

网络优先数字出版时间: 2015-08-19

网络优先数字出版地址: <http://www.cnki.net/kcms/detail/45.1075.N.20150819.0947.018.html>

# 锦州湾沉积物和生物体中有机锡化合物的分布特征及生态风险评价\*

## Spatial Distribution and Ecological Risk Assessment of Organotin Compounds in Sediment and Organism of Jinzhou Bay

赵冬梅, 张 蓬, 林忠胜, 姚子伟\*\*

ZHAO Dong-mei, ZHANG Peng, LIN Zhong-sheng, YAO Zi-wei

(国家海洋局近岸海域生态与环境重点实验室, 国家海洋环境监测中心, 辽宁大连 116023)  
(Key Laboratory of Coastal Ecology and Environment of State Oceanic Administration (State Oceanic Administration), National Marine Environmental Monitoring Center, Dalian, Liaoning, 116023, China)

**摘要:**【目的】研究锦州湾沉积物和生物体中有机锡化合物(OTs)的含量及其分布特征, 为有机锡输入控制和对环境造成的生态风险评价提供基础数据。【方法】利用气相色谱配 FPD 检测器分析沉积物和生物体中 3 种丁基锡和 3 种苯基锡的含量。【结果】沉积物中 OTs 的含量为 5.89~26.6 ng Sn/g, 除三苯基锡(TPhT)外, 其它 5 种有机锡均有检出; 生物样品中含量为 13.2~170 ng Sn/g, 3 种丁基锡和 3 种苯基锡均有检出。【结论】锦州湾沉积物中的 OTs 与国内其它海区水平相当, 其组成比例显示有新的输入源; 三丁基锡(TBT)降解程度不高; 6 种生物样富集 OTs 的含量与其脂肪含量之间无显著的相关性, 且体内 OTs 的组成比例不同, 表明生物选择性富集 OTs; 沉积物中三丁基锡化合物(TBT)含量处在低筛选浓度和高筛选浓度之间, TBT 对生态环境产生中等程度的负面影响, 应当引起足够的重视。

**关键词:** 锦州湾 沉积物 有机锡 生态风险

**中图分类号:** P734.4.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1002-7378(2015)03-0179-08

**Abstract:**【Objective】In present paper, the levels and distribution of organotin (OTs) compounds in Jinzhou Bay were reported in order to supply the data for discharge control and risk assessment of organotin. 【Methods】GC equipped with FPD was applied to analyze the concentrations of three butyltins and three phenyltins in the sediments and organisms. 【Results】The total concentrations of OTs in sediments ranged from 5.89 to 26.6 ng Sn/g. Except for TPhT, the rest 5 compounds were detectable. The OTs concentrations in 6 organisms were in the range of 13.2~170 ng Sn/g with detection of all 6 compounds. 【Conclusion】

The concentrations of OTs in the sediment collected from Jinzhou Bay were identical to the other sea areas in our country. The percentages of OTs compounds indicated that the OTs was recently discharged into Jinzhou Bay. Furthermore, the TBT degraded mildly under the present environmental conditions. The concentrations of OTs in 6 organisms were not significantly linearly related with their fat contents. The composition patterns of OTs in 6 organisms were different, suggesting the organisms pos-

收稿日期: 2015-06-15

修回日期: 2015-07-28

作者简介: 赵冬梅(1982-), 女, 助理研究员, 主要从事海洋环境中污染物的环境行为研究。

\* 国家海洋局青年基金项目(2012524)和国家自然科学基金项目(41476084)资助。

\*\* 通讯作者: 姚子伟(1973-), 男, 研究员, 主要从事海洋环境中持久性有机污染物方面研究, E-mail: zwyao@nmemc.org.cn。

essed the selectivity in bioaccumulation of OTs. The results of TBT concentrations comparison in sediment with lower and higher screening value indicated that the TBT showed median-level negative influence on local eco-environment, which was worth drawing adequate attentions from scientist and government agencies.

