

# 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

谢卫<sup>1</sup>, 王新红<sup>1\*</sup>, 郑金树<sup>2</sup>, 施华宏<sup>3</sup>, 赵冬梅<sup>1</sup>, 吴水平<sup>1</sup>, 洪华生<sup>1</sup>

(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. 香港浸会大学裘槎研究所, 香港; 3. 华东师范大学环境科学系, 上海 210062)

**摘要:** 采用戊基化格式衍生法, GC-FPD 分析了厦门港周边海域 9 个小岛屿分布的疣荔枝螺 (*Thais clavigera*) 体内 3 种丁基锡化合物 (butyltins) 和 3 种苯基锡化合物 (phenyltins) 的存在形态与分布特征. 结果表明, 丁基锡化合物总浓度 ( $\sum$  BTs) 为 0.3 ~ 70.6 ng · g<sup>-1</sup>, 平均值为 28.8 ng · g<sup>-1</sup>, 以一丁基锡化合物 (MBT) 为主. 苯基锡化合物总浓度 ( $\sum$  PhTs) 为 nd ~ 18.8 ng · g<sup>-1</sup>, 平均值为 7.9 ng · g<sup>-1</sup>, 以三苯基锡化合物为主. 厦门港周边海域以丁基锡化合物为主要污染物, 占到总有机锡化合物 ( $\sum$  OTs) 的 74.3% ~ 96.8%. 疣荔枝螺体内 ( $\sum$  BTs) 和 ( $\sum$  PhTs) 呈现从厦门港内到港外逐渐降低的趋势. 疣荔枝螺体内 TBT 和 TPhT 的浓度显示良好的相关关系 ( $R^2 = 0.7109$ ,  $p < 0.01$ ), 说明 TPhT 和 TBT 来源趋同, 即来源于船舶防污涂料, 或水产养殖污染源. 与我国东南沿海港口相比, 厦门海域疣荔枝螺体内丁基锡化合物的污染处于一个较低水平但比 2002 年有所加重.

**关键词:** 疣荔枝螺; 丁基锡化合物; 苯基锡化合物; 有机锡化合物; 厦门海域

中图分类号: X55; X835 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2010)04-072-07

## Occurrence and Distribution of Organotin Compounds in *Thais clavigera* from Xiamen Coast

XIE Wei<sup>1</sup>, WANG Xin-hong<sup>1</sup>, ZHENG Jin-shu<sup>2</sup>, SHI Hua-hong<sup>3</sup>, ZHAO Dong-mei<sup>1</sup>, WU Shui-ping<sup>1</sup>, HONG Hua-sheng<sup>1</sup>

(1. State Key Laboratory of Marine Environmental Science, Environmental Science Research Center, Xiamen University, Xiamen 361005, China; 2. Croucher Institute for Environmental Science, Hong Kong Baptist University, Hong Kong, China; 3. Department of Environmental Science, East China Normal University, Shanghai 210062, China)

**Abstract:** Occurrence and distribution of 6 organotin compounds including butyltin and phenyltin species were detected in *Thais clavigera* which were collected from 9 coastal areas sites around Xiamen Coast, by pentylized derivatization, GC-FPD. Results indicated that all *Thais clavigera* samples were contaminated with organotin compounds. The concentrations in *Thais clavigera* soft bodies varied from 0.3 to 70.6 ng · g<sup>-1</sup> with a mean value of 28.8 ng · g<sup>-1</sup> for butyltin compounds, and from nd to 18.8 ng · g<sup>-1</sup> with a mean value of 7.9 ng · g<sup>-1</sup> for phenyltin compounds, respectively. MBT and TPhT were high levels in butyltin compounds and phenyltin compounds, respectively. In addition, butyltin compounds were the dominant contaminates in all samples with high percentage from 74.3% to 96.8%. There was a significant correlation between TBT and TPhT ( $R^2 = 0.7109$ ,  $p < 0.01$ ). This result showed that both TBT and TPhT came from antifouling paints for ships or for mariculture nets. Compared with those data reported from the other regions around southeast coast of China, present study reveals that contaminated level of organotin compounds in *Thais clavigera* are relatively lower in Xiamen Coast. But it is higher than those in 2002.

**Key words:** *Thais clavigera*; butyltin compounds; phenyltin compounds; organotin compounds (OTs); Xiamen Coast

有机锡化合物 (organotin compounds, OTs) 是一类对水生生物具有毒性效应的有机金属化合物, 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>. 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]</sup>. 疣荔枝螺 (*Thais clavigera*) 是沿海潮间带礁岩上常见的腹足生物. 由于其寿命时间长,

个体移动性低以及长年生活在固定区域, 尤其是对 OTs 的污染十分敏感, 因而可以充分地反映当地的环境条件<sup>[3,4]</sup>. 研究表明港口码头周边海域包括疣荔枝螺在内的多种腹足生物均受到 OTs 不同程度

收稿日期: 2009-05-27; 修订日期: 2009-07-24

基金项目: 国家自然科学基金项目 (40476048, 20777060)

作者简介: 谢卫 (1980 ~), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为海洋有机污染物生物地球化学. E-mail: xw0620@126.com

\* 通讯联系人. E-mail: xhwang@xmu.edu.cn

的污染<sup>[5-12]</sup>.

