

长江口底层水中有机锡赋存特征及其在低氧区的行为

黄清辉¹, 闻翔¹, 戴琦¹, 陈玲¹, 王锐¹,
尹大强¹, 王殿常², 丁玲³, 施蓓³

(1. 同济大学长江水环境教育部重点实验室, 上海200092; 2. 中国长江三峡集团有限公司长江生态环境工程研究中心, 北京100038;
3. 上海勘测设计研究院有限公司, 上海200335)

摘要: 2019年夏季在长江口—东海海域纵向断面上进行现场采样和观测, 获取了12个走航站位和低氧区1个连续测站的水质数据和24个底层水样, 样品经过滤、固相萃取和乙基化衍生等处理后利用气相色谱-质谱联用仪检测了9种有机锡化合物浓度, 旨在分析其在长江口海域的空间分布和潮汐变化特征, 并探索其在口外低氧区的行为。结果表明, 在长江口海域底层水体中溶解态有机锡质量浓度范围为33.9~203 ng·L⁻¹ (以Sn计, 以下同), 平均值为125 ng·L⁻¹; 仅有42%样品检出三丁基锡(TBT), 其质量浓度最高可达53.1 ng·L⁻¹, 其余8种有机锡化合物检出率可达92%~100%。其中, 甲基锡类质量浓度为(36.7 ± 16.2) ng·L⁻¹, 约占溶解态有机锡质量浓度的20%~40%; 丁基锡类质量浓度为(33.1 ± 22.0) ng·L⁻¹, 约占溶解态有机锡质量浓度的16%~45%; 苯基锡类质量浓度为(55.7 ± 12.4) ng·L⁻¹, 约占溶解态有机锡质量浓度的26%~59%。在河口最大浑浊带和口外低氧区, 以及低氧区的涨潮流向落潮流转换阶段, 底层水出现溶解态有机锡的质量浓度峰值, 主要增加的是TBT及一取代有机锡化合物。研究还发现, 三苯基锡(TPhT)和一丁基锡(MBT)质量浓度随溶解氧饱和度降低而增加。潮汐影响下底边界层中的再悬浮和还原溶解过程, 导致底层水中的TBT和TPhT等有机锡呈现脉冲式暴露, 其生态风险值得进一步关注和研究。

关键词: 溶解态有机锡; 再悬浮; 低氧; 底边界层; 潮汐作用

中图分类号: X55; X832

文献标志码: A

Occurrence of Organotin in Bottom Water of the Yangtze River Estuary and Its Behavior in the Seasonally Hypoxic Zone

HUANG Qinghui¹, WEN Xiang¹, DAI Qi¹, CHEN Ling¹,

WANG Rui¹, YIN Daqiang¹, WANG Dianchang²,
DING Ling³, SHI Bei³

(1. Key Laboratory of Yangtze River Water Environment of the Ministry of Education, College of Environmental Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China; 2. Research Center for Eco-Environmental Engineering, China Three Gorges Corporation, Beijing 100038, China; 3. Shanghai Investigation, Design and Research Institute Co. Ltd., Shanghai 200335, China)

Abstract: In the summer of 2019, field sampling and observation were conducted at 12 sites and one anchor station (at the seasonally hypoxic zone) along a longitudinal section from the Yangtze River (Changjiang) estuary to the East China Sea. The water quality data in the vertical profile and bottom water samples were collected. After sample filtration, solid phase extraction and ethylating derivatization, the concentrations of nine organotin compounds were detected by gas chromatography-mass spectrometry. The purpose of this study was to analyze its spatial distribution and tidal variation in the Yangtze River estuary, and to explore its behavior in the low oxygen area outside the estuary. The results show that the concentrations of dissolved organotin in the bottom water of the Yangtze River Estuary ranges from 33.9 to 203 ng·L⁻¹ (as Sn), with an average of 125 ng·L⁻¹. Tributyltin (TBT) is detected in only 42% of the samples, and the highest concentration of TBT is 53.1 ng·L⁻¹. The detection rates of the other eight organotin compounds were 92% to 100%. The methyltin concentrations are (36.7 ± 16.2) ng·L⁻¹, accounting for 20% to 40% of the total concentrations of dissolved organotin species. The concentrations of butyltin are (33.1

收稿日期: 2021-06-01

基金项目: 中央高校基本科研业务费专项资金(22120170057); 中国长江三峡集团科研项目(201903173)

第一作者: 黄清辉(1977—), 男, 副教授, 博士生导师, 理学博士, 主要研究方向为河口环境污染过程。

E-mail: qhhuang@tongji.edu.cn



论文
拓展
介绍

± 22.0) $\text{ng} \cdot \text{L}^{-1}$, accounting for about 16% to 45%. The concentrations of phenyltin are (55.7 ± 12.4) $\text{ng} \cdot \text{L}^{-1}$, accounting for about 26% to 59%. In the estuarine turbidity maximum zone and the coastal seasonally hypoxic zone, as well as in the tidal transition stage from flood tide to ebb tide, the concentrations of dissolved organotin species in bottom water peak, which is mainly attributed to the increase of dissolved TBT and mono-substituted organotin compounds. It is also found that the concentrations of triphenyltin (TPhT) and monobutyltin (MBT) increase with the decrease of dissolved oxygen saturation. The tide-driven resuspension and reductive dissolution in the bottom boundary layer lead to pulsed exposure of organotin such as TBT and TPhT in the bottom water, which may pose ecological risk to marine benthos and deserves further attention and research.