**Key words:** Jinzhou Bay, sediment, organotin, ecological risk

## 0 引言

**【研究意义】**有机锡化合物(Organotin compounds, OTs)是有机金属化合物的一种,它的使用开始于20世纪40年代,自60年代开始产量逐年增加,80年代全世界有机锡的年产量达到 $25 \times 10^6 \sim 30 \times 10^6$  kg,约是50年代的7倍。它主要有几方面用途,包括作为PVC稳定剂、防污涂料、杀虫剂、杀菌剂、除草剂、纺织品防霉剂等。在有机锡化合物中,二有机锡和三有机锡在工业和农业上的应用价值最大,自50年代初有机锡化合物即被广泛应用于工农渔业等领域。OTs对水生生物具有毒性效应,尤其是作为抗生物附着类防污涂料的三丁基锡化合物(Tributyltin, TBT)和三苯基锡化合物(Triphenyltin, TPhT)对腹足生物具有很强的内分泌干扰作用<sup>[1]</sup>。海水中TBT浓度仅为1~2 ng/L时,就可以导致腹足类海产发生性畸变(imposex),当其浓度达300 ng/L时可对绝大多数水生生物产生明显的内分泌毒性作用,严重时可导致种群衰退乃至物种灭绝。这类物质对人类健康也有很大的危害:除内分泌毒性外,还会影响人的胚胎发育、神经系统及免疫系统等的正常功能,发达国家和地区因此制定法律法规限制有机锡类防污涂料的使用<sup>[2~4]</sup>。**【前人研究进展】**近年来的调查结果表明,我国部分近岸海域不同程度受到有机锡的污染。例如,渤海湾和胶州湾环境存在一定风险<sup>[5,6]</sup>,深圳的蛇口湾、蛇口港潮间带动物已经受到较严重的OTs污染,深圳湾的海洋生物也受到一定程度的污染,大亚湾和厦门港地区受到OTs污染程度较轻<sup>[7,8]</sup>,台湾高雄港沉积物中OTs水平不高<sup>[9]</sup>。然而,我国对海洋环境中OTs的报道相对较少,且所选取的研究区域多为面积小的典型海湾,难以综合评价我国整个海域受到OTs影响的风险水平。**【本研究切入点】**锦州湾位于渤海西北部,葫芦岛市东部,锦州市西南部,是三面靠陆、一面临海的开口浅水海湾,有五里河等7条季节性河流注入。沿岸城市葫芦岛和锦州是国家重要的老工业基地,正在运行的锦州港包括5000 t级成品油泊位及杂货泊位各一个<sup>[10,11]</sup>,排入海里的污染物总量大幅度增加,导致海洋水质急剧恶化,海洋

环境功能出现损害,锦州湾已经成为我国严重污染的海湾之一<sup>[11]</sup>。以往的研究多集中于海洋生物和非生物环境中的重金属、多环芳烃、有机氯农药等持久性有机污染物,对氯化有机锡化合物的残留和来源尚未报道。**【拟解决的关键问题】**给出锦州湾沉积物和生物样品中OTs的含量水平,并就此作出风险评价。这可作为锦州湾有机锡污染控制的参考,而且可丰富我国海区有机锡含量数据,为我国海域的生态安全评估提供依据。

## 1 材料与方法

### 1.1 样品采集

2011年8月在锦州湾海域设置4个采样断面(共15个站位,图1),用抓斗式采泥器采集沉积物,小心收集0~5 cm的表层沉积物样品。生物样品包括:舌鳎(*Cynolossus joyneri*, CJ)、花蚬子(*Ruditapes philippinarum*, RP), 蛭蚌(*Sinonovacula constricta*, SC), 白蚬子(*Macra quadrangularis*, MQ), 海虹(*Mytilus edulis*, ME), 梅章鱼(*Collichthys lucidus*, CL), 虾虎鱼(*Amblychaeturichthys hexanem*, AH)。所有样品采集后用铝箔袋包装,装入密封的PTFE塑料袋后放入冰箱保存。样品经过冷冻干燥,干燥后的样品研磨后过80目筛网,装入预先清洗后的广口玻璃瓶内,-20℃冷冻保存。

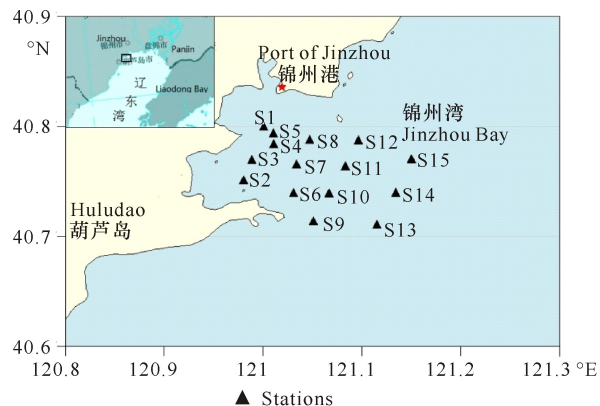


图1 研究区域的采样站位

Fig. 1 Sampling stations location in the study area of Jinzhou Bay

### 1.2 试剂

标准溶液:4种丁基锡标准溶液(monobutyltin,

MBT; dibutyltin, DBT; tributyltin, TBT; tetrabutyltin, TeBT; 10  $\mu\text{g/L}$ , tripropyltin (TPrT) 内标标准溶液(10  $\mu\text{g/L}$ )。

试剂:正己烷、盐酸/甲醇混合溶液(1:1, V:V)、硫酸溶液(0.5 mol/L)、铜粉、环庚三烯酚酮溶液(0.5%, W/V)、溴代正戊烷(格氏试剂, 2 mol/L)、无水硫酸钠, 弗罗里硅土。

