

学校编码: 10384

密级\_\_\_\_\_

学号: B200434013

厦 门 大 学

博 士 学 位 论 文

三丁基锡暴露下杂色鲍的  
生化指标和转录组分析

Biochemical and transcriptome analysis of small abalone  
*Haliotis diversicolor* to TBT exposure

贾锡伟

指导教师姓名: 黄邦钦 教授

王艺磊 教授

专 业 名 称: 环 境 科 学

论文提交日期: 2010 年 5 月

论文答辩时间: 2010 年 6 月

2010 年 6 月

## 厦门大学学位论文原创性声明

兹呈交的学位论文, 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的其他个人或集体的研究成果, 均在文中以明确方式标明。本人依法享有和承担由此论文产生的权利和责任。

声明人(签名):  
年 月 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。

声明人（签名）：

年        月        日

## 目 录

摘要	1
1 绪论	4
1.1 海洋中三丁基锡污染状况	4
1.1.1 海水及底泥中三丁基锡污染现状	4
1.1.2 海洋生物体内三丁基锡污染现状	8
1.2 三丁基锡的生态毒性	10
1.2.1 三丁基锡对海洋生态系统中各类生物的危害	10
1.2.2 三丁基锡的内分泌干扰毒性	11
1.2.3 三丁基锡的其它毒性效应	12
1.3 生物标志物	12
1.4 转录组学在毒理学研究中的应用	13
1.5 本研究的目的是和意义	15
2 材料与方法	17
2.1 材料	17
2.2 仪器	18
2.3 主要应用软件与生物信息学网站	19
2.4 方法	19
3 结果	41
3.1 急性毒理实验	41
3.2 生化指标	41
3.3 均一化 cDNA 文库构建	46
3.4 表达序列标签的生物信息学分析	48
3.5 芯片杂交扫描及数据分析	57
3.6 上调和下调基因的验证	67
4 讨论	70
4.1 三丁基锡暴露条件下杂色鲍几种生化指标的变化	70
4.2 文库构建和表达序列标签筛选	72
4.3 生物标志物	75
5 小结与展望	84
参考文献	85
攻读博士期间发表的论文	96
致谢	97

## Contents

Abstract.....	1
1 Introduction .....	4
1.1 Situation of tributyltin pollution in marine environment.....	4
1.1.1 Concentration of tributyltin in seawater and sediment .....	4
1.1.2 Concentration of tributyltin in tissue of marine organism .....	8
1.2 Ecotoxicity of tributyltin .....	10
1.2.1 Effect of tributyltin on marine organism.....	10
1.2.2 Endocrine disrupting toxicity of tributyltin.....	11
1.2.3 Other toxic effect of tributyltin .....	12
1.3 Biomarker .....	12
1.4 Application of transcriptome in toxicology .....	13
1.5 Objects and significance of the project research.....	15
2 Material and method .....	17
2.1 Material .....	17
2.2 Instrument .....	18
2.3 Main software and web site of bioinformatics.....	19
2.4 Method .....	19
3 Results.....	41
3.1 Acute toxicity assay .....	41
3.2 Biochemical assays .....	41
3.3 Construction of normalization cDNA library .....	46
3.4 Bioinformatics analysis of expressed sequence tag.....	48
3.5 Hybridization of microarray and data analysis .....	57
3.6 Confirmation of up and down-regulated genes.....	67
4 Discussion .....	70
4.1 Changes of several biochemical parameters of small abalone after exposure to tributyltin.....	70
4.2 Construction of cDNA library and screen of expressed sequence tags.....	72
4.3 Biomarker .....	75
5 Summary.....	84
Reference.....	85
Papers published by the author.....	96
Acknowledgement .....	97

## 摘 要

由于海洋环境的巨大稀释能力,使得长期低浓度存在于海洋中的污染物所造成的生物生态效应很难在短时间内表现出来。但是,这种变化可在生物的细胞和分子水平上引起改变,如何识别这些变化,并通过这些变化分析可能造成的生物生态效应,是环境生物监测技术的研究重点。