Key words: dissolved organotin compounds; resuspension; hypoxia; bottom boundary layer; tide effects

有机锡化合物(OTCs)用途广泛,可在河口近岸水体、沉积物和生物体中检出^[1-2]。OTCs具有较强的内分泌干扰效应,其中三丁基锡(TBT)和三苯基锡(TPhT)可在极低浓度水平对腹足类产生内分泌干扰作用,并导致性畸变,引发种群衰退乃至物种灭绝^[3],因而有机锡的环境行为与效应备受关注。

自TBT有关禁令生效以来,发达国家沿海地区TBT污染问题有所缓解,但在沉积物中仍持久存在。智利、巴西、阿根廷、印度、南非等发展中国家的港口近岸沉积物中丁基锡(BTs)污染问题逐渐凸显^[3-6]。我国从北方的大连至南方的三亚的沿海水体沉积物和生物样品也曾经受到OTCs的严重污染^[7],均发现过海洋腹足类性畸变种,以东南沿海的台湾、厦门、香港等地尤为突出^[8-10]。近年来我国TBT污染有所缓解,但舟山海域仍发现腹足类性畸变现象^[11],渤海湾、锦州湾及长江口和香港海域等地沉积物和生物中OTCs污染仍有报道^[12-13],且南方沿海水生动物体中TPhT污染问题逐渐凸显^[14-15]。

河口是河流与海水的过渡地带,具有显著的陆海相互作用。长江口作为世界超大河口之一,既是长三角地区重要的城市水源地,也是许多稀有物种(如中华鲟)的重要栖息地和繁殖地,同时其邻近海域是江浙沪的重要渔场。据报道,长江口及邻近海域沉积物和鱼贝类生物中普遍检出有机锡,对海洋生物及人体健康具有潜在威胁^[2]。近年来,长江口

外冲淡水羽状锋与上升流交汇区—20 m水深以下的底层水体经常出现低氧事件,呈现显著的季节性和潮汐性变化,且主要发生于水-沉积物界面附近的底边界层中^[16-17]。已有证据表明,有机锡污染在长江干流及三峡库区水体中存在^[18-19],但长江河口水体中有机锡的赋存状况以及低氧事件等河口关键过程对于有机锡形态分布的影响如何,尚不明确。

因此,本研究旨在调查长江口至近海的典型断面底层水中有机锡赋存特征的空间变化及其在低氧区的潮汐变化规律;在此基础上,试图探究低氧事件下有机锡的环境行为。

1 材料与方法

1.1 样品采集

2019年8月,选取长江口—东海纵断面C1、C4、C6~C10、C12、B15、C13~C15等12个站位进行垂线观测,如图1所示,用温盐深探测仪(CTD)测定水温、盐度、水深、pH、浊度及溶解氧(DO)等水文水质数据,并在离海底2 m左右采集底层水样各4 L;在C13站位进行半日潮周期内连续采样观测(1次·h⁻¹)。其中,C6~C8处于最大浑浊带核部^[2],水深小于6 m,底层水浊度在110 NTU以上,盐度变化范围较大,溶解氧饱和度基本都在60%以上,而C12、B15、C13处于羽状锋/上升流交汇区^[2,16],水深基本在20 m以上,底层水浊度在60~90 NTU之间,盐度变化不大,溶解氧饱和度基本在30%以下(表1)。底层水样经大体积过滤器(装有经450 °C高温灼烧后的玻璃纤维滤纸GF/F)去除悬浮物后,使用4 L棕色玻璃瓶收集滤液,4 °C冷藏保存,回实验室后尽快进行固相萃取。

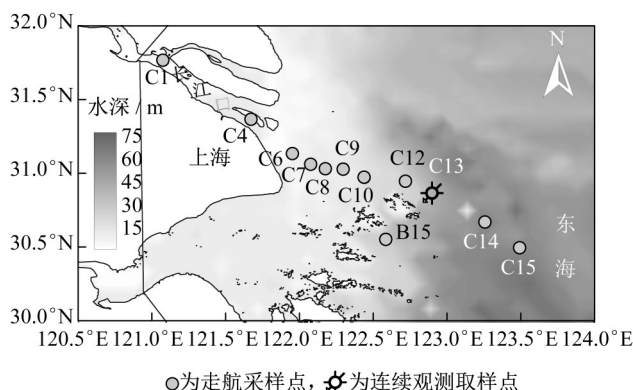


图1 长江口底层水采样点位分布示意图

Fig.1 Distribution diagram of bottom water sampling sites in the Yangtze River estuary

表1 采样点位及底层水样基本信息

Tab.1 Basic information of sampling sites and bottom water samples

采样点	经度/(°)	纬度/(°)	水深/m	盐度	DO饱和度/%	浊度/NTU	水温/°C	pH
C1	121.06	31.78	13.5	0.15	67.7	57.1	28.9	7.83
C4	121.66	31.37	13.0	0.15	71.2	114.0	28.8	7.89
C6	121.91	31.15	8.0	0.11	64.0	112.0	27.7	7.86
C7	122.15	31.03	6.3	12.20	60.3	112.0	26.7	7.79
C8	122.23	31.02	8.2	15.40	62.3	123.0	27.5	7.83
C9	122.36	31.00	10.4	19.50	50.2	122.0	26.8	7.80
C10	122.45	30.97	11.0	26.90	38.9	96.4	25.1	7.82
B15	122.41	30.32	34.0	29.60	33.1	—	25.1	7.89
C12	122.74	30.94	23.0	31.50	20.6	89.3	24.0	7.78
C13	122.89	30.81	33.0	33.60	15.1	64.5	22.1	7.76
C14	123.25	30.67	58.5	34.40	26.5	8.3	19.7	7.84
C15	123.50	30.51	57.0	34.40	32.3	4.7	20.0	7.84

1.2 实验材料

标准品:一甲基三氯化锡(MMT,99.9%)购于日本林纯药工业株式会社;二甲基二氯化锡(DMT,99.9%)、三甲基氯化锡(TMT,98%)、一丁基三氯化锡(MBT,95%)、二丁基二氯化锡(DBT,97.2%)、三丁基氯化锡(TBT,95%)、一苯基三氯化锡(MPhT,98%)、二苯基二氯化锡(DPhT,97%)、三苯基一氯化锡(TPhT,96%)、内标三丙基氧化锡(TPrT,96%)均购于德国Dr. Ehrenstorfer公司。

其他材料:甲醇(CNW公司,德国,色谱纯99.8%);正己烷(CNW公司,德国,色谱纯95%);四乙基硼化钠(CNW公司,德国,98%);醋酸、醋酸钠、氢氧化钠、氢氧化钾为分析纯,购于国药集团化学试剂有限公司;实验用水为超纯水净化系统制备的Milli-Q超纯水(18.2 MΩ·cm)。

