沉积物中 MBT、DBT 的含量明显大于 TBT,MBT 和 DBT 除由 TBT 的降解得到,还可能来自于城市污水处理厂或家庭污水,因为本研究点位置特殊,不仅是同安湾的出口、也是厦门岛五缘湾口,而五缘湾周边有密集的居民区;另外,沉积物中 TBT 的降解速率要大于其降解产物 DBT 及 MBT[47].

沉积物柱中污染物的垂直分布提供了来自不同污染源的污染物历史记录,污染物分层的程度取决于生物扰动作用、人的干扰作用、沉降速度和沉积物粒径等. 1992 年波特兰南部港口沉积物柱中 TBT 的百分含量与沉积物柱的深度没有梯度关系,而 Boothway 港口从表层到 20 cm 深的沉积物柱中 TBT 的百分含量呈下降趋势[48];而在厦门西海域[26]、韩国 Chinhae Bay[49] 的柱状沉积物中 TBT 在总丁基锡化合物所占比例随深度变化也有降低的趋势. 本研究中并没有发现厦门同安湾海域沉积物柱中 TBT 的百分含量与沉积物柱的深度呈现梯度关系,这可能是同安湾地区功能区划的改变,在不同地方、不同时间内 TBT 输入情况不同,同时不同的污染源也会引起沉积物中有机锡的分布和浓度存在差异. 总的来说,沉积物中有机锡的降解速度很慢,在较长一段时间内有机锡化合物会持续存在于沉积物柱中,疏浚涡流或由于生物活动造成的解析作用均会导致沉积物重新悬浮和迁移,悬浮颗粒物和沉积物上的有机锡会进入水生生物体中使水生生物受到毒害[50,51]. 因此,虽然厦门同安湾养殖海域沉积物柱样中有机锡化合物的含量并不高但呈波动变化,丁基锡来源于早期的船舶防污漆. 尽管沉积物柱样不能全面的评价海水养殖对该海域的影响,但是从柱样 0 ~ 20 cm 的含量看,有明显的上升趋势,说明海水养殖造成的有机锡污染也不容忽视;另外,近期厦门岛五缘湾南岸工程项目的实施,也势必带来本研究区域有机锡化合物的增加. 所以对同安湾养殖海域持续的关注是有必要的,也需要进一步了解沉积物中有机锡的迁移转化过程,加强该海域沉积物中有机锡污染的监控.

3　结论

(1)通过分析厦门同安湾养殖海域沉积物中有机锡化合物的垂直组成和含量分布特征,反演了该海域有机锡化合物的污染历史,有机锡化合物可能来源于过往船只和海上建筑物等使用的防污漆的泄漏以及海水养殖.

(2)分析了沉积物柱样中 6 种不同存在形态的有机锡化合物,同安湾养殖海域有机锡污染以一丁基锡为主;中上层沉积剖面(0 ~ 80 cm)有机锡总含量(OTs)为 3.43 ~ 69.6 $ng \cdot g^{-1}$,平均值为 15.0 $ng \cdot g^{-1}$,其含量相对发达国家港口海湾沉积物中有机锡化合物的含量较低.

(3)有机锡化合物的沉积历史分析表明,柱样中有机锡化合物含量的垂直分布特征,在一定程度反映了同安湾地区功能区划的改变. 虽然同安湾海域的有机锡浓度并不高,但是鉴于有机锡化合物对水体生物的危害性,以及近期的增长趋势,其污染应引起足够的重视.

参考文献:

[1] Gabrielides G P, Alzieu C, Readman J W, *et al*. MED POL survey of organotins in the Mediterranean [J]. Marine Pollution Bulletin, 1990, **21**(5): 233-237.

[2] Santos M M, Reis-Henriques M A, Vieira M N, *et al*. Triphenyltin and tributyltin, single and in combination, promote imposex in the gastropod *Bolinus brandaris* [J]. Ecotoxicology and Environment Safety, 2006, **64**(2): 155-162.

[3] Mee L D, Fowler S W. Organotins biocides in the marine environment: A managed transient? [J]. Marine Environment Research, 1991, **32**(1-4): 1-5.

[4] Sonak S. Implications of organotins in the marine environment and their prohibition [J]. Journal of Environmental Management, 2009, **90** (Suppl. 1): S1-S3.

[5] Wang X H, Fang C, Hong H S, *et al*. Gender differences in TBT accumulation and transformation in *Thais clavigera* after aqueous and dietary exposure [J]. Aquatic Toxicology, 2010, **99**(3): 413-422.

[6] 方超. TBT 在疣荔枝螺(*Thais clavigera*)体内的吸收和代谢动力学研究[D]. 厦门: 厦门大学, 2010.