本研究以杂色鲍 (*Haliotis diversicolor*) 肝胰腺和血淋巴为材料,测定了 0.35  $\mu\text{g}$  (Sn)/L 三丁基锡 (TBT) 暴露 2 h, 6 h, 24 h, 48 h, 96 h 和 192 h 后的酸性和碱性磷酸酶 (ACP 和 AKP), 超氧化物歧化酶 (SOD) 和过氧化氢酶 (CAT) 活力以及丙二醛 (MDA) 浓度,构建了鲍肝胰腺均一化 cDNA 文库,进行了大规模表达序列标签 (EST) 测序,结合生物信息学手段初步筛选和分析了杂色鲍应对三丁基锡暴露的候选基因,并印制了受三丁基锡诱导的杂色鲍肝胰腺 cDNA 芯片,通过芯片杂交及数据分析,筛选了一批与三丁基锡暴露相关的上调和下调基因,并采取实时定量 PCR 方法对部分筛选到的基因进行了验证。取得以下结果: 1. 肝胰腺中 ACP 活力在 2 h, 24 h 和 96 h 后显著升高, AKP 活力在 2 h 后显著升高,两种酶活力的升高推测三丁基锡暴露引起了细胞损伤并激活了溶酶体系统;杂色鲍 SOD 和 CAT 活力在肝脏中均没有明显变化,可能不是参与三丁基锡代谢解毒的主要酶系;杂色鲍肝胰腺中丙 MDA 浓度在 2 h 和 6 h 后显著升高,说明三丁基锡暴露已经对杂色鲍造成了氧化损伤。2. 通过 EST 序列拼接和功能注释,得到 2473 个独特转录子 (uni-transcript),结合基因功能注释结果,初步筛选出 43 个 TBT 暴露相关的候选独特转录子。3. 印制了含有 3648 点的受三丁基锡诱导的杂色鲍肝胰腺 cDNA 芯片,通过芯片杂交及数据分析获得 TBT 暴露条件下 107 个上调基因和 41 个下调基因 (以假阳性率<10%为判断标准)。4. 应用实时定量 PCR 验证部分 EST 和芯片筛选的候选基因,共获得 25 个差异表达基因,其中 2 个为未知基因。本研究成果为进一步发现参与应对三丁基锡胁迫的重要基因,研究其表达谱奠定基础;为今后对三丁基锡暴露后相关基因进行二次点样或进行实时定量 PCR 芯片提供了基础条件,所获得的相关差异表达基因为进一步了解三丁基锡对腹足类的毒理作用及寻找三丁基锡暴露相关生物标志物 (biomarker) 提供了可能。

**关键词:** 杂色鲍; 三丁基锡; 表达序列标签; 基因芯片; 生物标志物

## Abstract

Tributyltin (TBT) is one of the most disagreeable pollutants globally. Development of a biomarker for TBT detection is a pressing problem for environmental scientists. In this project, we investigated the effect of TBT exposure on the concentration of malondialdehyde (MDA) and the activity levels of the superoxide dismutase (SOD), catalase (CAT), and acid and alkaline phosphatase (ACP and AKP) enzymes in the small abalone, *Haliotis diversicolor*. We collected samples of the hepatopancreas and hemolymph at 2, 6, 24, 48, 96, and 192 h after exposure to 0.35  $\mu\text{g}$  (Sn)/L TBT. To analyze the transcriptome response to TBT of small abalone, a normalized cDNA library of TBT-exposed hepatopancreas was constructed. 3048 high quality expressed sequence tags (ESTs) were generated and annotated. After that, a cDNA microarray containing 3648 related ESTs of TBT exposure was fabricated. Following cDNA microarray hybridization and data analysis, a set of ESTs related to TBT exposure was compiled. Finally, real time PCR was performed to confirm the results from EST and cDNA screening.