近几年来,国内学者对于厦门港周边海域的 OTs 污染状况也做了研究,但是主要是针对港内水体和沉积物的污染水平以及腹足生物的性畸变调查等方面<sup>[13-16]</sup>,而缺乏对疣荔枝螺体内 OTs 污染状况的综合性认识<sup>[17]</sup>.同时国内分析测定海洋水体中生物样品的 OTs 污染多限于丁基锡化合物,而对苯基锡化合物鲜有报道.本研究将采用戊基化格式衍生物法对厦门周边海域疣荔枝螺体内的 TBT 和 TPHT,以及代谢产物一丁基锡(Monobutyltin, MBT)、二丁基锡(Dibutyltin, DBT)、一苯基锡(Monophenyltin, MPHT)、二苯基锡(Diphenyltin, DPhT)共 6 种 OTs 进行分析测定,以分析有机锡污染现状、空间变化趋势和污染特征,并初步探讨 OTs 的污染来源,以期为进一步研究有机锡的生态毒理学机制提供基础.

## 1 材料与方法

### 1.1 样品的采集

2006 年 7 月针对厦门周边海域的重点区域进行样品采集.采样点分别位于厦门西港的宝珠岛、镜台岛、火烧岛、大屿和鼓浪屿,西南海域的白城、白石炮台和会展中心以及位于东部海域的大嶝岛(图 1),共计 9 个站位.在退潮时采集潮间带的疣荔枝

螺.活体带回实验室后分析.先测量并记录所采集疣荔枝螺的个体体重、壳长、壳宽,后用铁锤敲破螺壳,取出软体部分,用解剖剪沿腮下腺剪开外套膜观察并记录雌雄个体的性别特征(表 1).各站位的疣荔枝螺样品则经性别判定后分成雌雄两组,最后各取大小相同、雌雄各半(4~6 只)的软体部分归在一起装入铝箔袋中,然后冷冻干燥数天.当样品冷冻干燥完全之后则在玛瑙研钵内研磨成粉,最后将均质化的样品分装在棕色瓶内密封贴标签并存放于 -20℃ 的冰箱内以避免光解.

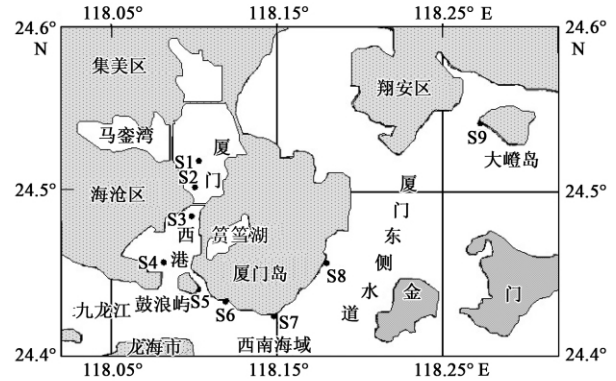


图 1 疣荔枝螺样品采集站位示意

Fig. 1 Map of Xiamen Coast indicating the sites (S1 to S9) where *Thais clavigera* were collected

表 1 厦门海域疣荔枝螺采样数据

Table 1 A summary of *Thais clavigera* study in Xiamen Coast

采样地点	编号	经纬度	个数	雌雄比	壳长/mm		壳重/g	
					雌螺	雄螺	雌螺	雄螺
宝珠岛	S1	24°32'22"N 118°03'59"E	31	15:16	28.19~34.02	28.54~35.04	4.0~6.9	4.4~6.8
镜台岛	S2	24°31'23"N 118°03'41"E	39	22:17	24.62~32.22	23.80~32.66	1.9~5.6	1.9~6.3
火烧岛	S3	24°29'41"N 118°03'55"E	20	8:12	24.32~38.86	22.50~34.80	2.8~7.2	2.0~7.3
大屿岛	S4	24°27'35"N 118°02'47"E	40	21:19	22.52~30.06	21.28~29.42	1.8~4.1	1.7~4.2
鼓浪屿	S5	24°26'37"N 118°04'19"E	39	25:14	22.50~32.12	22.50~26.44	2.0~3.9	2.0~3.4
厦大白城	S6	24°25'50"N 118°06'05"E	31	21:10	17.50~24.20	17.40~22.80	1.0~2.9	1.0~2.2
白石炮台	S7	24°25'26"N 118°07'54"E	40	27:13	20.00~28.20	20.00~28.60	1.4~2.8	1.6~3.3
会展中心	S8	24°28'05"N 118°10'57"E	40	23:17	19.30~25.60	18.60~22.90	1.3~2.4	0.9~2.1
大嶝岛	S9	24°33'28"N 118°18'07"E	20	11:9	29.05~38.21	27.31~36.94	4.6~7.6	3.9~5.7

