

海洋环境中的三丁基锡污染

王家林,葛斌,刘丽丽

(青岛科技大学化工学院,山东 青岛 266042)

摘要:介绍了三丁基锡的性质,从化学分析、环境水平、毒性和人体接触等方面回顾了海洋环境中三丁基锡的研究进展。指出从食物中摄取是人类接触三丁基锡化合物的主要途径,提出对实验毒性、饮食摄入、人类健康潜在影响开展调查,以及发展新的消除三丁基锡的技术很有必要。

关键词:三丁基锡;海洋环境;环境污染

中图分类号: O627; X55

文献标识码: A

文章编号: 1006-2009(2009)06-0015-05

Tributyltin Pollution in Marine Environment

WANG Jia-lin, GE Bin, LIU Li-li

(College of Chemical Engineering, Qingdao University of Science and Technology,
Qingdao, Shandong 266042, China)

Abstract: The properties of Tributyltin were described. Research development of Tributyltin in marine environment was reviewed from chemical analysis, environment level, toxicity and human contact. It was pointed out that main pathway of human contact was food intake, and should be investigated on the experimental toxicity, dietary and potential impact of human health. It was necessary to develop new technology to remove the Tributyltin in marine environment.

Key words: Tributyltin; Marine environment; Environmental pollution

三丁基锡(TBT)是一种具有多种工业用途的有毒化学品,可用于造纸厂煤泥控制、工业循环冷却水消毒、防污剂、木材防腐剂等。此外,TBT还被大量用作船舶防污涂料,而防污涂料与全球性沿海地区海洋软体动物衰退有密切关系,因而TBT引起了研究者的广泛兴趣。上世纪70年代初,在英国出现的狗岩螺性畸变现象就与TBT有直接关系^[1],此性畸变为正常雌性狗岩螺出现雄性特征。Smith^[2]对潮间带蜗牛的研究发现,性畸变状况与码头污染物(主要为TBT)有联系。由于这些腹足纲生物蓄积的TBT具有内分泌干扰性,从而导致睾丸激素水平升高而引起性畸变^[3]。

在意识到TBT的不良影响后,人们开始制定全球性的法律规定解决这一问题,保护水环境。上世纪80年代中期以来,许多国家禁止TBT在小船上使用。1982年,法国第一个禁止在长度<25 m的船上使用含有机锡的防污涂料。1988年后,相

似条例在北美、英国、澳大利亚、新西兰、我国香港和大多数欧洲国家生效。国际海事组织呼吁建立一个全球性条约,从2003年1月1日起限制使用含TBT的涂料,并于2008年1月1日全面禁止。欧洲的水框架指令是危险物质控制和排放的主要评估指标,规定了11种优先有害物质,其中就包括TBT,限制其排放入水体,并禁止在船舶上使用有机锡化合物。西班牙皇家法令规定,排放到地表水中的有机锡总量必须低于20 ng/L,但没有对海水排放立法。美国于1988年颁布了有机锡防污涂料防治法,规定其限制浸出率为 $4 \mu\text{g}/(\text{cm}^2 \cdot \text{d})$ 。美国联邦职业安全与健康管理局与全国职业安全及健康协会规定工作场所TBT的接触限值为

收稿日期:2009-04-14;修订日期:2009-09-18

基金项目:青岛科技大学科研启动基金资助项目

作者简介:王家林(1964—),男,山东莒县人,教授,博士,研究方向为发酵工程。

0.1 mg/m³。

然而现行法规不能立即消除海洋环境中的 TB T 及其降解产物, 这些化合物会持久地留在沉积物中。此外, 虽然含有 TB T 的防污涂料已被禁止在加入国际海事组织的国家使用, 但有机锡化合物很可能作为有效的杀虫剂被继续生产和使用, 特别是在发展中国家和未加入国际海事组织的国家, 仍继续使用 TB T 作为原材料和木材防腐剂。