Our results showed that in the hepatopancreas, ACP activity was significantly higher in animals exposed to TBT 2, 24, and 96 h post-exposure compared with the control animals. AKP activity was also higher after 2 h post-exposure, but SOD and CAT activity was unchanged. The concentration of MDA in the hemolymph was significantly higher than the control animals at 2 and 6 h post-exposure. In the hemolymph of animals exposed to TBT, ACP activity was significantly lower than in the control animals 192 h post-exposure, whereas AKP activity was significantly lower at 2 and 192 h post-exposure. Hemolymph SOD activity and levels of MDA were significantly lower than in the control animals at 24 h after exposure but significantly higher after 96 h. Our results demonstrate that exposure to TBT cause rapid changes in ACP and AKP activity as well as altering the concentration of MDA in the hepatopancreas and hemolymph. SOD and CAT do not appear to be involved in the detoxification of TBT in the hepatopancreas of small abalone.

After EST annotation, a total of 2473 uni-transcripts comprising 370 contigs and 2103 singlets were acquired. BLAST identified 1108 clones (45%) as known genes. Kyoto Encyclopedia of Genes and Genomes (KEGG) and Simple Sequence Repeat (SSR) identification were also carried out to acquire more information on pathway and EST-SSR. According to GO categories, the total ESTs distribute across the

various functional categories. In addition, 43 potential toxicology-related clusters were identified.

107 up-regulated genes and 41 down-regulated genes related to TBT exposure were found after microarray hybridization and data analysis. 25 differentially expressed genes were further confirmed by using real time PCR.

This work provides the first set of genetic data for small abalone that is of significant value for the further exploitation of this species in functional genomics, toxicogenomics and ecotoxicology. Furthermore, the results will be useful to establish biomarkers for TBT assessment.

**Keywords:** *Haliotis diversicolor*; Tributyltin; expressed sequence tag; microarray; biomarker

## 1 绪论

自上世纪 60 年代中期以来,三丁基锡(tributyltin, TBT)作为防污损涂料添加剂被广泛应用于船舶、船坞、海岸工程及养殖网箱上。它可以有效地防止藤壶、牡蛎等污损生物附着,可以提高船舶使用期限和作业时间,降低能耗。由于三丁基锡对目标及非目标生物都有很大危害,多个国家都已经制定相关法规限制三丁基锡的使用<sup>[1]</sup>。三丁基锡限令首先在法国实行,接着是英国,在 80 年代,大多数发达国家都已经实施了三丁基锡限令<sup>[2]</sup>。国际海事组织(IMO)于 2003 年制定了一个针对三丁基锡的禁令,即《国际控制船舶有害防污底系统公约》,简称 AFS 公约,目标是于 2008 年开始,禁止三丁基锡在全球范围内应用于海运相关工业产品上<sup>[3]</sup>。但由于没有其他有效替代产品,很多不受限令影响的国家还在继续使用三丁基锡<sup>[4]</sup>,包括中国在内的大多数发展中国家,并没有很好的贯彻对三丁基锡的限令,仍在应用三丁基锡作为大型船的防污损涂料添加剂<sup>[5]</sup>。因此在世界很多地方的海水和底泥中都可以检测到高浓度的三丁基锡<sup>[6-10]</sup>。

### 1.1 海洋中三丁基锡污染状况

1985 年全世界有机锡化合物产量约为 40000 吨,1996 年增加至 50000 吨<sup>[11]</sup>,在 2004 年,全世界约有 70-80%的船舶涂有含三丁基锡添加剂的涂料<sup>[2]</sup>。三丁基锡在海洋环境中的半衰期根据其分布有很大不同,在海水中的半衰期为 4-19 天,在悬浮颗粒中的半衰期根据温度不同可长达几个月<sup>[12]</sup>,在底泥中其半衰期可长达几年到几十年,在加拿大冷水厌氧环境的底泥中,三丁基锡的半衰期甚至高达 87 年<sup>[13]</sup>。因此,海洋环境中三丁基锡污染在相当长的一段时间内都已经不可避免。