1.3 样品前处理

采用SCX小柱(500 mg/6 mL,CNW公司)进行固相萃取,小柱先用5 mL甲醇活化,再准确量取1 L底层水样匀速通过小柱,淋洗之后用5 mL洗脱液进行洗脱。洗脱溶液为氯化铵,浓度为0.8 mol·L⁻¹,溶剂为水:甲醇:乙酸=3:7:1(体积比)的混合溶剂。在收集的洗脱液中加入1 mL 2 mol·L⁻¹的NaOH溶液和20 mL 1 mol·L⁻¹醋酸/醋酸钠缓冲溶液(pH=4.5)、100 μL 1 mg·L⁻¹内标TPrT、4 mL正己烷和0.6 mL四乙基硼酸钠衍生剂(10 g·L⁻¹),在摇床中以转速150 r·min⁻¹混合衍生60 min,静置30 min。取衍生后的上层有机相2 mL于氮吹瓶中将氮气浓缩定容至0.5 mL,上气相色谱-质谱仪进行定量分析。

1.4 仪器分析

有机锡化合物定性和定量分析采用气相色谱-质谱仪(GC-MS),型号为QP 2010 Plus(Shimadzu,

日本),色谱柱为HP-5MS(30 m×0.25 mm,0.25 μm)。进样口温度为250 °C,采用不分流模式进样,进样量为1 μL,柱流量为1 mL·min⁻¹(恒流),载气为高纯氦气。溶剂延迟时间4 min,离子源温度230 °C,质谱接口温度280 °C,质谱选用离子监测模式(SIM)。OTCs的程序升温过程为:初始温度60 °C保持5 min,然后以10 °C·min⁻¹的速率上升至150 °C,保持1 min,再以8 °C·min⁻¹速率上升至290 °C,保持2 min,总程序时间为34.5 min。

1.5 质量保证与质量控制

从采样、运输至实验室检测,尽可能避免使用塑料器材,减少污染。经多次选材比对后,确定实验所用固相萃取小柱为SCX小柱(CNW公司),在本实验条件下无目标化合物溶出。经甲醇稀释配置5个等质量浓度梯度(25~500 μg·L⁻¹,以OTCs阳离子计量的有机锡混标系列溶液,进行衍生和溶剂置换后上机测定。将目标峰与内标峰面积比(y)对质量浓度比(x)作图建立标准曲线,所得9种目标OTCs的线性回归曲线拟合系数(R²)均在0.993以上,满足后续样品上机分析的要求。为检验测试的准确度,对空白水样进行加标回收,各目标化合物的回收率可达85%~112%。另外,以5个质量浓度梯度的混标连续5次进样,所得9种有机锡质量浓度的相对标准偏差(RSD)均小于15%。在选择离子监测(SIM)模式下,水样中各有机锡化合物的检出限(LOD)以3倍信噪比计算而得,介于2.02~5.83 ng·L⁻¹之间(表2)。

1.6 数据分析

实际分析时,为更好地和其他研究进行对比,需将测试结果由有机锡阳离子计量的质量浓度转换为以Sn计量的质量浓度,换算公式为

$$\rho_{\text{Sn}} = \rho_{\text{OTCs}} \left(A_r(\text{Sn}) / M_r(\text{OTCs}) \right) \quad (1)$$

式中: ρ_{Sn} 为Sn的质量浓度($\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$,以Sn计); ρ_{OTCs} 为各种有机锡化合物的质量浓度($\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$,以相应的阳离子计); $A_r(\text{Sn})$ 为Sn的相对原子质量; $M_r(\text{OTCs})$ 为各种有机锡化合物的相对分子质量。

TBT和TPhT降解程度,也即“新旧程度”,可用丁基锡降解指数(BDI)和苯基锡降解指数(PhDI)来衡量,小于1表示有新近输入,反之则表示历史性输入^[1,20],其计算公式为

$$\text{BDI} = ([\text{DBT}] + [\text{MBT}]) / [\text{TBT}] \quad (2)$$

$$\text{PhDI} = ([\text{DPhT}] + [\text{MPhT}]) / [\text{TPhT}] \quad (3)$$

根据《海洋监测规范》(GB17378.1—2007)的规定,目标化合物的检出率占样品频数的1/2以上(包括1/2)或不足1/2时,未检出部分分别取检出限的1/2和1/4量参加平均值、标准偏差等统计运算。

2 结果与讨论

2.1 底层水体有机锡的赋存特征

9种目标有机锡化合物普遍存在于长江口海域底层水体中,本文仅对溶解态OTCs进行了分析。水中TBT检出率较低(42%),而其余OTCs分别在92%~100%样品中被检出,其质量浓度离散程度差异较大(表2)。检出的溶解态OTCs质量浓度范

围为33.9~203 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$,平均值为125 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 。其中,甲基锡类质量浓度为(36.7 ± 16.2) $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$,约占OTCs质量浓度的20%~40%;丁基锡类质量浓度为(33.1 ± 22.0) $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$,约占OTCs质量浓度的16%~45%;苯基锡类质量浓度为(55.7 ± 12.4) $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$,约占OTCs质量浓度的26%~59%。如图2所示,长江口海域甲基锡与丁基锡质量浓度水平总体上比较接近,而苯基锡质量浓度水平更高,而且一取代OTCs质量浓度(平均占比12.9%~23.0%)总体上高于相应的二或三取代OTCs质量浓度(平均占比4.1%~11.8%)。

本次调查中TBT检出质量浓度最高,可达53.1 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ (表2)。尽管只有42%的水样检出TBT,但其质量浓度超出了欧盟水框架指令规定的地表水环境质量基准的年平均质量浓度(0.2 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$,以TBT⁺计)和最大允许质量浓度(1.5 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$,以TBT⁺计)^[21],主要发生在C7和C13附近,分别处于长江河口最大浑浊带和羽状锋区(图1)。100%的水样中TPhT质量浓度超过了其对全球沿海生物的预测无效应质量浓度(PNEC, 0.64 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$)^[22]以及针对我国沿海生物推导的水质基准连续质量浓度(CCC, 4.11 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$)^[23],可能对海洋生物构成生态风险。