## 1.2 试剂

三丙基氯化锡、苯基氯化锡和丁基氯化锡混合标准品购于美国 AccuStandard Inc., 溴代正戊烷 (GC 级, >98%) 购于 TOKYO KASEI KOGYO. Co., Ltd. 镁带 (AR, >98%)、硫酸 (AR, 98%)、冰醋酸 (AR, 99.8%)、氯化钠 (AR) 和无水硫酸钠 (AR) 购于上海国药集团. 吡咯烷二硫代氨基甲酸铵 (APDC) (98%), 佛罗里土 (Florisol) (60 ~ 100 目) 购于美国 ACROS 公司. 正己烷 (HPLC 级)、丙酮 (HPLC 级) 和甲苯 (HPLC 级) 均购于美国 TEDIA 公司, 苯 (HPLC 级) 来自天津精细化工.

有机锡标准溶液配制成  $100 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$  正己烷贮备液并保存于  $4^\circ\text{C}$  冰箱中, 工作溶液则根据需要进行配制. APDC 配制成 0.5% 的水溶液. 镁带的处理: 使用砂纸磨去其表面氧化层后并剪成细屑状.

正戊基溴化镁 ( $n\text{-C}_5\text{H}_{11}\text{MgBr}$ ) 格氏试剂的制备: 将 7.2 g 处理过的镁屑, 50 mL 重蒸无水乙醚加入 500 mL 三口瓶中, 加热回流条件下逐滴加入 40 mL 溴代正戊烷和 20 mL 重蒸无水乙醚混合溶液, 并加入一粒碘固体引发反应. 回流 8 ~ 10 h 至镁屑完全反应后即可得到  $3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  正戊基溴化镁乙醚溶液. 将所得的灰色浑浊溶液装于密封玻璃瓶中并保存在干燥器内.

佛罗里土、无水硫酸钠以及实验所用的玻璃器皿洗涤干净后在  $450^\circ\text{C}$  下灼烧 4 h 后使用.

## 1.3 样品的前处理

疣荔枝螺样品前处理方法在 Abalos 等<sup>[18]</sup> 描述的方法基础上加以改进. 称取 0.1 ~ 0.5 g 疣荔枝螺冷冻干燥样品, 加入内标物三丙基氯化锡 500 ng, 轻轻摇匀后静置过夜, 加入 10 mL 甲苯和 4 mL 冰醋酸超声萃取 10 min 并离心, 取上清液, 重复超声萃取, 合并上清液至分液漏斗.

加入 20 mL APDC 0.5% 水溶液, 为了防止乳化现象, 加入 60 mL  $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  NaCl 进行液液萃取, 合并有机相并用无水硫酸钠除去水分, 浓缩至 1 mL 左右. 浓缩溶液转移至反应瓶中, 加入 2 mL  $3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的正戊基溴化镁乙醚溶液,  $40^\circ\text{C}$  下反应 40 min 后加入  $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{H}_2\text{SO}_4$  除去过量的格氏试剂, 再以约 60 mL 去离子水洗涤有机层, 用 20 mL 10% 苯-正己烷溶液萃取, 合并有机相, 无水硫酸钠除去多余的水份, 浓缩至 1 mL. 将浓缩溶液转移至已填充 5 g Florisol 和 2 g 无水硫酸钠的净化柱上, 用 10% 苯-正己烷溶液淋洗, 浓缩洗脱液至 1 mL, 再以高纯氮气缓吹至  $100 \mu\text{L}$ , 取  $2 \mu\text{L}$  进行 GC-FPD 分

析. 每个站位进行测定 3 个平行的冷冻干燥样品.

## 1.4 仪器分析条件

采用 HP6890 Plus GC-FPD (Agilent, USA) 检测 OTs, FPD 检测器配 610 nm 波长的滤光片 (上海鑫晶光学仪器有限公司), 利用有机锡混合标准 (MBT, DBT, TBT, MPHT, DPhT, TPhT) 保留时间定性, 利用 TPtT 作为内标物, 内标法定量. 气相色谱所用色谱柱为 HP5 弹性毛细管柱 ( $30 \text{ m} \times 250 \mu\text{m} \times 0.25 \mu\text{m}$ ); 进样口和检测器温度均为  $250^\circ\text{C}$ ; GC 升温程序:  $80^\circ\text{C}$  保持 1 min, 以  $5^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$  升温至  $190^\circ\text{C}$ , 再以  $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$  升温至  $280^\circ\text{C}$ , 恒温 5 min. 氦气做载气, 氮气做辅助气, 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  $100 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ . HP7683 自动进样器无分流进样. 疣荔枝螺样品的实际测定色谱图见图 2.

