

学校编码: 10384

密级_____

学 号: 22620061152361

厦 门 大 学

硕 士 学 位 论 文

中国部分沿海岩相海岸带疣荔枝螺体内有机锡化合物存在形态与污染现状

Species and Contamination of Organotin Compounds in *Thais clavigera* Collected from Some Part of Rocky Shore of China

谢 卫

指导教师姓名: 王新红 副教授

专 业 名 称: 环 境 科 学

论文提交日期: 2009 年 07 月

论文答辩时间: 2009 年 08 月

2009 年 08 月

厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下，独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果，均在文中以适当方式明确标明，并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范（试行）》。

另外，该学位论文为（王新红）课题（组）的研究成果，获得（王新红）课题（组）经费或实验室的资助，在（王新红）实验室完成。

（请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称，未有此项声明内容的，可以不作特别声明。）

声明人（签名）：谢 卫

2009年9月11日

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

1. 经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文
于 年 月 日解密，解密后适用上述授权。

2. 不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：谢 卫

2009年9月11日

目 录

摘 要	VII
Abstract	IX
缩略词表	XI
第一章 前 言	1
1 立项依据	1
1.1 有机锡化合物的物理化学性质	1
1.2 有机锡化合物的用途	4
1.3 有机锡化合物的毒性	4
1.4 有机锡化合物的限用措施	7
2 分析方法的研究进展	7
2.1 环境样品中有机锡化合物的分析方法	7
2.2 环境样品中有机锡化合物的生物地球化学过程	11
2.2.1 海洋环境中有机锡化合物的输入源	11
2.2.2 有机锡化合物在海洋环境中的降解	12
2.2.3 有机锡化合物在海洋生物体中的富集与代谢	13
2.3 国内外有机锡化合物的污染现状	14
2.3.1 中国沿海海域有机锡化合物的污染	14
2.3.2 国外沿海海域有机锡化合物的污染	17
3 研究技术路线	18
第二章 材料与方 法	21
1 研究区域概况	21
2 样品采集	22
2.1 采样站位与生物采集方法	22
2.2 样品处理	23
3 分析方法与质量控制	29
3.1 试剂及实验准备	29

3.2 样品前处理	30
3.3 仪器条件	31
3.4 质量控制	31
第三章 厦门海域岩相海岸带疣荔枝螺体内有机锡化合物的存在形态与污染特征	34
1 厦门海域疣荔枝螺体内有机锡化合物的存在形态与分布特征	34
1.1 厦门海域疣荔枝螺体内有机锡化合物的组成及含量分布特征	34
1.2 有机锡化合物在疣荔枝螺不同组织器官中的富集差异	38
1.2.1 丁基锡化合物的存在形态与分布特征	38
1.2.2 苯基锡化合物的存在形态与分布特征	39
1.2.3 不同组织器官中有机锡化合物的富集差异	39
2 厦门海域有机锡污染的来源探讨	41
小结	43
第四章 香港海域岩相海岸带疣荔枝螺体内有机锡化合物的存在形态与分布特征	44
1 香港海域疣荔枝螺体内有机锡化合物的存在形态与污染特征	44
1.1 香港海域疣荔枝螺体内有机锡化合物的存在形态与分布特征	44
1.1.1 雌性疣荔枝螺体内有机锡化合物的存在形态与分布特征	44
1.1.2 雄性疣荔枝螺体内有机锡化合物的存在形态与分布特征	45
1.2 不同性别疣荔枝螺体内有机锡化合物的富集差异	46
2 香港海域有机锡污染的来源探讨	47
小结	50
第五章 中国部分沿海海域疣荔枝螺体内有机锡化合物的污染现状	51
1 中国部分海域疣荔枝螺体内中有机锡化合物的存在形态与污染特征	51
2 国内外部分海域腹足类生物体中有机锡化合物的污染情况	54
3 食用疣荔枝螺的风险评价	55
小结	58

第六章 有机锡化合物在岩相海岸带不同营养级中的富集传递	59
1 有机锡化合物在水、沉积物和生物样品中的组成与含量分布特征.....	59
2 有机锡化合物在岩相海岸带不同营养级中的富集规律分析.....	60
第七章 结论及建议	63
1 结论	63
2 建议及研究展望	63
参考文献	65
附 录	74
致 谢	79