### 1.3 有机锡分析

#### 1.3.1 前处理过程

分别准确称取 2 g 沉积物干样和 1 g 生物干样, 准确加入 100 ng TPrT 作为内标, 加入 20 mL 盐酸/甲醇混合溶液提取, 另外沉积物样品加入 1 g 铜粉, 浸泡过夜。提取液加入环庚三烯酚酮溶液 10 mL, 振摇 1 min 后离心分层, 转移上层萃取液, 再用 10 mL 正己烷萃取 1 次, 合并萃取液(萃取液 I); 萃取液 I 旋转蒸发浓缩至约 2 mL, 然后加入 1.5 mL 格氏试剂, 振摇 3 min, 室温下反应 40 min; 将反应好的溶液置于冰水浴中, 用滴管缓慢滴加 1~2 mL 水, 再加入 10 mL 硫酸溶液破坏过量的格氏试剂, 静置分层; 转移上层有机相, 水相继续用 5 mL 正己烷萃取 2 次, 合并萃取液(萃取液 II); 萃取液 II 用无水硫酸钠干燥, 旋转蒸发浓缩至约 2 mL; 浓缩液经弗罗里硅土/无水硫酸钠层析柱净化, 净化液旋转蒸发, 氮吹定容至 1.0 mL, 转入样品瓶中, 待测。

#### 1.3.2 色谱条件

采用安捷伦气相色谱(GC-FPD 配 610 nm 滤光片)检测。所用的毛细管色谱柱为 DB-5(0.25  $\mu\text{m}$   $\times$  0.25 mm  $\times$  30 m); 进样口温度和检测器的温度均为 250 $^{\circ}\text{C}$ ; 升温程序为 80 $^{\circ}\text{C}$  保持 1 min, 以 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  升温至 190 $^{\circ}\text{C}$ , 再以 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  升温至 280 $^{\circ}\text{C}$ , 恒温 5 min; 进样量为 2.0  $\mu\text{L}$ ; 进样方式为无分流进样; 载气为氦气, 辅助气为氮气, 点火用气为氢气和空气, 其流速分别为氮气: 2.0 mL/min, 氢气: 120.0 mL/min 和空气: 100.0 mL/min。

#### 1.3.3 质量控制

实验室分析全过程实施严格质量控制程序, 包括 2 个空白样品(野外空白 1 个、空白基质 1 个), 沉积物样品分析质控样还包括 1 个沉积物样标准参考物质。所有容器在使用前均用甲醇和二氯甲烷进行清洗并在 450 $^{\circ}\text{C}$  下加热 4 h。每 12 个样品进行 1 个空白试验, 结果表明, 所有空白试验有机锡单体的检出浓度值均为未检出。对标准参考物质 BCR462(近岸沉积物)的分析结果如表 1, 所测得的值均在标准参考物质的范围之内, 数据真实可靠。采用三

倍的信噪比作为检出限, MBT 的检出限为 0.70 ng Sn/g(沉积物)和 0.60 ng Sn/g(生物), DBT 的检出限为 0.50 ng Sn/g(沉积物)和 0.40 ng Sn/g(生物), TBT 的检出限为 0.20 ng Sn/g(沉积物)和 0.30 ng Sn/g(生物)。

表 1 标准参考物质 BCR462 中 OTs 含量实验室测定值与标称值的对比

Table 1 Comparison of OTs concentration from samples in our Laboratory with the reference material

化合物 Compound	标称值 Nominal value ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	实验室实测 Measured value ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )
TBT	54 $\pm$ 15	55.61 $\pm$ 2.54
DBT	68 $\pm$ 12	72.18 $\pm$ 4.40

### 1.4 沉积物中有机质含量分析

沉积物中有机质(TOC, total organic compounds)的含量分析参考《海洋监测规范》(GB 17378)。称取 0.5 g 沉积物干样于试管中, 加 0.1 g 硫酸银, 10.00 mL 重铬酸钾-硫酸标准溶液(在试管口放置小漏斗, 以防止加热时溶液溅出)。将一批试管(内有空白样 2 个; 经 500 $^{\circ}\text{C}$  左右焙烧 2 h 后磨细至 80 目的沉积物样品), 置于(175 $\pm$ 5) $^{\circ}\text{C}$  油浴锅中加热, 待试管内溶液沸腾时开始计时, 5 min 后将试管内的溶液及残渣倒入 250 mL 烧杯中, 将冲洗小漏斗及试管的水洗液并入烧杯中(控制总体积为 60~70 mL)。加入 5 mL 磷酸溶液, 用硫酸亚铁标准溶液滴定至黄色大部分褪去, 加入 2~3 滴苯基代邻氨基苯甲酸指示剂溶液, 继续滴至溶液由紫色突变到绿色即为终点。根据下列公式计算沉积物中有机质含量:

$$W_{oc} = \frac{c\text{Fe}^{2+}(V_1 - V_2) \times 0.003}{M(1 - W_{H_2O})} \times 100\%$$

式中,  $W_{oc}$ : 有机质含量(质量分数, %);  $c\text{Fe}^{2+}$ : 硫酸亚铁标准溶液的浓度(mol/L);  $V_1$ : 滴定空白样品时硫酸亚铁溶液用量(mL);  $V_2$ : 滴定样品时硫酸亚铁溶液用量(mL);  $M$ : 样品称取质量(g);  $W_{H_2O}$ : 样品含水率(质量分数, %)。