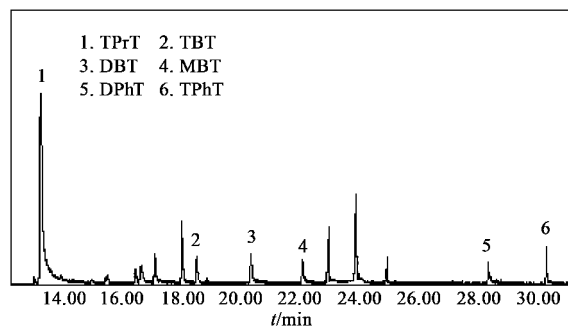


图 2 疣荔枝螺样品分析实际色谱图

Fig. 2 Chromatogram obtained for organotin compounds in *Thais clavigera*

## 1.5 质量控制

通过样品全程空白、样品加标、样品平行性分析以及标准参考认证物质 (CRM477, 贻贝样品) 分析等进行分析质量控制.

样品全程空白未检出目标化合物. 于样品中添加  $500 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$  有机锡标准溶液进行样品添加回收率测试. 6 种有机锡化合物的加标回收率在 87.3% ~ 114.5%. 于样品中添加  $100 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$  有机锡标准溶液, 平行测定 3 次, 算出实际浓度及其标准偏差, 并将标准偏差乘以 3 倍即为方法检出限. 配制不同浓度的有机锡标准溶液以制作标准曲线, 其相关系数  $R^2$  均大于 0.98. OTs 的加标回收率、方法检出限和相关系数见表 2 所示.

分析结果的可靠性通过 5 次平行测定标准参考认证物质得到验证. MBT、DBT 及 TBT 的浓度分别以化合物的阳离子计, 即  $\text{SnC}_4\text{H}_9^+$ 、 $\text{Sn}(\text{C}_4\text{H}_9)_2^+$ 、 $\text{Sn}(\text{C}_4\text{H}_9)_3^+$ . 以上 3 种丁基锡化合物的实际测得

表 2 有机锡化合物标准曲线  $R^2$ 、方法检出限和加标回收率

Table 2 Organotin compounds standard curve, method determination limit and recovery

OTs	$R^2$	方法检出限(以干重计)	加标回收率
		$/\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$	$/\%$
MBT	0.983 2	0.07	101.1
DBT	0.990 2	0.05	109.5
TBT	0.990 3	0.02	87.3
MPhT	0.984 9	0.12	114.5
DPhT	0.995 7	0.26	106.5
TPhT	0.995 8	0.03	92.2

值分别为  $(1.48 \pm 0.15)$ 、 $(1.42 \pm 0.12)$  和  $(2.09 \pm 0.14) \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ , 均在标准参考值范围  $(1.50 \pm 0.28)$ 、 $(1.54 \pm 0.12)$  和  $(2.20 \pm 0.19) \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  之内。

## 2 结果与讨论

### 2.1 厦门海域疣荔枝螺体内丁基锡与苯基锡化合物的组成与含量分布特征

厦门海域疣荔枝螺体内 OTs 的组成与含量分布特征见图 3。从 S1 ~ S9 均检出丁基锡化合物, 检出率为 100%。丁基锡的浓度变化范围(以干重计, 下同)在  $0.3 \sim 70.6 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ , 平均浓度  $28.8 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ 。浓度最高值出现在宝珠屿为  $(55.6 \pm 11.2) \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ , 最低值出现在大嶝岛为  $(0.8 \pm 0.4) \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ 。其中 TBT 最高浓度和最低浓度分别出现在火烧屿  $(9.2 \pm 1.9) \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$  和会展中心  $(0.1 \pm 0.1) \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

而与丁基锡相比, 苯基锡的浓度则较低, 介于  $\text{nd} \sim 18.8 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$  之间, 平均浓度为  $7.9 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ 。TPhT 是主要的苯基锡污染物, 约占到 54.7% ~ 100%, 浓度范围在  $\text{nd} \sim 14.2 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ , 平均浓度为  $5.3 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ 。其中 TPhT 最高浓度和最低浓度分别出现在宝珠屿为  $(12.7 \pm 1.5) \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$  和大嶝岛为  $(0.3 \pm 0.1) \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

疣荔枝螺体内的丁基锡呈现  $\text{MBT} > \text{DBT} > \text{TBT}$  的变化规律, 含量分别为  $\text{nd} \sim 49.6 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $\text{nd} \sim 19.4 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $\text{nd} \sim 11.3 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ 。显示了厦门海域疣荔枝螺体内的有机锡以三丁基锡的代谢产物为主, 占到了丁基锡的 32.5% ~ 96.7%。夏季海水中 TBT 的半衰期短, 仅为  $0.5 \text{ d}^{[19]}$ , 很容易降解为二、一丁基锡产物。夏季海水温度较高利于微生物繁殖和活动, 加速了 TBT 的降解<sup>[11]</sup>, 而微生物是降解 OTs 最主要的途径<sup>[20]</sup>。另外丁基锡在海洋食物链各营养级中的生物放大现象不明显<sup>[2,21]</sup>, 有机锡污染物经由水相吸收或食物链传递进入螺体内, 再加上