表2 长江口海域底层水中溶解态有机锡总体检出情况

Tab.2 General information of detection of dissolved organotin compounds in bottom water of the Yangtze River estuary

有机锡化合物	检出率/% (样本数=24)	$\rho_{\text{Sn}}/(\text{ng}\cdot\text{L}^{-1})$				ρ_{Sn} 变异系数/%	
		检出限	最小值	最大值	均值		
甲基锡类	MMT	96	3.58	<3.58	39.40	16.20	50
	DMT	96	2.02	<2.02	26.80	12.80	62
	TMT	92	2.23	<2.23	15.40	7.62	35
丁基锡类	MBT	96	2.98	<2.98	33.40	18.40	39
	DBT	92	2.84	<2.84	12.20	5.18	71
	TBT	42	2.42	<2.42	53.10	9.56	157
苯基锡类	MPhT	100	3.04	6.78	43.80	28.80	31
	DPhT	100	3.15	9.92	23.90	14.80	22
	TPhT	100	5.83	8.27	17.00	12.00	20
总有机锡	$\sum\text{OTCs}$		33.90	203.00	125.00		38

注:在统计计算时,检出率为50%及以上的化合物未检出部分按检出限的1/2计算,而检出率不足50%的化合物未检出部分按检出限的1/4计算。

2.2 底层水体OTCs的空间变化

长江口底层水中溶解态OTCs质量浓度沿河流主轴向海未观测到单调上升或下降趋势(图3),但在最大浑浊带核部(C7)和羽状锋/上升流区(B15、

C12、C13)出现质量浓度峰值,分别达203 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 和200 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 左右,可能由底部沉积物再悬浮作用形成;在海洋端的C15处质量浓度最低,为84.3 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 。而对比图4可看到,溶解态苯基锡类、丁基锡类

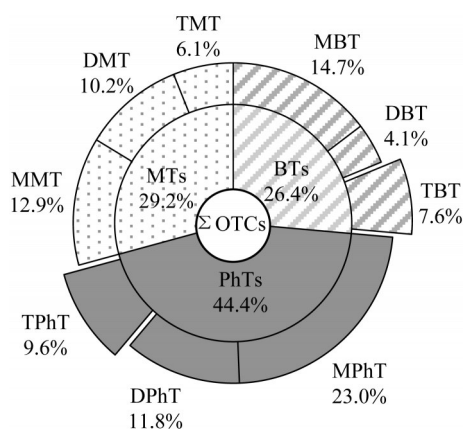


图2 长江口底层水中各种有机锡化合物质量分数

Fig.2 Proportion of various organotin compounds in bottom water of the Yangtze River estuary

和甲基锡类的质量浓度与OTCs质量浓度有着相似的空间分布特征,但其在低氧区的质量浓度最高值出现点位略有差异,分别出现在C13、C12以及B15处。比较邻近采样点的OTCs形态和质量浓度,可以发现,质量浓度峰值点位所增加的OTCs主要来

自于TBT的贡献(图3、图4),尤其是C7、C12、C13等少数样点出现较高的TBT质量浓度,而峰值点位的一取代有机锡化合物的增加对OTCs的增加起次要贡献作用。

长江口最大浑浊带的沉积物再悬浮过程强烈,悬浮物质量浓度远高于其上下游^[2,24],如表1所示,C6~C9浊度最高,而羽状锋/上升流区也存在较强的沉积物再悬浮过程,如B15和C12~C13,浊度仅次于最大浑浊带。在海水pH条件下,OTCs阳离子水解为疏水性的中性分子^[25],易于被悬浮物吸附,经絮凝和沉降转移至沉积物中^[26],但在潮流剪切应力等引起的强烈再悬浮作用下,将重新释放到上覆水体中,使得C7出现OTCs质量浓度峰值(图3)。尽管C6和C8等样点与其邻近的C7底层水的浊度相当,但是它们的OTCs形态和质量浓度仍有显著的差异(图3和图4);而C12与其邻近的B15和C13浊度也相当,OTCs形态和质量浓度存差异。这说明除了沉积物再悬浮过程之外,还有其它因素共同控制着其空间分布特征。

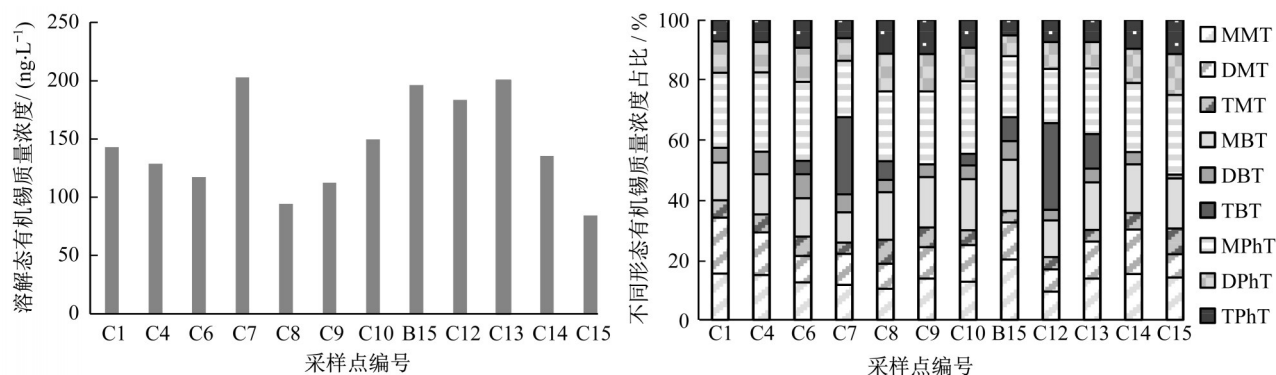


图3 长江口不同站点底层水中溶解态有机锡质量浓度及其不同形态占比

Fig.3 Total concentrations of dissolved organotin and proportions of their different species in bottom water of different sites in the Yangtze River estuary