[7] Antizar-Ladislao B. Environmental levels, toxicity and human exposure to tributyltin (TBT)-contaminated marine environment [J]. Environment International, 2008, **34**(2): 292-308.

[8] Díez S, Bayona J M. Butyltin occurrence and risk assessment in the sediments of the Iberian Peninsula [J]. Journal of Environmental Management, 2009, **90**(1): 25-30.

[9] Strand J, Jorgensen A, Tairova Z. TBT pollution and effects in molluscs at US Virgin Islands, Caribbean Sea [J]. Environment International, 2009, **35**(4): 707-711.

[10] Bigatti G, Primost M A, Cledón M, *et al*. Biomonitoring of TBT contamination and imposex incidence along 4700 km of Argentinean shoreline (SW Atlantic: From 38S to 54S) [J]. Marine Pollution Bulletin, 2009, **58**(9): 695-701.

[11] Roach A, Wilson S. Ecological impacts of tributyltin on estuarine communities in the Hastings River, NSW Australia [J]. Marine Pollution Bulletin, 2009, **58**(12): 1780-1786.

[12] Negri A, Marshall P. TBT contamination of remote marine environments: Ship groundings and ice-breakers as sources of organotins in the Great Barrier Reef and Antarctica [J]. Journal of Environmental Management, 2009, **90**(1): S31-S40.

[13] Kim N S, Shim W J, Yim U H, *et al*. Assessment of tributyltin contamination in a shipyard area using a mussel transplantation approach [J]. Marine Pollution Bulletin, 2008, **57**(6-12): 883-888.

[14] Yamamoto J, Yonezawa Y, Nakata K, *et al*. Ecological risk assessment of TBT in Ise Bay [J]. Journal of Environmental Management, 2009, **90**(Suppl. 1): S41-S50.

[15] Jadhav S, Bhosle N B, Massanisso P, *et al*. Organotins in the sediments of the Zuari estuary, west coast of India [J]. Journal of Environmental Management, 2009, **90**(1): S4-S7.

[16] Cao D, Jiang G, Zhou Q, *et al*. Organotin pollution in China: An overview of the current state and potential health risk [J]. Journal of Environmental Management, 2009, **90**(1): S16-S24.

[17] **于振花. 海洋环境中有机锡的形态分析及其代谢降解研究**[D]. **青岛: 中国科学院海洋研究所**, 2009.

[18] **刘国卿, 张千, 金章东, 等. 太湖多环芳烃的历史沉积记录**[J]. **环境科学学报**, 2006, **26**(6): 981-986.

[19] Randall L, Weber J H. Adsorptive behavior of butyltin compounds under simulated estuarine conditions [J]. Science of the Total Environment, 1986, **57**(12): 191-203.

[20] **全燮, 陈硕, 薛大明, 等. 有机锡污染物在海洋沉积物中的迁移和转化**[J]. **海洋环境科学**, 1995, **14**(4): 21-26.

[21] Stewart C, Thompson J A J. Vertical distribution of butyltin residues in sediments of British Columbia harbours [J]. Environmental Technology, 1997, **18**(12): 1195-1202.

[22] Shim W J, Hong S H, Yim U H, *et al*. Horizontal and vertical distribution of butyltin compounds in sediments from shipyards in Korea [J]. Archives of Environmental Contamination and Toxicology, 2002, **43**(3): 277-283.

[23] Scrimshaw M D, Wahlen R, Catterick T, *et al*. Butyltin compounds in a sediment core from the old Tilbury basin, London, UK [J]. Marine Pollution Bulletin, 2005, **50**(12): 1500-1507.

[24] Wang X H, Hong H S, Zhao D M, *et al*. Environmental behavior of organotin compounds in the coastal environment of Xiamen, China [J]. Marine Pollution Bulletin, 2008, **57**(6-12): 419-424.

[25] Wu R S S. The Environmental impact of marine fish culture: towards a sustainable future [J]. Marine Pollution Bulletin, 1995, **31**(4-12): 159-166.

[26] Meng P J, Lin J, Liu L L. Aquatic organotin pollution in Taiwan [J]. Journal of Environmental Management, 2009, **90**(Suppl. 1): S5-S15.

[27] **卢振彬, 蔡清海, 张学敏. 厦门同安湾水产养殖对海域污染的评估**[J]. **南方水产**, 2007, **3**(1): 54-61.

[28] **赵冬梅, 王新红, 马建强, 等. 厦门海域水体中有机锡的存在形态与含量分布**[J]. **热带海洋学报**, 2007, **26**(4): 76-81.