#### 1.1.1 海水及底泥中三丁基锡污染现状

从表 1-1 和表 1-2 中可以看到在世界范围内,很多港口及航线的海水和底泥中都已经检测到三丁基锡的存在,海水中三丁基锡浓度最高为 500 ng Sn/L,底泥中三丁基锡浓度最高为 16816 ng Sn/g,底泥中三丁基锡含量远远高于海水,说明底泥是三丁基锡的主要储存处。在另外一些文献报道中,三丁基锡的含量还远高于表中所列,如在欧洲海域底泥中三丁基含量可达 17500 ng Sn/g<sup>[14]</sup>,在澳大利亚的大堡礁海域,其底泥中三丁基锡含量甚至达 340000 ng Sn/g<sup>[15]</sup>,在一些传统洁净的水域,随着航运的开展,其三丁基锡污染情况也不容乐观,如在距南极

海岸 1000 km 的海水中三丁基锡含量为 266 ng Sn/L<sup>[16]</sup>，南极地区底泥中有机锡含量也达 2290 ng Sn/g<sup>[15]</sup>。

表 1-1 世界部分地区海水中三丁基锡含量（单位 ng Sn/L）

Table 1-1 Tributyltin compounds in seawater reported for several regions in the world (ng Sn/L)

样品采集地点	样品年份	含量
<b>美洲</b>		
西海岸，东海岸，加拿大	1995	<d.l.-500
<b>亚洲</b>		
韩国	1997-1998	<d.l.-4.5
日本京都北部沿海	2003	3.9-27
<b>欧洲</b>		
西班牙西南沿海	1993	9.1-79
法国东南沿海	1998	0.015-0.12
希腊沿海	1998-1999	<d.l.-70
西班牙东北沿海	2006 <sup>#</sup>	0.4-196.6

资料引自 Antizar-Ladislao, 2008<sup>[11]</sup>。<d.l.: 小于检出限, #: 样品年份未给出, 为论文发表年份。

最近的一些研究表明, 2000 年以来在世界很多区域水体和底泥中三丁基锡的浓度有了一定程度的下降<sup>[17,18]</sup>, 海水中检测到三丁基锡的浓度已经很少超过 100 ng/L 了<sup>[19]</sup>, 这种结果说明针对三丁基锡的限令取得了部分的成功, 在法国、英国、美国及澳大利亚的部分海域, 其三丁基浓度都有所下降<sup>[11]</sup>。与之相反, 也有一些区域三丁基锡浓度快速增高, 尤其在一些新兴的工业国家和发展中国家<sup>[11]</sup>。

从表 1-3 可以看出, 在中国水体中的三丁基锡污染主要集中在港口, 造船厂等地。三丁基锡浓度在 0-977 ng Sn/L 之间, 几个主要港口城市如大连、天津、青岛、上海和香港水体中三丁基锡的浓度都很高, 其三丁基锡污染源为船舶及船坞的防污损涂料, 三丁基锡污染最严重的是青岛北海造船厂, 达 977 ng Sn/L。香港海域水体中三丁基锡浓度也很高 (90-1000 ng/L), 其来源主要是渔网及船舶上防污损涂料的渗透<sup>[20]</sup>。

在深圳和香港海域, 2002 年其底泥中三丁基锡浓度为 354 ng/g<sup>[21]</sup>, 而 1991 年香港海域底泥中三丁基锡含量可达 1160 ng/g<sup>[20]</sup>, 该区域底泥中三丁基锡浓度明显高于国内其它地区, 如厦门、汕头和惠阳港口区域底泥中三丁基锡浓度为 0.3 到 174.7 ng/g。一些河口地区, 如九龙江口, 闽江口, 珠江口等区域三丁基