2.3 底层水体OTCs的潮汐变化

图5表明,长江口C13站位底层水中溶解态OTCs质量浓度随潮汐变化。具体而言,在较高水位或者涨潮流向落潮流转换的时段出现峰值(DO饱和度小于20%),最高可达 $200 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$;而在中水位(或急流)时刻出现谷值,最低可至 $33.9 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ (此时DO饱和度为35%);在较低水位或落潮流转涨潮流期,OTCs质量浓度则介于峰值和谷值之间。而与图6对比可看到,溶解态苯基锡类、丁基锡类和甲基锡类的质量浓度与OTCs质量浓度有着相似的潮汐变化特征。对比相邻采样时间点的OTCs形态和质

量浓度,可以发现峰值时刻有机锡的添加主要来自于TBT的贡献,一取代的各类OTCs化合物也有重要贡献。

沉积物再悬浮作用促使最大浑浊带与羽状锋区出现有机锡质量浓度峰值。已有研究表明,每当底部沉积物经历再悬浮过程时,将加剧底边界层内的化学耗氧过程^[27],导致低氧状况的发生,如表1所示DO饱和度仅为15%~27%,使得有机锡化合物发生再迁移重新释放至底层水体中,导致其质量浓度出现峰值。C13等样点位于河口羽状锋与上升流交汇区,为低氧事件频发区^[28],而在潮流转向期流速较低

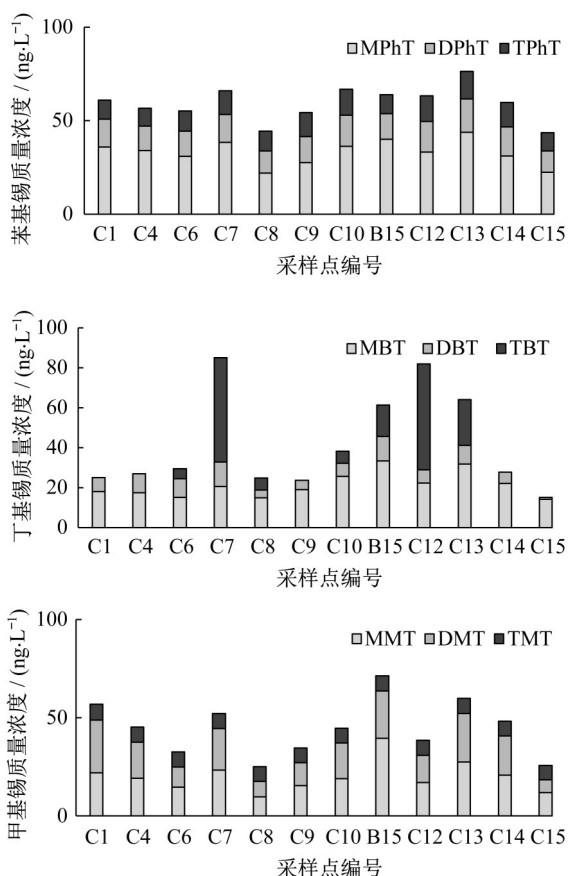


图 4 长江口底层水中各形态有机锡质量浓度的空间分布特征
 Fig.4 Spatial distribution of concentrations of various organotin species in bottom water of the Yangtze River estuary

时常出现悬沙质量浓度峰值^[29],说明有再悬浮过程发生,这将使得底边界层低氧环境得到维持或加强。因此,在再悬浮和低氧条件共同作用下,低氧区底层水体有机锡质量浓度呈明显的脉冲变化规律,潮流转向期出现峰值(图 5、图 6),尤其是在涨潮流转向落潮流期间。

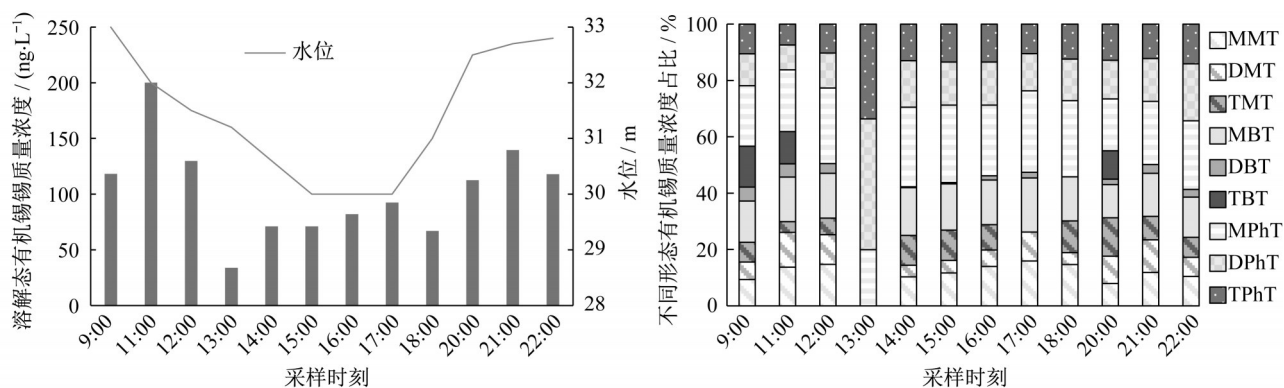


图 5 C13 站位底层水中溶解态有机锡质量浓度及其不同形态占比在半日潮周期内的变化
 Fig.5 Variation of total concentrations of dissolved organotin and proportions of their different species in bottom water at Station C13 in a semidiurnal tidal cycle