### 1.5 生物样脂肪含量分析

生物样的脂肪含量采用重量法分析。称取 10 g 冷冻干燥后的生物样品, 置于体积为 500 mL 具塞磨口圆底烧瓶中, 用氯仿: 甲醇(V:V=2:1)混合溶液 100 mL 超声萃取 30 min, 过滤后, 转移萃取液至 1000 mL 分液漏斗中。生物样再重复萃取 2

次,收集3次滤液。用1/5体积的0.9%(W/V)氯化钠溶液洗涤滤液,于漏斗中静置分层,用圆底烧瓶收集氯仿层,收集前称取烧瓶质量;然后用Büchi旋转蒸发仪(R-210)蒸干,称重烧瓶质量至恒重。用如下公式计算总脂肪含量:

$$\text{FAT} = \frac{M_{\text{BS}} - M_{\text{B}}}{M} \times 100\%$$

式中,FAT:样品脂肪含量(质量分数,%); $M_{\text{BS}}$ :恒重后烧瓶的质量(g); $M_{\text{B}}$ :收集前烧瓶的质量(g); $M$ :样品称取质量(g)。

## 2 结果和分析

### 2.1 沉积物中 OTs 化合物含量分布

#### 2.1.1 OTs 含量

在锦州湾的表层沉积物中,DBT和TBT在所有站位中均检出,二苯基锡(DPhT)在绝大多数站位检出(检出率为80.0%),MBT和单苯基锡(MPhT)检出率低于30%,TPhT均未检出。总有机锡化合物( $\Sigma$ OTs)含量为(12.8±5.48)ng Sn/g(平均值±标准偏差)。其中各种化合物的水平如下:MBT含量为(0.81±2.12)ng Sn/g;DBT含量为(3.17±2.89)ng Sn/g;TBT含量为(8.55±4.78)ng Sn/g;MPhT含量为(0.10±0.30)ng Sn/g;DPhT含量为(0.21±0.18)ng Sn/g(表2)。

根据Dowson等<sup>[12]</sup>对沉积物中TBT污染程度评价等级,锦州湾受到TBT的污染程度中等(中度:8.2~41 ng Sn/g),但是远低于国外某些河流和港口,与国内港口海湾含量相近(表3)。由于有机

表2 沉积物中 OTs 的含量(ng Sn/g)

Table 2 Concentrations of organotin compounds in the sediment(ng Sn/g)

样品 Sample	MBT	DBT	TBT	MPhT	DPhT	TPhT	$\Sigma$ OTs
S1	0.52	2.48	5.64	N. D.	0.55	N. D.	9.18
S2	N. D.	2.16	24.0	N. D.	0.38	N. D.	26.6
S3	0.26	1.40	10.0	N. D.	0.27	N. D.	12.0
S4	0.06	1.24	7.91	N. D.	0.22	N. D.	9.42
S5	N. D.	11.4	4.80	N. D.	N. D.	N. D.	16.2
S6	3.19	1.86	7.25	N. D.	0.05	N. D.	12.4
S7	7.89	2.07	7.90	N. D.	N. D.	N. D.	17.9
S8	N. D.	3.93	4.65	N. D.	0.10	N. D.	8.68
S9	N. D.	2.85	5.75	N. D.	N. D.	N. D.	8.59
S10	N. D.	3.37	9.64	1.08	0.09	N. D.	14.2
S11	N. D.	2.03	7.98	0.47	0.20	N. D.	10.7
S12	N. D.	1.67	6.77	N. D.	0.37	N. D.	8.81
S13	N. D.	0.80	4.94	N. D.	0.15	N. D.	5.89
S14	0.17	1.96	8.94	N. D.	0.52	N. D.	11.6
S15	N. D.	8.28	12.1	N. D.	0.31	N. D.	20.7

注:“N. D.”表示未检出。Note:“N. D.”represents not detected.

锡的主要来源为早期船舶和建筑物的防污油漆,吞吐量较高的港口海域中 $\Sigma$ OTs的含量相对较高<sup>[2,13]</sup>;雷瓚<sup>[14]</sup>指出二者存在明显的线性正相关关系,因此锦州湾沉积物中 $\Sigma$ OTs的含量低可能与锦州港的吞吐量较低有关。

#### 2.1.2 OTs 分布

就OTs总量而言,其整体分布趋势为岸边稍高于湾内。从靠近岸边到开放海域4个采样断面 $\Sigma$ OTs的平均浓度逐渐下降,说明OTs含量随着采样点离港口距离的增加而下降。S2、S5和S15站位沉积物中OTs含量较高,其中S2和S5站位分别位于五里河与青浦河入海口附近,表明河流输入可能是锦州湾沉积物中OTs的重要来源;而S15出现高值,但其周围站位沉积物中OTs含量较低,不排除该点为异常值的可能(图2)。采用线性相关分析探讨沉积物中有机质含量对OTs分布的影响,发现二者无明显的线性相关性(TBT: $R^2 = 0.399, P < 0.01$ ;DBT: $R^2 = 0.026, P > 0.05$ ;DPhT: $R^2 = 0.045, P > 0.05$ )。