锡污染都很轻微, 详见表 1-4。总体来讲, 我国海域底泥中三丁基锡浓度相对于世界其它地区还是比较低的。但应该看到, 中国每年有机锡消费量达 7500 吨, 我国目前并未就限制有机锡使用出台相关法规, 所以随着工农业中有机锡使用量的持续增加, 有机锡对环境的不利影响也会越来越严重<sup>[22]</sup>。

表 1-2 世界部分地区底泥中三丁基锡含量 (单位 ng Sn/g)

Table 1-2 Tributyltin compounds in sediments reported for several regions in the world (ng Sn/(g dw) unless indicated otherwise)

样品采集地点	样品年份	含量
<b>美洲</b>		
西海岸, 东海岸, 加拿大	1995	<d.l.-5100 <sup>a</sup>
美国琉璃湖畔	2001-2003	1.5-14000 <sup>b</sup>
<b>亚洲和大洋洲</b>		
日本大阪港	1995-1996	10-2100 <sup>a</sup>
马来西亚海岸	1997-1998	2.8-1100 <sup>b,c</sup>
澳大利亚大堡礁海域	1999	<d.l.-1275
印度科钦港	2000-2001	16.4-16816 <sup>c</sup>
印度孟买港	2000-2001	4.5-1193 <sup>c</sup>
印度西海岸	2002-2003	5-2384 <sup>c</sup>
日本京都北部沿海	2003	1.2-19 <sup>a</sup>
越南沿海	2003	8.3-51 <sup>a</sup>
日本 Sanricu 沿海	2005	2-14,000 <sup>a</sup>
<b>欧洲</b>		
法国西部沿海	1993	7-30 <sup>a</sup>
英国泰晤士河	1994	1-60 <sup>a</sup>
西班牙西南沿海	1998	1.2-130 <sup>a</sup>
葡萄牙塔霍河口	1998-1999	5.4-35 <sup>c</sup>
丹麦港口	1998-1999	100-5000 <sup>c</sup>
意大利西北西西里沿海	1999-2000	3-27 <sup>a</sup>
西班牙东北沿海	1995-2000	51-7673 <sup>a</sup>
葡萄牙沿海	1999-2000	3.8-12.4 <sup>a</sup>
西班牙北部沿海	2000	50-5480 <sup>b</sup>
法国西南部	2001	<d.l.-89 <sup>a</sup>
西班牙巴塞罗那港	2002	98-4702 <sup>a</sup>
西班牙西北部沿海	2005	0.6-303 <sup>a</sup>

资料引自 Antizar-Ladislao, 2008<sup>[11]</sup>。<d.l.: 小于检出限, a: 干重, b: 湿重, c: 单位为 ng/g。

表 1-3 中国各地水体中三丁基锡含量 (单位 ng Sn/L)

Table 1-3 Distribution of tributyltin in waters in various locations in China (ng Sn/L)

样品采集地点	样品年份	含量
香港	1989	<90-1000*
厦门港	2002	0.7*
汕头港	2001-2002	0.74*
惠阳港	2002	3.4*
渤海湾海域	2002	0-14.7
台湾南部	2002 <sup>#</sup>	未检出
中国东南沿海	2002 <sup>#</sup>	93.8
珠江三角洲	1996	21-39*
太湖	2003	未检出
三峡水库	2003	8.5
渤海海河流域	2002	未检出-14.23
官厅水库	2000	未检出
永定河	2000	未检出
大连新造船厂	1998	18.8-203.7
秦皇岛煤港	1999	未检出
秦皇岛小港	1999	5.6
山海关造船厂	1999	22.2
天津黄海造船厂	1998	17.2
天津造船厂	1998	322.4
青岛北海造船厂	1998	976.9
烟台黄海娱乐城	1999	28.0
广西北海	1998	14.8
连云港	1999	未检出
扬子江江阴港	1999	10.0
扬子江三峡港	1999	0.8
无锡太湖	1999	未检出
杭州西湖旅游码头	1999	3.7
杭州西湖	1999	未检出
杭州钱塘江南星桥码头	1999	未检出
杭州钱塘江三堡码头	1999	0.6
上海黄浦江旅游码头	1999	10.6
上海黄浦江复兴东路码头	1999	425.3
白洋淀	1999	6.2
黄河花园口	1999	未检出
云南滇池	1999	37.6
北京长春园	1999	未检出
北京福海湖	1999	未检出