2.4 底层水体 OTCs 的来源与转化

TBT、TPhT 因海洋生态效应显著而备受关注,可通过微生物降解和紫外光解等主要途径脱丁基或脱苯基,逐步分解为 DBT、MBT 或 DPhT、MPht^[30],因此对 BDI 与 PhDI 指数的分析可以很好地指示底层水体 OTCs 的来源与转化。从图 4 和图 6 可以看出,长江口底层水体几乎所有样品中的三取代有机锡化合物质量浓度均低于一、二取代有机锡质量浓度之和。而且,BDI 与 PhDI 指数分别为 0.54 ~ 22.9 (仅 8.3% 小于 1, 45.0% 大于 10)、1.98 ~ 5.33,说明 TBT、TPhT 降解程度较高,表明其主要来源于历史性输入,即过去使用的海洋防污涂料释放并残留的 TBT 与 TPhT,同时反映低取代有机锡还有其他的陆源输入(如污水)的重要贡献^[1]。C7 与 C12 分别位于最大浑浊带核部和羽状锋区,其 BDI 值均小于 1,说明两处底层水样 TBT 有新近的输入,即来自再悬浮与低氧条件下底边界层的紊动释放。与三峡库区次级河流中 BDI 值小于 1 的点位相比^[31],两者成因有所不同,三峡库区该点位来往船只频繁,可能受船舶防污油漆 TBT 渗漏影响。而 Chen 等^[1]在长江口附近采集的 72 个沉积物样品中,59.5% 的 BDI 指数大于 2,且主要分布于崇明岛和长兴岛附近,其 MBT 和 DBT 来源可能受 TBT 降解和工业废水、城市污水等其他陆地源的共同影响。与之相比,本研究具有更高比例的底层水样(75%)BDI 大于 2,说明 TBT 在水相中的降解更为迅速,这与 TBT 在水中降解的半衰期(约为 6 ~ 19 d^[32])远远小于沉积物中的半衰期相吻合。

2.5 有机锡在底层水低氧化过程中的行为

在本研究中,观测到不同站点的 TPhT、MBT

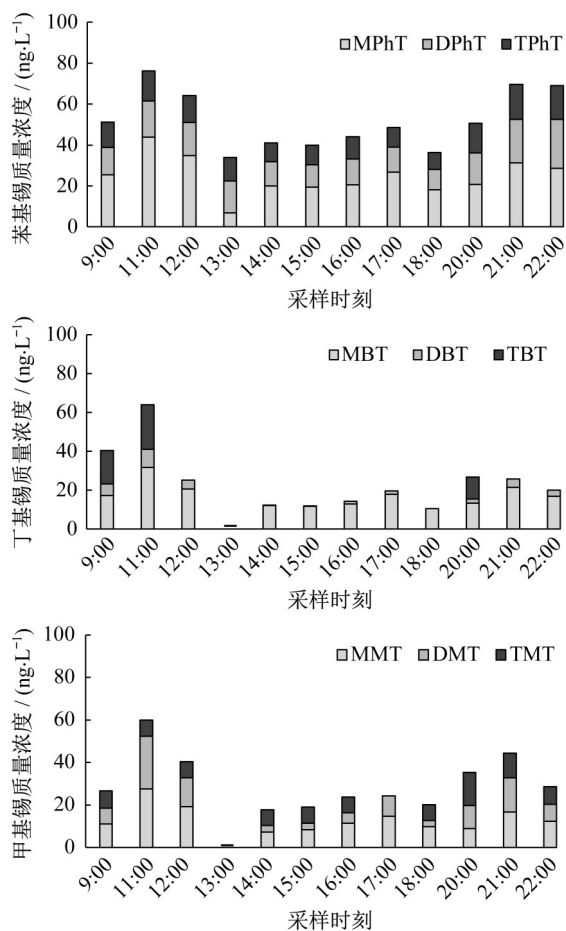


图6 C13站位底层水中有机锡形态及其质量浓度在半月潮周期内的变化

Fig.6 Variation of organotin species and concentrations in bottom water at Station C13 in a semidiurnal tidal cycle

质量浓度与DO饱和度存在显著的负相关关系 ($r = 0.596, p < 0.05; r = 0.623, p < 0.05$), 即TPhT、MBT质量浓度随着DO饱和度的减少而呈升高趋势(图7)。在低氧区, 这说明低氧化过程可

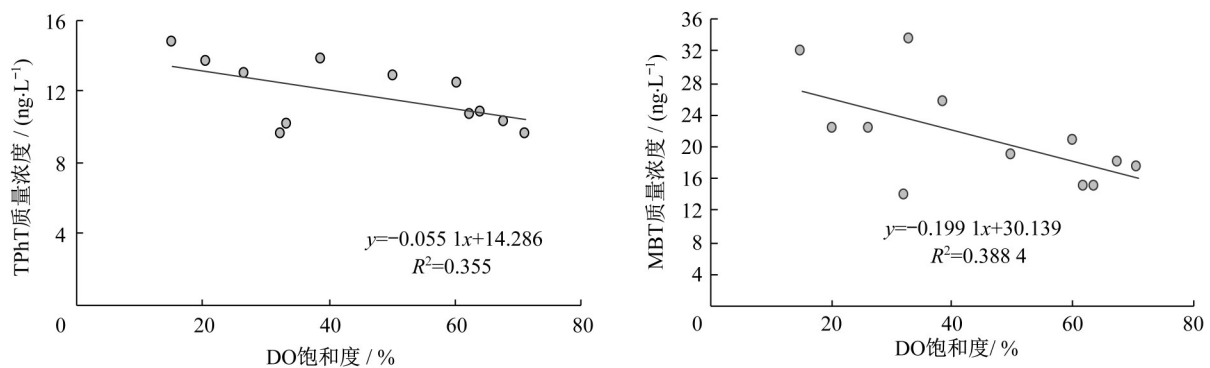


图7 长江口—东海纵向断面底层水溶解态三苯基锡(TPhT)和一丁基锡(MBT)质量浓度与溶解氧(DO)饱和度的关系
Fig.7 Relation between dissolved triphenyltin (TPhT) and monobutyltin (MBT) concentrations and dissolved oxygen (DO) saturation in bottom water along longitudinal sections from the Yangtze River estuary to the East China Sea

以促进底层水体颗粒态有机锡向水体的释放, 主要原因可能是河口沉积物中金属氧化物(如铁/锰氧化物)在低氧条件下会发生还原溶解, 导致沉积物的氧化层吸附的污染物向上覆水释放^[33], 导致有机锡质量浓度水平显著增加, 而在悬浮物落淤及溶解氧状态好转时又会被吸附, 因此低氧区底层水有机锡质量浓度在涨、落潮流作用影响下呈现脉冲式暴露。