Contents

Abstract in Chinese	VII
Abstract	IX
Abbreciation.....	XI
Chapter 1 Instrudution	1
1 Background	1
1.1 Physicochemical properties of OTs	1
1.2 Usage of OTs	4
1.3 Toxicity of OTs	4
1.4 Legislative of restrictions	6
2 Overview.....	7
2.1 Analytical methods	7
2.2 Bilgeochemistry of OTs.....	11
2.2.1 Source of OTs	11
2.2.2 Degradation of OTs	12
2.2.3 Accumulation and metabolization of OTs	13
2.3 Distribution of OTs	14
2.3.1 Distribution of OTs in China Coast.....	14
2.3.2 Distribution of OTs in other countries	17
3 Objective and contents	18
Chapter 2 Material and methods.....	21
1 Sampling situation	21
2 Sampling and preseration.....	22
2.1 Sampling sites and methods	22
2.2 Sample preservation	23
3 Analysis and QA/QC	29
3.1 Reagents and preparation	29
3.2 Sample preparation.....	30

3.3 GC-FPD analysis.....	31
3.4 QA/QC.....	31
Chapter 3 Occurrence and distribution of organotin compounds in	
<i>Thais clavigera</i> around Xiamen Coast.....	34
1 Occurrence and distribution of OTs in <i>Thais clavigera</i>	34
1.1 Occurrence and distribution of OTs in <i>Thais clavigera</i>	34
1.2 Accumulation of OTs in different tissues.....	38
1.2.1 Occurrence and distribution of butyltins.....	38
1.2.2 Occurrence and distribution of phenyltins.....	39
1.2.3 Difference of OTs accumulation in <i>Thais clavigera</i>	39
2 Source of OTs in Xiamen Coast.....	41
Conclusion.....	43
Chapter 4 Occurrence and distribution of organotin compounds in	
<i>Thais clavigera</i> around Hong Kong Coast.....	44
1 Occurrence and distribution of OTs in <i>Thais clavigera</i>	44
1.1 Occurrence and distribution of OTs in <i>Thais clavigera</i>	44
1.1.1 OTs in female <i>Thais clavigera</i>	44
1.1.2 OTs in female <i>Thais clavigera</i>	45
1.2 Difference accumulation of OTs in <i>Thais clavigera</i>	46
2 Source of OTs in Hong Kong Coast.....	47
Conclusion.....	50
Chapter 5 Occurrence and distribution of organotin compounds in	
<i>Thais clavigera</i> around some part of China Coast.....	51
1 Occurrence and distribution of OTs in <i>Thais clavigera</i>	51
2 Comparison of butyltins in gastropods with other regions.....	54
3 Health risk assessment of TBT.....	55
Conclusion.....	58
Chapter 6 Occurrence and distribution of organotin compounds at	
different trophic levels.....	59
1 Occurrence and distribution of OTs in Huoshao Isle.....	59

2 Distribution of OTs in selected samples	60
Chapter 7 Conclusion and Suggestion.....	63
1 Conclusion.....	63
2 Suggestion.....	63
References	65
Appendix	74
Acknowledgements.....	79

厦门大学博硕士学位论文摘要库

摘 要

由于三丁基锡 (Tributyltin, TBT) 和三苯基锡 (Triphenyltin, TPhT) 对于海洋水生生物具有高毒性且相对持久性, 因而海洋环境中的有机锡污染受到人们的普遍关注。本研究对厦门、香港和全国其他部分沿海海域疣荔枝螺 (*Thais clavigera*) 体内不同形态的有机锡化合物进行了分析测定, 研究了有机锡化合物在不同组织器官、不同性别的疣荔枝螺的富集变化特征, 并初步探讨了有机锡化合物在岩相海岸带不同营养级的富集特征。取得以下结果:

1. 通过对疣荔枝螺体内 Σ OTs 进行分析表明: 厦门海域 ($0.5\sim 85.4 \text{ ng(Sn)}\cdot\text{g}^{-1}$ (干重))、香港海域 ($104.9\sim 1545.6 \text{ ng(Sn)}\cdot\text{g}^{-1}$ (干重)) 和中国部分沿海海域 ($35.7\sim 142.5 \text{ ng(Sn)}\cdot\text{g}^{-1}$ (干重))。大陆沿海海域以丁基锡化合物的污染为主, 香港海域以苯基锡化合物为主。其中厦门海域疣荔枝螺体内丁基锡化合物以 MBT 为主, 苯基锡化合物则以 TPhT 为主。
2. 通过对疣荔枝螺体内有机锡化合物进行分析表明: 厦门海域疣荔枝螺体内有机锡化合物污染呈现港内向港外逐渐降低的趋势; 香港海域疣荔枝螺体内有机锡化合物污染则是东北区域、西北区域高于南部区域; 全国部分海域疣荔枝螺体内有机锡化合物污染显示南低北高的特征。
3. 通过分析疣荔枝螺不同组织器官的有机锡化合物浓度表明: 肝脏 ($31.7\sim 56.0 \text{ ng(Sn)}\cdot\text{g}^{-1}$ (干重)) > 内脏团 ($12.0\sim 16.4 \text{ ng(Sn)}\cdot\text{g}^{-1}$ (干重)) > 肌肉 ($7.1\sim 10.1 \text{ ng(Sn)}\cdot\text{g}^{-1}$ (干重))。肝脏是疣荔枝螺富集有机锡污染物主要的器官。丁基锡和苯基锡在雌性疣荔枝螺组织器官中的富集有显著性差异且 TBT 和 TPhT 在雌性疣荔枝螺肝脏中富集有显著性差异。不同性别疣荔枝螺对于有机锡化合物的富集也存在显著差异: 雌性疣荔枝螺体内 TBT 含量高于雄性疣荔枝螺, 但 TPhT 含量却低于雄性疣荔枝螺。
4. 通过对厦门海域疣荔枝螺体内 TBT 和 TPhT 含量的分析, 两者呈显著相关关系。推测 TPhT 和 TBT 来源的一致性, 均为船舶防污漆涂料; 香港经济发达,

船运频繁是其疣荔枝螺体内有机锡化合物浓度较高的原因，此外盐田港和蛇口港作为深圳快速发展的两大港口是香港海域有机锡污染的另一个污染源。

5. 通过估算人体可容忍的有机锡化合物每日摄入量，评估民众食用疣荔枝螺软体部分的健康风险：大陆民众存在的健康风险相对较低而香港民众的健康风险则较高。
6. 通过估算 BCF 值，下舌藻对于 TBT 的富集能力要高于牡蛎和疣荔枝螺。TBT 与 TPhT 并不随着营养级的增加而显著的增高。

关键词：疣荔枝螺；有机锡化合物；厦门海域；香港海域；分布特征

Abstract

The contamination of tributyltin (TBT) and triphenyltin (TPhT) was concerned warmly in many countries, due to their high toxic and relative permanence in marine aquatic ecosystem. This study was conducted to determine the concentration of butyltins (BTs) and phenyltins (PhTs) in intertidal neogastropods *Thais clevigera* in Xiamen, Hong Kong, and some parts of East Coast China in order to understand current contamination status. The different gender and tissues of *Thais clevigera* were determined to clear their different accumulation patterns of organotin compounds. In addition, the accumulation and trophic transfer of organotin compounds in food chain of rocky coastal zone Huoshao Isle, Xiamen was discussed. The results indicated that:

1. Analysed the content of OTs in *Thais clevigera*: Xiamen (\sum OTs (0.5~85.4 ng (Sn) \cdot g⁻¹ dry wt)), Hong Kong (\sum OTs (104.9~1545.6 ng (Sn) \cdot g⁻¹ dry wt)), and some parts of East Coast China (\sum OTs (35.7~142.5 ng (Sn) \cdot g⁻¹ dry wt)). Butyltins and phenyltins contained the high percentage among Mainland Coast, Hong Kong Coast, respectively. Moreover MBT and TPhT were main part of the butyltins and phenyltins in Xiamen Coast, respectively.
2. The spatial distribution of OTs in the east coast of China showed that OTs level in Northern area was higher than Southern area and generally decreased from inner harbor to outlet harbor. The concentrations of OTs in Northeast area, Northwest area were higher than Southern area around coastal areas of Hong Kong.
3. The distributions of OTs among different tissue of *Thais clevigera* were: liver (31.7~56.0 ng (Sn) \cdot g⁻¹ dry wt) > digestive gland (12.0~16.4 ng (Sn) \cdot g⁻¹ dry wt) > muscle (7.1~10.1 ng (Sn) \cdot g⁻¹ dry wt). It shows that *Thais clevigera* liver is the main accumulated organ. There was significant difference between butyltins and phenyltins in female *Thais clevigera* tissues. TBT and TPhT showed the same difference in female *Thais clevigera* liver. On analysis of different sexes of *Thais clevigera*, generally female significantly contained more TBT than male, while

significantly possessed less TPhT than male.