资料引自 Cao, 2009<sup>[22]</sup>。\*: 单位为 ng/L, #: 样品年份未明确给出, 为论文发表年份。

表 1-4 中国各地底泥中三丁基锡含量 (单位 ng/g)

Table 1-4 Distribution of tributyltin in sediments in various locations in China (ng/g)

样品采集地点	样品年份	含量
深圳和香港	2002 <sup>#</sup>	354
香港	1988	14-1160
厦门港	2002	77
汕头港	2001-2002	3.45
惠阳港	2002	6.3
太湖	2003	未检出
九龙江口	1996-1999	未检出-24.03 <sup>*</sup>
闽江口	1996	未检出-0.02
珠江口	1996	未检出
香港维多利亚港	1994	未检出-0.91
珠江三角洲	2003 <sup>#</sup>	1.7-379.7
圆明园福海湖	2001 <sup>#</sup>	0.46

资料引自 Cao, 2009<sup>[22]</sup>。\*: 单位为 ng Sn/g, #: 样品年份未明确给出, 为论文发表年份。

### 1.1.2 海洋生物体内三丁基锡污染现状

海洋无脊椎动物如腹足类和一些鱼类可以通过摄食及直接吸收来富集环境中的三丁基锡, 一些肉食性鸟类, 鱼类和海豚体内也含有高浓度的三丁基锡, 而其相关海域环境内三丁基锡含量却在一个低水平上, 说明三丁基锡可以通过生物放大作用富集<sup>[23]</sup>。在欧洲和日本的一些实验数据显示, 鱼类体内三丁基锡含量随着三丁基锡限制措施的开展而有了明显的下降<sup>[24-26]</sup>。在世界部分地区海洋水产品中检出三丁基锡的浓度范围约为 0-1500 ng/g 左右, 详见表 1-5。

在我国一些重要的港口城市, 如大连, 青岛, 烟台等地的水产贝类中, 三丁基锡的检出率非常高, 近年来针对渤海湾水域有机锡污染的研究越来越多, 该地区有很多造船厂等航运工业, 三丁基锡污染相对较重, 表 1-6 列举了包括渤海湾在内部分港口城市海洋腹足类动物体内三丁基锡的含量。从数据分布可以看出, 三丁基锡污染主要来源还是船舶等的防污损涂料。值得注意的是大连地区三丁基锡污染相对于国内其它地区更为严重, 其三丁基锡含量为其它地区的 30 到 100 倍, 2001 年的一次调查中发现, 在大连地区贝类三丁基锡检出率高达 61%<sup>[27]</sup>。在 2003 年另一项研究中, 约有 20% 的海产品中检出了三丁基锡残留<sup>[28]</sup>, 被检测的海洋生物体内三丁基锡含量约为其所在环境中三丁基锡浓度的 3 倍<sup>[21,29]</sup>。

很多研究表明三丁基锡在海洋动物体内更容易在脂类含量高的器官组织内富集，各组织器官中，对三丁基锡的生物富集率（BCF）从高到低依次为内脏，鳃，肌肉<sup>[30]</sup>。也有研究表明，有机锡化合物在肝脏中的积累相对于其它组织器官是最高的<sup>[31]</sup>。食物链上高端生物体内三丁基锡含量远高于低端生物，说明食物是三丁基锡积累的一个重要途径。

表 1-5 世界部分地区海洋生物中三丁基锡含量（单位 ng Sn/g）

Table 1-5 Tributyltin compounds in biological tissues (ng Sn/(g dw) unless indicated otherwise)