TB T 一旦从防污涂料中释放出来, 就会吸附在水中悬浮颗粒上, 或被细菌和藻类迅速吸收^[4], 随后, 很容易被滤食性浮游动物及食植性无脊椎动物纳入组织, 最终在高等生物如鱼类、水禽和哺乳动物体内积累^[5]。在适宜的条件下, TB T 会通过连续的脱羟基作用而依次生成二丁基锡 (DB T)、一丁基锡 (MB T), 最终变成无机锡, 在此过程中其毒性逐渐降低^[6]。这种降解途径可以通过紫外辐射、升高温度、加入生物活性而加快, 其中后者最重要^[7]。然而, 土壤、淡水、海洋和河口环境中微生物介导的 TB T 降解机制, 微生物的耐受机制, 以及阴离子自由基在 TB T 降解进程中的作用, 此类信息还非常有限^[6]。在淡水中, TB T 的半衰期约为 6 周到 5 个月, 在沉积物中降解得慢一些, 特别在厌氧条件下, 估计将持续数十年^[8]。有机锡化合物分布广泛, 疏水性高及具有持久性加大了其生物蓄积性, 通过食物网的生物放大作用, 严重威胁着人类健康和环境。

1 性质

有机锡 (Sn⁴⁺, 其特征是 3 个碳原子和 1 个锡原子间以共价键连接) 化合物的通式为 R_nSnX_{4-n}, R 代表烷基或芳香基, 影响化合物的毒性; X 代表阴离子或共价基团, 影响理化性质, 特别是在水和非极性溶剂中的相对溶解性与蒸气压。一般来说, R 基团对有机锡毒性的影响比 X 基团更大。n = 3 时有机锡化合物毒性最强, 有人认为其毒性在于破坏线粒体的功能, 具有和某些蛋白质键合的生物活性; n = 1 和 n = 2 时毒性次之; 四有机锡化合物毒性很低或无毒。不同种类的有机锡化合物对昆虫、真菌、鱼类、软体动物及哺乳动物的作用各不相同, 其中 TB T 对真菌、鱼类、细菌和植物有较大的毒性^[9]。

TB T 具有较高的密度 (1.2 kg/L, 20 °C)^[10] 和较低的溶解度 (< 10 mg/L, 20 °C, pH 值 =

7.0)^[11], 因而在水环境中能迅速脱离水层, 粘附在底层沉积物上。pH 值和盐度的改变会强烈影响 TB T 在自然沉积物中的吸附与解吸, 可通过在某一 pH 值和盐度条件下吸附程度的对比来说明^[12]。另外, 有机锡与沉积物的亲和力与有机取代基的数量呈正相关, 如 MB T < DB T < TB T^[10]。

锡产量的 10% ~ 20% 用于合成有机锡化合物。1985 年, 全球有机锡化合物产量约 4 万 t/a, 1996 年增至 5 万 t/a。TB T 是广谱杀虫剂的主要活性成分, 其用途还包括木材防腐、船舶防污涂料、纺织品和工业用水系统 (如冷却塔和冷冻水系统) 的抗真菌剂。MB T 和 DB T 主要用作 PVC 材料的热和光稳定剂, DB T 越来越多地被用作水基油漆粘合剂。TB T 及其衍生物的各种用途可能导致其直接或间接进入环境, 而由于 TB T 被吸附到沉积物的过程是可逆的, 受污染的沉积物就成为一个上覆有水层的长久污染源^[13]。

2 化学分析

测定 TB T 及其衍生物的准确环境水平需要进行样品预处理和分析检测。一般来说, 采取的步骤取决于要测定的化合物与基质 (水、沉积物和生物体) 的理化性质, 以及所选择的分析技术, 每个分析步骤 (如衍生化、提取、分离和检测) 都需要确定其可能会对最终结果准确度与精确度造成的影响。

2.1 样品预处理

TB T 在海水中是 ng/L 的水平, 因而其定量分析需要高度灵敏的技术, 或大样本量浓缩的方法, 海水的高含盐量还可能给测定带来困难。一般来说, 适用于海水中有机锡分析的提取方法有: 用有机硼酸盐或氢化物在酸性介质中将有机锡化合物直接衍生化, 然后利用液液萃取 (LLE)、固相萃取 (SPE) 或固相微萃取 (SPME) 得到衍生化产物; 用非极性溶剂 (如甲苯、二氯甲烷) 在非酸性条件下液液萃取, 然后衍生化。此外, 还可以使用络合剂, 如环庚三烯酚酮或氨基甲酸酯, 来促进有机锡的萃取^[14]。

液液萃取耗时长, 浓缩因数很低, 但比较稳定, 适用于未过滤的样品, 而且可以为后续分析作溶剂替换 (如正己烷、甲苯)。固相萃取是将液体样品通过固相吸附剂, 待测组分被保留, 包括吸附、螯合、离子交换或离子对作用, 随后用适当的溶剂洗脱。其优点是稳定、快速、灵敏, 可以整合萃取与在