#### 2.1.3 OTs 组成

TBT结构不稳定,容易分解。沉积物中TBT的降解速率要小于在海水中,Dowson等<sup>[12]</sup>报道TBT在沉积物中的半衰期为360~775 d,而Seligman等<sup>[15]</sup>报道TBT在水中的半衰期只有6~19 d,沉积物中则长达数月。DBT是TBT分解的中间产物,结构同样不稳定,与TBT相比更容易见光分解。MBT则属于分解终产物,结构相对稳定。丁基

锡降解指数(BDI)通常用来表征环境中 TBT 的降解程度,如果 BDI 小于 1,则说明降解程度较低<sup>[16]</sup>。

表 3 其他研究区域沉积物中 OTs 的浓度 (ng Sn/g)

研究区域 Study area	MBT	DBT	TBT
圣劳伦斯河 <sup>[17]</sup> The St. Lawrence River	4~989	45~997	97~888
孟买港 <sup>[18]</sup> Mumbai harbors	/	N. D. ~131	4.5~1193
斯海尔德河 <sup>[19]</sup> The Scheldt estuary	16~36	16~123	45~156
土佐湾 <sup>[20]</sup> Tosa Bay	5.4~33	1.1~14.1	0.2~41
骏河湾 <sup>[20]</sup> Suruga Bay	36~54	2.1~3.0	1.5~2.9
Nankai 海峡 <sup>[20]</sup> Nankai Trough	36~77	1.3~2.6	0.9~5.0
高雄港 <sup>[9]</sup> Kaohsiung Harbor	0.7~5.4	0.5~26.1	2.3~27.6
惠阳港 <sup>[21]</sup> Huiyang Harbour	2.30	0.04	31.68
珠江三角洲 <sup>[21]</sup> Pearl River Delta	31.5	22.54	16.54
厦门同安湾 <sup>[22]</sup> Tong'an Bay	3.07	9.70	10.4
厦门港 <sup>[22]</sup> Xiamen Harbour	4.84~39.15	N. D.	6.94~174.67
汕头港 <sup>[14]</sup> Shantou Harbour	4.79~76.56	N. D. ~0.53	0.32~14.65
海门港 <sup>[14]</sup> Haimen Harbour	2.52~78.87	N. D. ~0.45	2.14~18.69
汕尾港 <sup>[14]</sup> Shanwei Harbour	6.39~393.92	N. D.	0.92~6.08

注:“N. D.”表示未检出。Note:“N. D.”represents not detected.

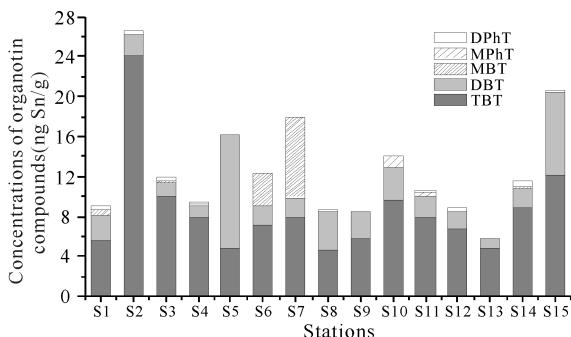


图 2 OTs 在各站沉积物中的分布趋势

Fig. 2 Distribution tendency of OTs in the sediments of study area

在本次调查中发现,锦州湾沉积物中各站

OTs 组成变化较大,规律性不明显(图 3)。整体看来,丁基锡是主要成分,苯基锡所占比例低;TBT 和 DBT 是主要成分,所占比例为 55.8%~100%。其中,站位 S5、S8 和 S9 的 DBT 比例显著升高,S6 和 S7 站位的 MBT 含量较高,S10 和 S11 站位苯基锡的比例高于其他站位。TBT 和 DBT 检出占比高说明锦州湾中的有机锡污染物有新鲜输入。只有站位 S5 和 S7 的 BDI 指数大于 1(分别为 2.38 和 1.26),说明其降解比例比较小。

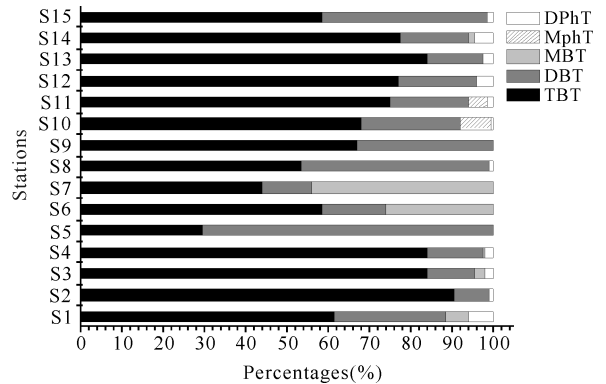


图 3 锦州湾沉积物中 OTs 所占的比例

Fig. 3 Percentages of organotin compounds in the sediments collected from Jinzhou Bay