[29] Abalos M, Bayona J M, Quevauviller P. Comprehensive evaluation of the extraction variables affecting the determination and stability of native butyl-and phenyl-tin compounds from sediment [J]. Applied Organometallic Chemistry, 1998, **12**(8-9): 541-549.

[30] **谢卫, 王新红, 郑金树, 等. 厦门海域疣荔枝螺**(*Thais clavigera*)**体内有机锡化合物含量与分布特征**[J]. **环境科学**, 2010, **31**(4): 1072-1078.

[31] **袁东星, 钟树明, 杨东宁. 厦门西港和闽江口表层沉积物中有机锡含量分布**[J]. **台湾海峡**, 2001, **20**(1): 91-95.

[32] **黄长江, 董巧香, 雷瓒, 等. 我国东南沿海3港口有机锡污染的调查**[J]. **海洋学报**, 2005, **27**(1): 57-63.

[33] De Mora S J, Stewart C, Philips D. Sources and rate of degradation of tri (*n*-butyl) tin in marina sediments near Auckland, New Zealand [J]. Marine Pollution Bulletin, 1995, **30**(1): 50-57.

[34] McGee B L, Schlekat C E, Boward D M, *et al*. Sediment contamination and biological effects in Chesapeake Bay marina [J]. Ecotoxicology, 1995, **4**(1): 39-59.

[35] Page D S, Ozbal C C, Lanphear M E. Concentration of butyl tin species in sediments associated with shipyard activity [J]. Environmental Pollution, 1996, **91**(2): 237-243.

[36] Biselli S, Bester K, Huhnerfuss H, *et al*. Concentrations of the antifouling compound irgarol 1051 and of organotins in water and sediments of German North and Baltic Sea marinas [J]. Marine Pollution Bulletin, 2000, **40**(3): 233-243.

[37] Amourux D, Tessier E, Donard O F X. Volatilization of organotin compounds from estuarine and coastal environments [J]. Environmental Science and Technology, 2000, **34**(6): 988-995.

[38] Diez S, Abalps M, Bayona J M. Organ tin contamination in sediment from the Western Mediterranean enclosures following 10 years of TBT regulation [J]. Water Research, 2002, **36**(4): 905-918.

[39] Harino H, Fukushima M, Kawai S. Temporal trends of organ tin compounds in the aquatic environment of the port of Osaka, Japan [J]. Environmental Pollution, 1999, **105**(1): 1-7.

[40] Kan-Atireklap S, Tanabe S, Sanguansin J. Contamination by butyltin compounds in sediments from Thailand [J]. Marine Pollution Bulletin, 1997, **34**(11): 894-899.

[41] Ko M M C, Bradley G C, Neller A H, *et al*. Tributyltin contamination of marine sediment of Hong Kong [J]. Marine Pollution Bulletin, 1995, **31**(4-12): 249-253.

[42] **张贵能. 高雄港区有机锡分布及其污染史研究**[D]. **台湾: 国立中山大学海洋资源研究所**, 2004.

[43] 严峻, 张干, 闵育顺, 等. 珠江三角洲表层沉积物中丁基锡的初步测定[J]. 环境科学研究, 2000, **13**(6): 3-45.

[44] Seligman P F, Valkirs A O, Stang P M, *et al*. Evidence for rapid degradation of tributyltin in a marina [J]. Marine Pollution Bulletin, 1988, **19**(10): 531-534.

[45] Lee R F, Valkirs A O, Seligman P F. Importance of microalgae in the biodegradation of tributyltin in estuarine waters [J]. Environmental Science and Technology, 1989, **23**(12): 1515-1518.

[46] 郑燕玲. 同安湾网箱养殖区污损生物生态研究[D]. 厦门: 厦门大学, 2006.

[47] De Mora S J, King N G, Miller M C. Tributyltin and total tin in marine sediments: profiles and the apparent rate of TBT degradation [J]. Environmental Technology Letters, 1989, **10**(10): 901-908.

[48] 高俊敏, 刘泽根. 环境系统中有机锡化合物的分布和归宿[J]. 上海环境科学, 2003, **22**(2): 20-25.

[49] Hwang H M, Oh J R, Kahng S H, *et al*. Tributyltin compounds in mussels, oysters, and sediment of Chinhae Bay, Korea [J]. Marine Environment Research, 1999, **47**(1): 61-70.

[50] Unger M A, Macintyre W C, Huggett R J. Sorption behavior of tributyltin on estuarine and fresh water sediments [J]. Environmental Toxicology and Chemistry, 1988, **7**(11): 907-915.

[51] Dowson P H, Bubb J M, Lester J N. A study of the partitioning and sorptive behavior of butyltins in the aquatic environment [J]. Applied Organometallic Chemistry, 1993, **7**(8): 623-633.