样品采集地点	物种	样品年份	含量
<b>美洲</b>			
加拿大沿海	贻贝	1995	20–1198 <sup>a</sup>
加拿大圣劳伦斯河	贻贝	1996	1440 <sup>b,c</sup>
<b>亚洲和大洋洲</b>			
日本海	白眼狭鳕	1991	2.2–6.4 <sup>b</sup>
孟加拉	鱼	1994	0.47–3 <sup>b,c</sup>
日本青森	鱼	1996	<d.l.–240 <sup>b,c</sup>
韩国沿海	蚌	1997–1998	16–1610 <sup>a</sup>
韩国沿海	海星	1997–1998	7–323 <sup>a</sup>
马来西亚沿海	鱼	1998	2.4–190 <sup>b,c</sup>
日本京都北部沿海	贻贝	2003	0.8–11 <sup>b</sup>
越南沿海	蛤	2003	3.8–15 <sup>a</sup>
日本 Sanricu 沿海	贻贝	2005	3–287 <sup>a</sup>
<b>欧洲</b>			
西班牙地中海西北部	深海鱼	1996	1.0–52 <sup>b</sup>
易北河和北海	鱼	1993	66–490 <sup>b,c</sup>
荷兰	鱼	1993	9.2–67 <sup>b,c</sup>
西班牙西南沿海	牡蛎	1993–1994	269±96 <sup>a</sup>
丹麦瑞典海峡	蚌	1997	200–300 <sup>c</sup>
波兰波罗地海	贻贝	1998	2.2–39 <sup>b</sup>
西班牙西南沿海	<i>H.trunculus</i>	1999	48 <sup>a</sup>
葡萄牙沿海	贻贝	1999–2000	5.7–489 <sup>a</sup>
意大利西北西西里沿海	<i>H.trunculus</i>	1999–2000	d.l.–91 <sup>a</sup>
葡萄牙西部沿海	贻贝	2000	1–789 <sup>a</sup>
希腊爱琴海	双壳类	2001–2003	d.l.–109 <sup>a</sup>
西班牙西北沿海	牡蛎	2005	74–193 <sup>a</sup>
西班牙西北沿海	贻贝	2005	52.8–96 <sup>a</sup>

资料引自 Antizar-Ladislao, 2008<sup>[11]</sup>。<d.l.: 小于检出限,a:干重, b: 湿重, c: 单位为 ng/g。

表 1-6 中国部分地区海洋腹足类中三丁基锡含量 (单位 ng Sn/g (湿重))

Table 1-6 Average values of tributyltin s found in aquatic gastropods in different Chinese cities (ng Sn/g)

样品采集地点	样品年份	含量
大连	2003	102.64
营口	2003	24.58
锦州	2003	30.81
葫芦岛	2003	48.18
山海关	2003	45.28
北戴河	2003	72.70
天津	2003	64.05
寿光	2003	10.03
龙口	2003	53.75
莱州	2003	32.03
蓬莱	2003	34.02
烟台	2003	26.09
威海	2003	38.68
北京	2001	37.24
大连	2001	3538.75
秦皇岛	2001	74.50
天津	2001	38.71
青岛	2001	52.02
烟台	2001	36.72
连云港	2001	97.76
厦门	2002	17.30
汕头	2001	3.55
惠阳	2002	5.80
太湖	2004	43.6 <sup>a</sup>
香港	2002 <sup>#</sup>	500 <sup>b</sup>
台湾	1997-1998	236-2501 <sup>b</sup>
台湾冬季	1998	91-1658 <sup>c</sup>
台湾夏季	1998	99-763 <sup>c</sup>

资料引自 Cao, 2009<sup>[22]</sup>。\*: 单位为 ng Sn/g, #: 样品年份未明确给出, 为论文发表年份, a: 单位为 ng Sn/g (干重), b: 单位为 ng/g, c: 单位为 ng/g (干重)。