## 2.2 生物样品中 OTs 含量与组成

生物体中  $\Sigma$ OTs 含量为 13.2~170 ng Sn/g,各化合物的含量范围如表 4 所示。其中,生物体中有机锡污染物含量最高的是梅章鱼,其次为虾虎鱼和白蚬子,而舌鳎、花蚬子、蛭蛭和海虹体内  $\Sigma$ OTs 含量基本一致,比梅章鱼等含量低一个数量级(图 4)。采用线性相关分析生物体内脂肪含量对其富集有机锡能力的影响,结果表明无论  $\Sigma$ OTs 还是单化合物,其含量与脂肪含量之间均无显著的线性相关性。

表 4 生物样品中 OTs 的浓度 (ng Sn/g)

Table 4 Concentrations of organotin compounds in organisms (ng Sn/g)

样品 Sample	MBT	DBT	TBT	MPhT	DPhT	TPhT	$\Sigma$ OTs
CJ	N. D.	10.5	5.06	0.901	N. D.	N. D.	16.5
RP	6.65	5.32	1.24	N. D.	N. D.	N. D.	13.2
SC	11.0	3.80	1.85	0.483	N. D.	N. D.	17.2
MQ	49.5	9.25	3.33	0.882	39.5	1.06	104
ME	N. D.	4.91	3.02	1.97	9.39	N. D.	19.3
CL	N. D.	11.8	20.2	1.10	137	N. D.	170
AH	9.37	14.07	3.85	1.39	98.9	0	128

注:“N. D.”表示未检出。Note:“N. D.”represents not detected.

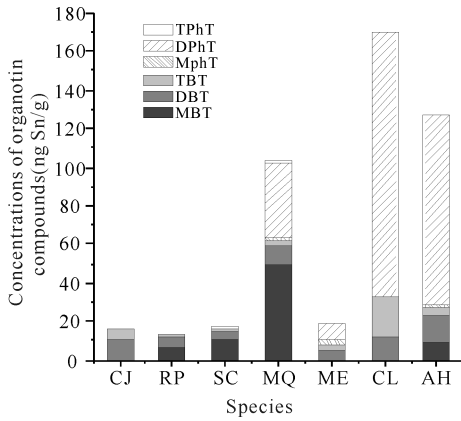


图4 锦州湾生物中 OTs 含量分布

Fig. 4 Concentrations of the organotin compounds in the organisms collected from Jinzhou Bay

不同物种体内富集的 OTs 组成差异较大,其组成比例如图 5 所示。虾虎鱼、梅章鱼和海虹体内 DPPhT 含量最高,白蚬子和花蚬子体内 MBT 含量最高,舌鳎体内 TBT 含量最高。

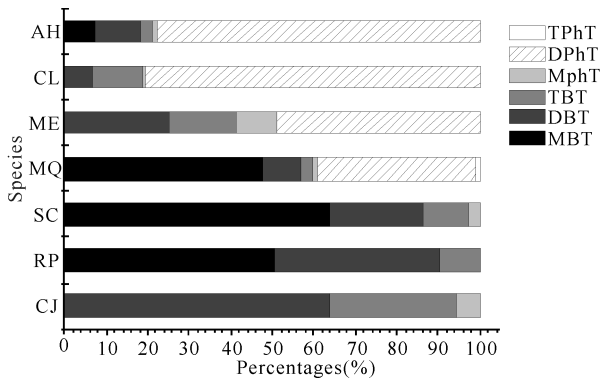


图5 生物体内 OTs 的组成

Fig. 5 Percentages of organotin compounds in the organisms collected from Jinzhou Bay

### 2.3 风险评价

沉积物中生态毒性通过将残留水平与 TBT 毒性指导值比较得到,这种方法尽管存在很多缺陷,但不失为一个有效的生态风险筛选手段<sup>[23,24]</sup>。本文采用美国环保署提出的低筛选值(Lower Screening Value, LSV)和高筛选值(Higher Screening Value, HSV),其值分别为 5.15 ng Sn/g 1% TOC 和 72.04 ng Sn/g 1% TOC<sup>[9,25]</sup>。

将本研究沉积物中 TBT 含量用 1% TOC 校正后, TBT 的浓度为  $(47.1 \pm 45.7)$  ng Sn/g 1% TOC,所有站点测定值均高于 LSV 值, S09 和 S11 站点测定值高于 HSV,由此可见锦州湾沉积物中 TBT 产生中等程度的生态毒性。