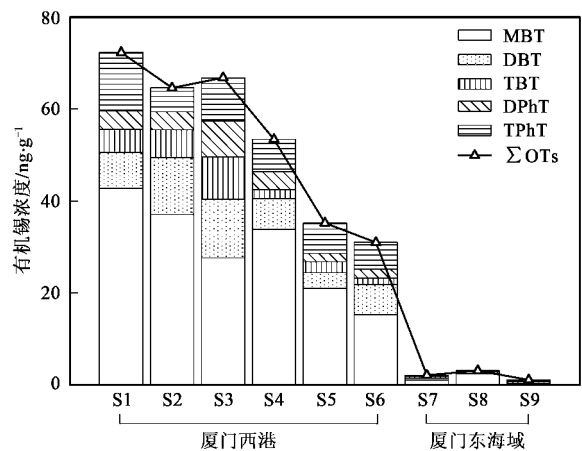


图 3 各站位疣荔枝螺样品组织内有机锡浓度的分布变化趋势

Fig. 3 Trend of organotin compounds in *Thais clavigera* tissue varied with sampling stations

疣荔枝螺自身代谢转化过程, 螺体内的 TBT 浓度就相对较少。

疣荔枝螺体内苯基锡浓度呈现  $\text{TPhT} > \text{DPhT} > \text{MPhT}$  的变化规律, 显示了 TPhT 为主要的检出物, 而其降解产物则以 DPhT 为主, MPhT 均未检出。TBT 则以 MBT 为主要降解产物。与同一站位的 TBT 浓度相比而言, TPhT 的浓度要高。这可能与两者的化学结构差异以及它们在生物体内不同的富集和代谢能力有关。① TPhT 具有共振结构较 TBT 稳定而有效地抵抗紫外线光解和微生物降解等<sup>[22]</sup>。② 疣荔枝螺的 TBT 和 TPhT 生物浓缩因子 (bioconcentration factors, BCF) 分别为 5 000 ~ 10 000 和 22 000, 另外 TPhT 在疣荔枝螺体内的生物半衰期要远远长于 TBT<sup>[23]</sup>。③ 生物累积实验表明 TPhT 在疣荔枝螺螺体内累积速率高于 TBT<sup>[24]</sup>。

将疣荔枝螺体内丁基锡和苯基锡浓度进行比较, 发现丁基锡(浓度范围在  $\text{nd} \sim 70.6 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ ) 约占总有机锡的 74.3% ~ 96.8%, 而苯基锡(浓度范围在  $\text{nd} \sim 18.8 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ ) 只占少部分, 约为 3.2% ~ 27.3%, 说明厦门周边海域有机锡污染物以丁基锡化合物为主, 这和 Wang 等<sup>[13]</sup> 监测厦门海域水体和沉积物中有机锡污染物的结果相符。

厦门西港 S1 ~ S5 站位疣荔枝螺体内总有机锡浓度均远远超过了  $20 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ , 宝珠屿有机锡浓度最高, 达到了  $72.3 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ 。因为宝珠屿地处马銮湾海域, 马銮湾曾经是厦门主要的海水养殖区, 但是由于受到围海造地和建筑海堤等的影响而成为封闭或半封闭的海区, 水体交换能力较差, 且海水养殖业的无序发展造成了马銮湾生态环境发生了极大的变

化. 另外厦门西港多个综合性港区担负着厦门市和福建省内外贸运输任务. 港内有众多的客轮码头、煤码头和石油码头, 同时大型造船厂位于西港西岸. 同处于西港的镜台屿、火烧屿、大屿岛和鼓浪屿总有机锡也呈现较高的水平. 厦大白城总有机锡浓度也处于较高的水平, 达到  $31.0 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ . 这可能与采样点比较靠近排污口的缘故. 因为有报道指出, 城市污水处理厂的污水、污泥也含有有机锡<sup>[25, 26]</sup>, 而且附近就有观光游船航道. 白石炮台和会展中心总有机锡浓度分别为  $2.1 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$  和  $3.1 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ . 这与该海域外港船只分散, 且海域较为开阔, 水动力交换能力较强有关. 大嶝岛总有机锡的浓度是最低, 只有  $1.1 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ . 但是, 其中的 TBT 和 TPhT 浓度却要高于白石炮台和会展中心, 这可能是样品采自于大嶝岛的水产养殖区.