综上所述, 在世界很多地方包括中国的海产品中都已经检测到了三丁基锡残留, 很多地方海产品中三丁基锡含量已大大超过了安全限, 而且通过加热等烹饪方法无法有效降解和消除三丁基锡, 将直接危害人类健康<sup>[27]</sup>。

## 1.2 三丁基锡的生态毒性

三丁基锡被认为是迄今为止由人为因素而导致大量进入海水环境的毒性最大的化学品之一<sup>[32]</sup>。

### 1.2.1 三丁基锡对海洋生态系统中各类生物的危害

三丁基锡对海洋藻类、鱼类、甲壳类和软体动物都有很大影响，但不同发育阶段，不同生物体对三丁基锡的敏感度和耐受度有很大差别。从表 1-7 中可以看出，对三丁基锡耐受最高的是甲壳类动物，其半致死浓度最高可达 300  $\mu\text{g/L}$ <sup>[33]</sup>，而藻类、鱼类和某些贝类对三丁基锡相对敏感。一般来讲，生物幼虫和幼体对三丁基锡的耐受度也较成体弱，如紫贻贝幼虫和成体的半致死浓度就相差巨大<sup>[34,35]</sup>。

表 1-7 三丁基锡对部分海洋生物的影响

Table 1-7 Results of TBT toxicity tests for marine organisms

物 种	影 响	浓度 (ng/L)
<b>藻类</b>		
海草	72-h Growth reduction	1 (TBT)
肠 浒 苔 ( <i>Enteromorpha intestinalis</i> )	5-d EC <sub>50</sub> : growth reduction of spores	1 (TBTO)
镰形纤维藻 ( <i>Ankistrodesmus falcatus</i> )	EC <sub>50</sub> : primary productivity and reproduction	5000 (TBTO)
红藻 ( <i>Porphyra yezoensis</i> )	4-d EC <sub>50</sub> : population changes	8000 (TBTO)
	6-d EC <sub>50</sub> : population changes	4000 (TBTO)
<b>甲壳动物</b>		
草虾 ( <i>Palaemonetes pugio</i> )	96-h LC <sub>50</sub>	20000 (TBTO)
青蟹 ( <i>Carcinus maenas</i> ) 幼虫	96-h LC <sub>50</sub>	10,000 (TBT)
<i>Metamysidapsis elongate</i> 幼体	96-h LC <sub>50</sub>	500–1000 (TBT)
<i>Balanus amphitrite</i>	24-h LC <sub>50</sub>	300000 (TBTO)
<b>鱼类</b>		
鲑鱼 ( <i>Oncorhynchus tshawytscha</i> )	96-h LC <sub>50</sub>	800 (TBTO)
鲮鱼 ( <i>Cyprinodon variegatus</i> )	14-d, 21-d, LC <sub>50</sub>	400 (TBTO)
<b>贝类</b>		
牡蛎 ( <i>Crassostrea giga</i> )	24-h LOEC developmental	1800 (TBTO)
	24-h EC <sub>60</sub> developmental	3000 (TBTO)
	24-h LC <sub>50</sub>	7000, 15000 (TBTO)
	48-h LC <sub>50</sub>	35,000 (TBTO)
	NOEC (abnormal calcification)	1.0(TBTO)
紫贻贝 ( <i>Mytilus edulis</i> )	96-h LC <sub>50</sub>	38000 (TBTO)
紫贻贝 ( <i>Mytilus edulis</i> ) 幼虫	15-d LC <sub>50</sub>	40 (TBTO)
贻贝	Growth reduction	200–400 (TBT)
	NOEC (growth)	80 (TBT)

资料引自 Yamamoto, 2009<sup>[35]</sup>。

### 1.2.2 三丁基锡的内分泌干扰毒性

三丁基锡已经被确认为环境内分泌干扰物(endocrine disrupting chemicals, EDCs)。低至 1ng/L 三丁基锡就可以导致牡蛎壳增厚畸形和引起腹足类性畸变等

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](mailto:etd@xmu.edu.cn) for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库