## 3 结论

(1) 锦州湾沉积中监测到丁基锡和苯基锡化合

物,总体含量水平低于国外大型港口,与国内其他海区水平接近。OTs 的组成显示锦州湾仍有新输入源。TBT 的降解比例低。

(2) 采自锦州湾的 6 种生物样体内均监测到有机锡化合物,而富集的成分各不相同。生物样中 OTs 的含量与分析对象体内的脂肪含量之间无显著的线性关系。

(3) 基于 TBT 浓度进行评价,锦州湾沉积物内 TBT 的水平对生态环境产生中等程度的负面影响,应当引起足够的重视。

### 参考文献:

- [1] Lyssimachou A, Navarro J C, Bachmann J, et al. Triphenyltin alters lipid homeostasis in females of the ramshorn snail *Marisa cornuarietis* [J]. Environmental Pollution, 2009, 157(5): 1714-1720.
- [2] 邓利, 陈大玮, 黎韵, 等. 深圳大鹏湾和大亚湾近岸海水及潮间带动物的有机锡污染 [J]. 热带海洋学报, 2010, 29(4): 112-117.  
Deng L, Chen D W, Li Y, et al. Organotin contamination in seawater and marine animals along intertidal zone at Dapeng Bay and Daya Bay of Shenzhen, China [J]. Journal of Tropical Oceanography, 2010, 29(4): 112-117.
- [3] Murai R, Sugimoto A, Tanabe S, et al. Biomagnification profiles of tributyltin (TBT) and triphenyltin (TPT) in Japanese coastal food webs elucidated by stable nitrogen isotope ratios [J]. Chemosphere, 2008, 73(11): 1749-1756.
- [4] Dowson P H, Bubb J M, Lester J N. Temporal distribution of organotins in the aquatic environment: Five years after the 1987 UK retail began on TBT-base antifouling paints [J]. Marine Pollution Bulletin, 1993, 26: 487-494.
- [5] 张丽笑, 苏荣国, 张传松, 等. 固相微萃取-气质联用测定胶州湾海水中有机锡化合物 [J]. 中国科学: 化学, 2010, 40(8): 1149-1155.  
Zhang L X, Su R G, Zhang C S, et al. Determination of organotin compounds in seawater of Jiaozhou Bay by GC-MS [J]. Scientia Sinica Chimica, 2010, 40(8): 1149-1155.
- [6] 安立会, 张燕强, 宋双双, 等. 渤海湾有机锡污染对野生脉红螺的生态风险 [J]. 环境科学, 2013, 34(4): 1369-1373.  
An L H, Zhang Y Q, Song S S, et al. Study on the ecological risk of wild veined rapa whelk (*Rapanavenosa*) exposed to organotin compounds in Bohai Bay, China