TBT和TPhT对颗粒物有很高的亲和力(其分配系数 K_d 均大于3500), 并在沉积物相中具有数年甚至数十年的半衰期, 降解速度缓慢^[34-35], 但有机锡在沉积物上的吸附可逆, 可通过解吸和还原释放再迁移入水相。对于长江口最大浑浊带和羽状锋/上升流区等有机锡质量浓度峰值区, C7和C13底层水pH值均比邻近样点略低, 可能有轻微的酸化过程; 前者底层水体呈有氧状态, 溶解氧饱和度在60%以上, 但后者处于低氧状态, 溶解氧饱和度基本小于30%(表1)。理论上, 在pH为5.8~8.0范围内随pH值的增加, 水体中TPhT⁺逐渐水解为中性分子TPhTOH, 进而使得TPhT的辛醇-水分配系数增加^[25]。但是, 对于本研究区域底层水体基本上都偏碱性, pH的变化范围较小, 可能对有机锡形态影响有限。曾有人对有氧或缺氧的河口沉积物模拟研究发现, 改变沉积环境pH值对苯基锡化合物的形态分布影响并不明显^[36]。以往的研究表明, 长江口外海域表层沉积物中有机锡质量浓度水平显著低于河口内部^[1-2]。因此, 长江口外低氧区底层水体有机锡出现峰值可能未必是来自表层沉积物的直接释放, 很可能是来自未曾关注的底边界层高质量浓度悬浮体^[17]的贡献。

3 结论

长江口底层水体中普遍存在苯基锡、丁基锡和甲基锡等有机锡污染问题,其中三苯基锡和三丁基锡主要源自历史输入的残留,但低取代有机锡还有其他来源。在最大浑浊带和羽状锋区,潮流作用加剧的沉积物再悬浮、低氧等条件,将促进底层水中有机锡的释放,尤其是沉积物中残留的TBT以及一取代有机锡化合物,导致脉冲式暴露,部分样点的TBT污染水平超出了保护海洋生物水质基准。长江口底层水TPhT污染水平也超出了相应水质基准推导值,其生态风险值得进一步关注和研究。

作者贡献声明:

黄清辉:研究构思,论文撰写与修改。
 闻翔:水质分析,数据处理与分析,论文撰写。
 戴琦:样品处理与仪器分析。
 陈玲:监测数据分析与评估。
 王锐:研究构思与论文修改。
 尹大强:学术指导与论文修改。
 王殿常:学术指导与监测评估。
 丁玲:监测数据分析与评估。
 施蓓:监测数据分析与评估。

参考文献:

- [1] CHEN Z, CHEN L, CHEN C, *et al.* Organotin contamination in sediments and aquatic organisms from the yangtze estuary and adjacent marine environments [J]. *Environmental Engineering Science*, 2017, 34(4):227.
- [2] CHEN C Z, CHEN L, XUE R, *et al.* Spatiotemporal variation and source apportionment of organotin compounds in sediments in the Yangtze Estuary [J]. *Environmental Sciences Europe*, 2019, 31: 9.
- [3] CACCIATORE F, BRUSA R B, NOVENTA S, *et al.* Imposex levels and butyltin compounds (BTs) in *Hexaplex trunculus* (Linnaeus, 1758) from the northern Adriatic Sea (Italy): Ecological risk assessment before and after the ban [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2018, 147: 688.
- [4] DOS SANTOS D M, TURRA A, DE MARCHI M R R, *et al.* Distribution of butyltin compounds in Brazil's southern and southeastern estuarine ecosystems: assessment of spatial scale and compartments [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2016, 23(16): 16152.
- [5] QUINTAS P Y, OLIVA A L, ARIAS A, *et al.* Seasonal changes in organotin compounds in sediments from the Bahía Blanca Estuary [J]. *Environmental Earth Sciences*, 2016, 75(8): 659.
- [6] MATTOS Y, ROMERO M S. Imposex in *Thaisella chocolata* (Duclos, 1832) (*Gastropoda: Muricidae*) Caldera Bay, Chile [J]. *Latin American Journal of Aquatic Research*, 2017, 44(4): 825.
- [7] 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*, 2008, 90(S1): 16.
- [8] GRAHAM, BLACKMORE. Imposex in *thais clavigera* (*Neogastropoda*) as an indicator of TBT (tributyltin) bioavailability in coastal waters of Hong Kong [J]. *Journal of Molluscan Studies*, 2000, 66(1):1.
- [9] HUNG T C, HSU W K, MANG P J, *et al.* Organotins and imposer in the rock shell, *Thais clavigera*, from oyster mariculture areas in Taiwan [J]. *Environmental Pollution*, 2001, 112(2): 145.
- [10] SHI H H, HUANG C J, ZHU S X, *et al.* Generalized system of imposex and reproductive failure in female gastropods of coastal waters of mainland China [J]. *Marine Ecology Progress Series*, 2005, 304: 179.
- [11] 黄晓丹,吴海莲,沈青,等.舟山海域腹足类动物性畸变研究 [J]. *安徽农业科学*, 2011, 39(22):13277.
 HUANG Xiaodan, WU Hailian, SHEN Qing, *et al.* Studies on imposex of marine gastropods in Zhoushan [J]. *Journal of Anhui Agricultural Sciences*, 2011, 39(22):13277.
- [12] 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.
 AN Lihui, ZHANG Yanqiang, SONG Shuangshuang, *et al.* Study on the ecological risk of wild veined rapa whelk (*Rapana venosa*) exposed to organotin compounds in Bohai Bay, China [J]. *Environmental Science*, 2013, 34(4):1369.
- [13] 赵冬梅,张蓬,林忠胜,等.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 [J]. *广西科学院学报*, 2015, 31(3):179.
 ZHAO Dongmei, ZHANG Peng, LIN Zhongsheng, *et al.* Spatial distribution and ecological risk assessment of organotin compounds in sediment and organism of Jinzhou Bay [J]. *Journal of Guangxi Academy of Sciences*, 2015, 31(3):179.
- [14] CHEN C, CHEN L, HUANG Q, *et al.* Organotin contamination in commercial and wild oysters from China: increasing occurrence of triphenyltin [J]. *Science of The Total Environment*, 2018, 650: 2527.
- [15] SHAM R, TAO L, MAK Y, *et al.* Occurrence and trophic magnification profile of triphenyltin compounds in marine mammals and their corresponding food webs [J]. *Environment International*, 2020, 137: 105567.
- [16] 韦钦胜,王保栋,于志刚,等.夏季长江口外缺氧频发的机制及酸化问题初探 [J]. *中国科学:地球科学*, 2017, 47(1): 114.
 WEI Qingsheng, WANG Baodong, YU Zhigang, *et al.* Mechanisms leading to the frequent occurrences of hypoxia and a preliminary analysis of the associated acidification off the Changjiang estuary in summer [J]. *Science China-Earth Sciences*, 2017, 47(1): 114.