4. There is a significant relationship between TBT and TPhT in *Thais clevigera*, around coast of Xiamen. It may show that TPhT and TBT are the usage as antifouling paints. Rapid developing zone and high shipping, harbors and shipyards may contributed to high levels of organotin compounds in Hong Kong. Moreover, both Shekou Port and Yantian Port in Shenzhen are another source of organotin compounds pollution.
5. Estimated the value of tolerable average residue levels (TARL) based on edible *Thais clevigera*, Mainland people may be of low levels of health risk, while Hong Kong people may be of some certain high levels of health risk.
6. Estimated the value of bioconcentration factor (BCF), algae's BCF_{TBT} was higher than oyster and *Thais clevigera*. In addition, TBT and TPhT didn't significant increase with $\delta^{15}N$.

Key words: *Thais clevigera*; Organotin compounds; Xiamen Coast; Hong Kong Coast; Distribution

缩略词表

APDC	Ammonium pyrrolidinedithiocarbamate	吡咯烷二硫代氨基甲酸铵
BCF	Bioconcentration factor	生物浓缩因子
BDI	Butyltin Degradation Index	丁基锡化合物降解指数
BTs	Butyltin compounds	丁基锡化合物
DBT	Dibutyltin	二丁基锡
DPhT	Diphenyltin	二苯基锡
FPD	Flam Photometric Detector	火焰光度检测器
GC	Gas Chromatography	气相色谱
GPC	Gel Permeation Chromatography	凝胶渗透色谱法
LC	Liquid Chromatography	液相色谱
MBT	Monobutyltin	一丁基锡
MDL	Method Detection Limit	方法检出限
MPhT	Monophenyltin	一苯基锡
MS	Mass Spectrometry	质谱
OTs	Organotin compounds	有机锡化合物
PhDI	Phenyltin Degradation Index	苯基锡化合物降解指数
PVC	Polyvinylchlorid	聚氯乙烯塑料
RPSI	Relative Penis Size Index	相对阴茎发展指数
SPE	Solid Phase Extraction	固相萃取
SPME	Solid Phase Micro-Extraction	固相微萃取

TBT	Tributyltin	三丁基锡
TBTO	Bis(tri- <i>n</i> -butyltin) oxide	氧化双三丁基锡
TPhTAc	Triphenylstannyl acetate	三苯基醋酸锡
TPhT	Triphenyltin	三苯基锡
TPhTOH	Triphenylstannanol	三苯基氢氧化锡
TPrT	Tripopyltin	三丙基锡
Σ OTs		总有机锡化合物浓度
VDSI	vas deferens sequences index	输精管发展指数

第一章 前 言

1 立项依据

三丁基锡 (Tributyltin, TBT) 化合物被认为是迄今为止由人为因素大量进入海水环境的最毒的化学品之一 (江桂斌, 2001)。海水中 TBT 浓度在 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ 条件下就可造成许多严重的生态环境问题, 如引起海洋腹足生物性畸变, 牡蛎壳增厚、空腔化以及影响附着生物群落结构等 (Ruiz *et al.*, 1996; Sidharthan *et al.*, 2002; Díaz *et al.*, 2007)。近年的研究发现有机锡化合物 (Organotin Compounds, Ots) 会引起生物体脂肪含量的异常变化 (Janer *et al.*, 2007; Lyssimachou *et al.*, 2009)。

正是由于有机锡化合物对海洋水生生物的高毒性及相对持久性, 因而海洋环境中有机锡污染问题一直备受人们的关注。

1.1 有机锡化合物的物理化学性质

有机锡化合物是有机金属化合物的一种, 其分子式通式为 $\text{R}_n\text{SnX}_{4-n}$ ($n=1\sim 3$), 其中 R 代表烷基或芳香基, X 表阴离子 (如卤素原子、-OH、-OR、-COOH、-SR 等)。常见的商业产品以苯基 (phenyl-) 和丁基 (butyl-) 为主, 形成苯基锡 (Phenyltin, PhTs) 和丁基锡 (Butyltin, BTs) 类化合物, 并以三丁基锡 (Tributyltin, TBT) 和三苯基锡 (Phenyktin, TPhT) 为主。部分有机锡化合物的物理化学性质如表 1.1 所示。对于相同碳原子数的取代基而言, 随着取代基数量的增加, 水中溶解度和蒸气压而降低。除此之外有机锡的物理化学性质也与 X 取代基有关。烷基或芳香基与锡原子 (Sn) 形成碳-锡 (Sn-C) 共价键, 但是此键容易受到环境因素的影响, 如紫外光照射、微生物和强酸等, 逐步断裂脱去有机官能团并最终转化为毒性较低的无机锡形态 (Caricchia *et al.*, 1994)。

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库