从现有资料来看: 厦门西港疣荔枝螺种群性畸变程度较东南部海域严重, 宝珠屿的性畸变水平则

表 3 疣荔枝螺体内有机锡的降解情况

Table 3 Degradation Index of organotin compounds in *Thais clavigera* between different sites

指数	宝珠屿	镜台屿	火烧屿	大屿岛	鼓浪屿	厦大白城	白石炮台	会展中心	大嶝岛
BDI <sup>1)</sup>	10.1	8.1	4.4	20.3	10.2	15.6	3.8	29	0.6
PhDI <sup>2)</sup>	0.3	0.8	0.8	0.6	0.3	0.3	— <sup>3)</sup>	—	—

1)  $BDI = ([MBT] + [DBT]) / [TBT]$ ; 2)  $PhDI = ([MPhT] + [DPhT]) / [TPhT]$ ; 3) 分母为 0, 无意义

疣荔枝螺组织内苯基锡的降解情况依然使用 Díez 等<sup>[29]</sup> 提出的苯基锡降解指数 (phenyltin degradation index, PhDI). 厦门西港的 PhDI 均小于 1 (如表 3 所示), 表示苯基锡在生螺体内降解情况不明显, 且有新的污染输入.

Stäb 等<sup>[30]</sup> 指出 TPhT 和 TBT 均可作为船舶防污涂料的添加剂, 但 TPhT 的用量仅为 TBT 的 10% 左右. 为说明厦门港苯基锡的污染来源, 作图 4 所示. 厦门港疣荔枝螺体内三丁基锡和三苯基锡浓度呈现很好的相关关系 ( $R^2 = 0.7109$ ,  $p < 0.01$ ), 说明往返于厦门港的船舶的船体防污涂料中均含有 TPhT 和 TBT 成分. 但从图 3 也可以看出本研究中的同一站位疣荔枝螺体内 TPhT 浓度基本上要高于 TBT. 据报道, 三苯基锡化合物除了可以作为防污涂料添加剂之外, 还广泛应用于农业杀虫剂, 如三苯醋酸锡, 而且也可以用在海水水产品养殖鱼排的网箱上<sup>[22]</sup>. 位于厦门西港的马銮湾曾经是厦门主要的海水水产养殖海域, 虽然在几年前已经被撤出<sup>[13]</sup>, 但是由于三苯基锡在沉积物中的半衰期长, 短时间内不太可能降解清除<sup>[31]</sup>. 因此这可能是苯基锡化

最为严重<sup>[16]</sup>. 本研究中宝珠屿的 TBT 浓度 ( $5.0 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ ) 不是最高的, 但是 TPhT 浓度 ( $12.7 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ ) 却是最高的 (图 3). 疣荔枝螺的性畸变不仅和 TBT 的浓度有关, 而且 TPhT 所引起的毒害作用也不能忽视. 因为有研究发现现场采集的雌性疣荔枝螺相对阴茎长度指数 (relative penis length index) 值与其体内 TBT 和 TPT 浓度之和有正相关关系<sup>[9, 27, 28]</sup>. 另外, 毒理实验也表明 TBT 和 TPT 均可以引起雌性疣荔枝螺的阴茎发生显著的变化<sup>[3]</sup>.

## 2.2 厦门海域有机锡来源探讨

Díez 等<sup>[29]</sup> 提出的有机锡降解指数可以作为了解并预测有机锡污染是新近发生还是已然发生, 同时还可以了解降解情况. 本研究计算的丁基锡降解指数 (butyltin degradation index, BDI) 如表 3 所示. BDI 值除大嶝岛之外均大于 1, 说明厦门海域并未有新的丁基锡污染源输入, 并且疣荔枝螺体内的丁基锡已经发生了明显的降解.

合物另外的污染输入源使得厦门西港的 TPhT 浓度要稍高于 TBT. 另外, Harino 等<sup>[32]</sup> 指出由于作为防污涂料的 TPhT 价格要比 TBT 的便宜, 渔民更容易购买到 TPhT. 频繁往返于早期水产养殖区和西港的小型渔船就有可能使得西港的 TPhT 浓度有所偏高.

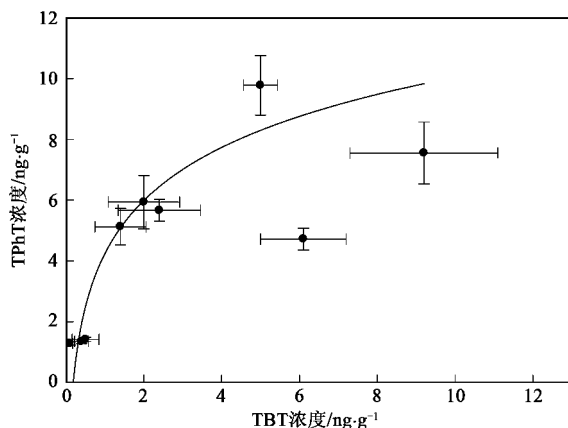


图 4 疣荔枝螺体内的 TBT 与 TPhT 的浓度关系 ( $n = 3$ )

Fig. 4 Relationship between TBT and TPhT in *Thais clavigera* across sampling stations ( $n = 3$ )