- [17] YANG W, WEI H, ZHAO L. Observations of tidal straining within two different ocean environments in the East China Sea: stratification and near-bottom turbulence [J]. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 2017, 122(11): 8876.
- [18] GAO J M, ZHANG Y, GUO J S, *et al.* Occurrence of organotins in the Yangtze River and the Jialing River in the urban section of Chongqing, China [J]. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2013, 185(5): 3831.
- [19] GAO J M, WU L, CHEN Y P, *et al.* Spatiotemporal distribution and risk assessment of organotins in the surface water of the Three Gorges Reservoir Region, China [J]. *Chemosphere*, 2017, 171: 405.
- [20] 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(S1): 4.
- [21] TUNC M, AY U, CAN S Z, *et al.* Quantification of tributyltin in seawater using triple isotope dilution gas chromatography-inductively coupled plasma mass spectrometry achieving high accuracy and complying with European Water Framework Directive limits [J]. *Journal of Chromatography A*, 2021, 1637: 10.
- [22] YI A X, LEUNG K M Y, LAM M H W, *et al.* Review of measured concentrations of triphenyltin compounds in marine ecosystems and meta-analysis of their risks to humans and the environment [J]. *Chemosphere*, 2012, 89(9): 1015.
- [23] WEN J, CUI X, GIBSON M, *et al.* Water quality criteria derivation and ecological risk assessment for triphenyltin in China [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2018, 161: 397.
- [24] WU J, LIU J T, XIA W. Sediment trapping of turbidity maxima in the Changjiang Estuary [J]. *Marine Geology*, 2012, 303: 14.
- [25] ARNOLD C G, WEIDENHAUPT A, DAVID M M, *et al.* Aqueous speciation and 1-octanol-water partitioning of tributyl- and triphenyltin: effect of pH and ion composition [J]. *Environmental Science & Technology*, 1997, 31(9): 2596.
- [26] OPHITHAKORN T, SABAH A, DELALONDE M, *et al.* Organotins' fate in lagoon sewage system: dealkylation and sludge sorption/desorption [J]. *Environ Science and Pollution Research*, 2016, 23(22): 22832.
- [27] JOLLIFF J K, JAROSZ E, LADNER S, *et al.* The optical signature of a bottom boundary layer ventilation event in the northern gulf of Mexico's Hypoxic Zone [J]. *Geophysical Research Letters*, 2018, 45(16): 8390.
- [28] 刘贲,张霄宇,曾江宁,等. 长江口低氧区的成因及过程 [J]. *海洋地质与第四纪地质*, 2018, 38(1): 187.
- LIU Ben, ZHANG Xiaoyu, ZENG Jiangning, *et al.* The origin and process of hypoxia in the Yangtze River estuary [J]. *Marine Geology & Quaternary Geology*, 2018, 38(1): 187.
- [29] 汪亚平,高建华,潘少明. 长江河口区边界层参数的观测与分析 [J]. *海洋地质动态*, 2006, 22(7): 16.
- WANG Yaping, GAO Jianhua, PAN Shaoming. Measurement of bottom boundary layer parameters of the Yangtze River estuary [J]. *Marine Geology Letters*, 2006, 22(7): 16.
- [30] DOWSON P H, BUBB J M, WILLIAMS T P, *et al.* Degradation of tributyltin in freshwater and estuarine marina sediments [J]. *Water Science and Technology*, 1993, 28: 133.
- [31] 高俊敏,张科,郭劲松,等. 三峡库区次级河流中有机锡污染物浓度及形态分布规律 [J]. *环境科学学报*, 2015, 35(7): 2160.
- GAO Junmin, ZHANG Ke, GUO Jinsong, *et al.* Occurrence of organotins in secondary tributary of Three Gorges Reservoir Area [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2015, 35(7): 2160.
- [32] DIAZ J, HIGUERA-RUIZ R, ELORZA J, *et al.* Distribution of butyltin and derivatives in oyster shells and trapped sediments of two estuaries in Cantabria (Northern Spain) [J]. *Chemosphere*, 2007, 67(3): 623.
- [33] OLDHAM V E, SIEBECKER M G, JONES M R, *et al.* The speciation and mobility of Mn and Fe in estuarine sediments [J]. *Aquatic Geochemistry*, 2019, 25(1): 3.
- [34] FURDEK M, MIKAC N, BUENO M, *et al.* Organotin persistence in contaminated marine sediments and porewaters: in situ degradation study using species-specific stable isotopic tracers [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2016, 307: 263.
- [35] BRIANT N, BANCON-MONTIGNY C, FREYDIER R, *et al.* Behaviour of butyltin compounds in the sediment pore waters of a contaminated marina (Port Camargue, South of France) [J]. *Chemosphere*, 2016, 150: 123.
- [36] WHALEN D, LUCERO R, MAY L, *et al.* The effects of salinity and pH on the speciation of some triphenyltin compounds in estuarine sediments using Mossbauer spectroscopy [J]. *Applied Organometallic Chemistry*, 1993, 7(3): 219.