- [J]. *Environmental Science*, 2013, 34(4): 1369-1373.
- [7] 邓利,黎韵,陈大玮,等. 深圳蛇口港及深圳湾潮间带动物的有机锡污染[J]. *环境科学与技术*, 2009, 32(6): 20-25.
- Deng L, Li Y, Chen D W, et al. Organotin pollution in marine animals along intertidal zone at Shekou Harbor and Shenzhen Bay[J]. *Environmental Science & Technology*, 2009, 32(6): 20-25.
- [8] 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
- Xie W, Wang X H, Zheng J S, et al. Occurrence and distribution of organotin compounds in *Thais clavigera* from Xiamen Coast[J]. *Environmental Science*, 2010, 31(4): 1072-1078.
- [9] Chen C W, Chen C F, Dong C D, et al. Composition and source of butyltins in sediments of Kaohsiung Harbor, Taiwan[J]. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 2015, 156: 134-143.
- [10] 徐绍管,马启敏,李泽利,等. 锦州湾表层沉积物中多环芳烃测定与生态风险评价[J]. *环境化学*, 2011, 30(11): 1900-1905.
- Xu S Q, Ma Q M, Li Z L, et al. Determination and risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons in surface sediment from Jinzhou Bay, China[J]. *Environmental Chemistry*, 2011, 30(11): 1900-1905.
- [11] 蒋楠,周刚,曹立华,等. 锦州湾海洋污染损失价值估算[J]. *海洋开发与管理*, 2014, 11: 97-105.
- Jiang N, Zhou G, Cao L H, et al. The estimation of losses resulting from marine pollution in Jinzhou Bay [J]. *Marine Exploration and Management*, 2014, 11: 97-105.
- [12] Dowson P H, Bubb J M, Lester J N. Persistence and degradation pathways of tributyltin in freshwater and estuarine sediments[J]. *Estuarine Coastal and Shelf Science*, 1996, 42: 551-562.
- [13] 黄长江,董巧香,雷瓚,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.
- Huang C J, Dong Q X, Lei Z, et al. An investigation of organotin compound contamination in three harbors along southeast coast of China[J]. *Acta Oceanologica Sinica*, 2005, 27(1): 57-63.
- [14] 雷瓚. 有机锡分析方法的建立以及东南沿海有机锡污染状况调查[D]. 广州:暨南大学, 2003.
- Lei Z. Studys on the Determination of Organotins and Surveys on Organotins Pollution in Harbors along the Southeast Coast of China[D]. Guangzhou: Jinan University, 2003.
- [15] Seligman P F, Maguire R J, Lee R F, et al. Persistence and fate of tributyl tin in aquatic ecosystems[M]// Champ M A, Seligman P F (eds.). *Organotin: Environmental Fate and Effects*. London: Chapman and Hall Publishers, 1996.
- [16] Díez S, Abalos M, Bayona J M. Organotin contamination in sediments from the Western Mediterranean enclosures following 10 years of TBT regulation[J]. *Water Research*, 2002, 36: 905-918.
- [17] Regoli L, Chan H M, de Lafontaine Y, et al. Organotins in zebra mussels (*Dreissena polymorpha*) and sediments of the Quebec City Harbor area of the St. Lawrence River [J]. *Aquatic Toxicology*, 2001, 53: 115-126.
- [18] Bhosle N B, Garg A, Harji R, et al. Butyltins in the sediments of Kochi and Mumbai harbors, west coast of India[J]. *Environment International*, 2006, 32: 252-258.
- [19] Verslycke T, Vethaak A D, Arijs K, et al. Flame retardants, surfactants and organotins in sediment and mysid shrimp of the Scheldt estuary (The Netherlands)[J]. *Environment Pollution*, 2005, 136: 19-31.
- [20] Harino H, Iwasaki N, Arai T, et al. Occurrence of antifouling biocides and fluorinated alkyl compounds in sediment core from deep sea: Suruga Bay, Tosa Bay, and Nankai Trough, Japan[J]. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 2009, 57: 661-669.
- [21] 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): 43-45.
- Yan J, Zhang G, Min Y S, et al. Primary determination of butyltins in sediments of Pearl River Delta[J]. *Research of Environmental Sciences*, 2000, 13(6): 43-45.
- [22] 王新红,吴玉玲,蔡雅容,等. 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[J]. *环境科学*, 2011, 32(7): 1916-1923.
- Wang X H, Wu Y L, Cai Y R, et al. Pollution history and sources of organotin compounds in aquaculture water of Tong'an Bay, Xiamen [J]. *Environmental Science*, 2011, 32(7): 1916-1923.
- [23] Díez S, Bayona J M. Butyltin occurrence and risk assessment in the sediments of the Iberian Peninsula [J]. *Journal of Environment Management*, 2009, 90: S25-S30.
- [24] Sousa A C, Laranjeiro G, Takahashi S, et al. ImPOSEX and organotin prevalence in a European post-legisla-

- tive scenario: Temporal trends from 2003 to 2008[J]. *Chemosphere*, 2009, 77(4): 566-573.
- [25] Roy F. Weston. Recommendation for Screening Values for Tributyltin in Sediments at Superfund Sites in Puget Sound, Washington [EB/OL]. US EPA (US Environmental Protection Agency), 1996 [2015-04-12]. DCN 4000-09-013-ADDS, 13-01-AADK, 33-01-AAAV. [http://yosemite.epa.gov/r10/cleanup.nsf/9f3c21896330b4898825687b007a0f33/eed7737e35c68e5b88256d83006048c6/\\$file/screeningtributyltin1996.pdf](http://yosemite.epa.gov/r10/cleanup.nsf/9f3c21896330b4898825687b007a0f33/eed7737e35c68e5b88256d83006048c6/$file/screeningtributyltin1996.pdf).
- (责任编辑:米慧芝)
- 
- (上接第 172 页 Continue from page 172)
- [13] 赵保仁. 长江口外的上升流现象[J]. *海洋学报*, 1993, 15(2): 108-114.  
Zhao B R. The upwelling off the Yangtze River Estuary[J]. *Acta Oceanologica Sinica*, 1993, 15(2): 108-114.
- [14] 吕新刚, 乔方利, 夏长水, 等. 长江口外及浙江沿岸夏季上升流的潮生机制[J]. *中国科学(D辑)*, 2007, 37(1): 133-144.  
Lv X G, Qiao F L, Xia C S, et al. The tidal mechanism of summer upwelling off Yangtze River Estuary and Zhejiang coast[J]. *Science in China (Earth Science)*, 2007, 37(1): 133-144.
- [15] Tierney J E, Russell J M. Distributions of branched GDGTs in a tropical lake system: Implications for lacustrine application of the MBT/CBT paleoproxy[J]. *Organic Geochemistry*, 2009, 40: 1032-1036.
- [16] Blaga C I, Reichart G J, Schouten S, et al. Branched glycerol dialkyl glycerol tetraethers in lake sediments: Can they be used as temperature and pH proxies? [J]. *Organic Geochemistry*, 2010, 41: 1225-1234.
- [17] Xie S, Pancost R D, Chen L, et al. Microbial lipid records of highly alkaline deposits and enhanced aridity associated with significant uplift of the Tibetan Plateau in the Late Miocene [J]. *Geology*, 2012, 40(4): 291-294. DOI:10.1130/G32570.1.
- (责任编辑:米慧芝)