### 2.3 海港区域疣荔枝螺体内有机锡污染比较

目前我国大部分地区(除台湾省之外)检测疣荔枝螺体内的有机锡污染物仅限于三丁基锡及其代谢产物,因此本文也只比较丁基锡的污染水平.厦门海域疣荔枝螺组织的丁基锡浓度范围在 $0.3 \sim 70.6 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ 之间,相对低于我国东南沿海地区的丁基锡污染水平(如图5所示),如深圳大鹏湾<sup>[12]</sup>和香港海域<sup>[6]</sup>的疣荔枝螺组织内丁基锡浓度值要高.此外,Hung等<sup>[11]</sup>在牡蛎养殖区采集的疣荔枝螺体内丁基锡浓度更远远超过了厦门海域.与黄长江等<sup>[17]</sup>的研究(以15%的干湿比折合成干重)相比,2006年厦门西港的鼓浪屿和厦大白城2个站位的疣荔枝螺体内丁基锡浓度要高于2002年,同时也高于2002年惠阳港和汕头港的浓度.

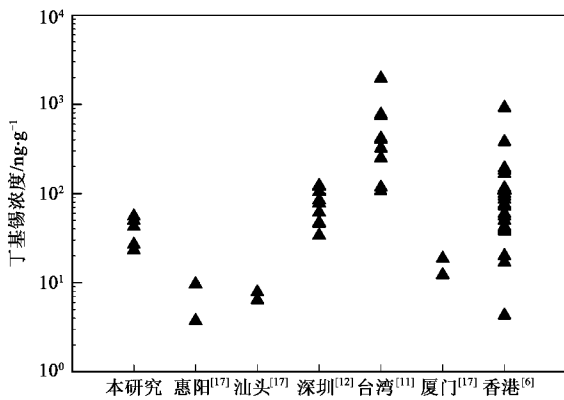


图5 疣荔枝螺组织内丁基锡化合物浓度的地区比较

Fig. 5 Comparison of butyltin compounds in *Thais clavigera* from different locations

### 3 结论

(1) 厦门海域疣荔枝螺体内以丁基锡为主要污染物,含量为 $0.3 \sim 70.6 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ ,平均浓度为 $28.8 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ .丁基锡和苯基锡化合物分别呈现 MBT > DBT > TBT, TPhT > DPhT > MPhT 的变化规律. TBT 和 TPhT 的含量分别为  $\text{nd} \sim 11.3 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$  和  $\text{nd} \sim 14.2 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ .

(2) 从厦门港港内到港外,疣荔枝螺体内的有机锡浓度呈现逐渐降低的趋势.宝珠岛站位的浓度最高,大嶝岛站位的浓度最低.

(3) 与我国东南沿海疣荔枝螺体内丁基锡的研究数据相比较,厦门海域疣荔枝螺体内的丁基锡污染处于一个较低的水平,但与2002年相比丁基锡污染有所加重.

(4) 根据疣荔枝螺体内 TBT 和 TPhT 含量的显

著相关关系,推测厦门海域的有机锡污染物主要来自于船舶防污涂料以及养殖网箱表面的防污涂料.

### 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]. Environ Pollut, 2009, **157**(5):1714-1720.
- [2] 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.
- [3] Horiguchi T, Shiraishi H, Shimizu M, et al. Effects of triphenyltin chloride and five other organotin compounds on the development of imposex in the rock shell, *Thais clavigera* [J]. Environ Pollut, 1997, **95**(1):85-91.
- [4] Liu L L, Chen S J, Peng W Y, et al. Organotin concentrations in three intertidal neogastropods from the coastal waters of Taiwan [J]. Environ Pollut, 1997, **98**(1):113-118.
- [5] Garaventa F, Centanni E, Pellizzato F, et al. Imposex and accumulation of organotin compounds in populations of *Hexaplex trunculus* (Gastropoda, Muricidae) from the Lagoon of Venice (Italy) and Istrian Coast (Croatia) [J]. Mar Pollu Bull, 2007, **54**(5):615-622.
- [6] Leung K M Y, Kwong R P Y, Ng W C, et al. Ecological risk assessments of endocrine disrupting organotin compounds using marine neogastropods in Hong Kong [J]. Chemosphere, 2006, **65**(6):922-938.
- [7] Limaverde A M, Wagener A, Fernandez M A, et al. *Stramonita haemastoma* as a bioindicator for organotin contamination in coastal environments [J]. Mar Environ Res, 2007, **64**(3):384-398.
- [8] Rato M, Gaspar M B, Takahashi S, et al. Inshore/offshore gradients of imposex and organotin contamination in *Nassarius reticulatus* (L.) along the Portuguese coast [J]. Mar Pollut Bull, 2008, **56**(7):1323-1331.
- [9] Shim W J, Kahng S H, Hong S H, et al. Imposex in the rock shell, *Thais clavigera*, as evidence of organotin contamination in the marine environment of Korea [J]. Mar Environ Res, 2000, **49**(5):435-451.
- [10] Yang R Q, Cao D D, Zhou Q F, et al. Distribution and temporal trends of butyltins monitored by molluscs along the Chinese Bohai coast from 2002 to 2005 [J]. Environ Int, 2008, **34**(6):804-810.
- [11] Hung T C, Hsu W K, Mang P J, et al. Organotins and imposex in the rock shell, *Thais clavigera*, from oyster mariculture areas in Taiwan [J]. Environ Pollut, 2001, **112**(2):145-152.
- [12] Chan K M, Leung K M Y, Cheung K C, et al. Seasonal changes in imposex and tissue burden of butyltin compounds in *Thais clavigera* populations along the coastal area of Mirs Bay, China [J]. Mar Pollut Bull, 2008, **57**(6-12):645-651.
- [13] Wang X H, Hong H S, Zhao D M, et al. Environmental behavior of organotin compounds in the coastal environment of

- Xiamen, China [J]. *Mar Pollut Bull*, 2008, **57** (6-12): 419-424.
- [14] 袁东星, 钟树明. 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**(001): 91-95.
- [15] 施华宏, 黄长江, 谢文勇. 用疣荔枝螺性畸变监测海洋有机锡污染的方法初探 [J]. *海洋环境科学*, 2002, **21**(4): 37-41.
- [16] 汤丽, 刘清波, 施华宏, 等. 利用疣荔枝螺 (*Thais clavigera*) 及甲虫螺 (*Cantharus cecillei*) 的性畸变指示厦门海域有机锡污染 [J]. *生态学报*, 2009, **29**(9): 1-8.
- [17] 黄长江, 董巧香, 雷瓚, 等. 我国东南沿海港口有机锡污染的调查 [J]. *海洋学报*, 2005, **27**(1): 57-63.
- [18] 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]. *Appl Organomet Chem*, 1998, **12** (8-9): 541-549.
- [19] Watanabe N, Sakai S, Takatsuki H. Examination for Degradation Paths of Butyltin Compounds in Natural Waters [J]. *Water Sci Technol*, 1992, **25**(11): 117-124.
- [20] Omae I. Chemistry and fate of organotin antifouling biocides in the environment [M]. Berlin: Springer-Verlag, 2006. 17-50.
- [21] Hu J Y, Zhen H J, Wan Y, *et al.* Trophic Magnification of Triphenyltin in a Marine Food Web of Bohai Bay, North China: Comparison to Tributyltin [J]. *Environ Sci Technol*, 2006, **40** (10): 3142-3147.
- [22] Hung T C, Lee T Y, Liao T F. Determination of butyltins and phenyltins in oysters and fishes from Taiwan coastal waters [J]. *Environ Pollut*, 1998, **102**(2-3): 197-203.
- [23] Horiguchi T, Shiraishi H, Shimizu M, *et al.* ImPOSEX in Japanese gastropods (neogastropoda and mesogastropoda): Effects of tributyltin and triphenyltin from antifouling paints [J]. *Mar Pollut Bull*, 1995, **31**(4-12): 402-405.
- [24] Meng P J, Wang J T, Liu L L, *et al.* Toxicity and bioaccumulation of tributyltin and triphenyltin on oysters and rock shells collected from Taiwan mariculture area [J]. *Sci Total Environ*, 2005, **349**(1-3): 140-149.
- [25] Fent K. Organotin compounds in municipal wastewater and sewage sludge: contamination, fate in treatment process and ecotoxicological consequences [J]. *Sci Total Environ*, 1996, **185**(1-3): 151-159.
- [26] 高俊敏, 胡建英, 郑泽根, 等. 北方城市给排水中有机锡污染调查研究 [J]. *给水排水*, 2004, **30**(7): 15-18.
- [27] Horiguchi T, Hyeon-Seo C, Shiraishi H, *et al.* Field studies on imposex and organotin accumulation in the rock shell, *Thais clavigera*, from the Seto Inland Sea and the Sanriku region, Japan [J]. *Sci Total Environ*, 1998, **214**(1-3): 65-70.
- [28] Horiguchi T, Shimizu H, Morita M. ImPOSEX in sea snails, caused by organotin (tributyltin and triphenyltin) pollution in Japan: a survey [J]. *Appl Organomet Chem*, 1997, **11**(5): 451-455.
- [29] Díez S, Abalos M, Bayona J M. Organotin contamination in sediments from the Western Mediterranean enclosures following 10 years of TBT regulation [J]. *Water Res*, 2002, **36**(4): 905-918.
- [30] Stäb J A, Traas T P, Stroomberg G, *et al.* Determination of organotin compounds in the foodweb of a shallow freshwater lake in The Netherlands [J]. *Arch Environ Con Tox*, 1996, **31**(3): 319-328.
- [31] Harino H, Fukushima M, Kurokawa Y, *et al.* Susceptibility of bacterial populations to organotin compounds and microbial degradation of organotin compounds in environmental water [J]. *Environ Pollut*, 1997, **98**(2): 157-162.
- [32] Harino H, Fukushima M, Yamamoto Y, *et al.* Organotin compounds in water, sediment, and biological samples from the port of Osaka, Japan [J]. *Arch Environ Con Tox*, 1998, **35** (4): 558-564.