线流体注射系统,溶剂消耗少,易于使用,并可作为实地取样的存储设备。固相微萃取是利用目标组分在高聚固定相吸附纤维与样品基质之间的分离平衡,将分析物的提取和浓缩结合在一个步骤中,然后将待分析物质在高温下从纤维上解吸到一个适当的分离检测系统中。目前,大多数固相微萃取系统包括待测物乙基化和顶空萃取,以及气相色谱分离。由此可见,固相萃取和固相微萃取符合现代要求的列点取样分析。

有机锡化合物在沉积物和生物群中的形态可能使提取遇到困难,如目标化合物从细胞结构和复杂的生物分子中分离的过程。一般来说,适用于固体样品的有机提取方法包括索式提取、机械震荡、超声探头或超声波浴、微波和加压液体萃取(PLE)^[15],最常采用的沉积物有机提取方法是用酸(醋酸或盐酸溶液)或酸与极性溶剂(甲醇)混合物萃取^[16]。

索氏提取非常耗时,需要大量的溶剂;机械震荡无法提供足够的提取效率;超声波萃取容易实现快速高效,声波在液体中形成的泡沫不断压缩和解压,可以形成极端的温度和压力,促进溶质萃取;微波萃取可以在常压下加速有机金属的萃取,而不影响碳-金属键,为避免物质损失或转化,提取介质、微波功率和曝光时间等参数必须优化;加压液体萃取提升了适用气温与压力,加速了萃取动力学过程,使溶剂在沸点下实现安全和迅速提取,比其他传统技术更清洁。

过去几年提取与浓缩技术的发展,包括使用有利于提高时效的替代能源(微波、PLE和超声波),以及采用固相微萃取改进浓缩步骤。此外,利用同位素稀释技术,追踪在样品处理过程中有机锡化合物的可能降解和相互转换已成为现实^[16]。

2.2 分析检测

提取之后的测定也应提供足够的灵敏度和选择性。迄今为止,大多数报道的方法都是将分离技术如气相色谱(GC),与元素成分检测系统联用,包括原子吸收光谱(AAS)^[17]、火焰光度检测(FPD)^[18]、脉冲火焰光度检测(PFPD)^[19]和电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)^[20]。在气相色谱中,由于目标化合物的低波动性,衍生化成为分离前的必要步骤。可供气相色谱分析的烷基锡离子的转化方式可分为两种,一种是原位杂交(用硼氢化钠 NaBH_4),另一种是烷基化(用四乙基硼酸钠

NaBEt_4)。

3 环境水平

相当多的研究调查了 TB T 在水层、沉积物和生物群中的分布。鉴于悬浮粒子和沉积物强大的亲和力,海底沉积物被视为环境中主要的 TB T 聚集处^[21]。

在限制使用 TB T 防污涂料之前的测量显示,北美和欧洲船坞中的三丁基锡水平高于 500 ng/L。在英国颁布禁令前一年,三丁基锡在 Wroxham Broad 和 River Bure 船坞附近的质量浓度分别为 898 ng/L 和 1 540 ng/L^[22]。

最近的调查显示, TB T 在水、沉积物和生物中的质量浓度普遍下降^[23-24],在海水中的最高质量浓度也很少超过 100 ng/L^[25],这说明过去的措施在防止有机锡化合物造成污染方面至少部分成功。不过,这个结论仍有争议。英国的一项研究涵盖了该国从 20 世纪 90 年代初到 2003 年期间的所有海岸线数据,由于不同地区的抽样是在不同的年份,其结果不能用来评估整个趋势。挪威的一项更系统的研究涵盖了 1997 年—2003 年的 9 个站点,却没有显示出具有统计学意义的趋势。丹麦的一项涉及 1998 年—2003 年间 25 个站点的研究结果显示,仅有 3 个站点呈明显减少趋势。

TB T 在海底、航道、港口、码头沉积物中减少的例外情况一直被列为热点。例如, Harino 等^[26]在日本发现沉积物中 TB T 的质量浓度高达 14 000 ng/L,相对于其他沿海地区的报道更有价值。一些新兴工业化国家也发现了 TB T 污染总体下降的例外情况。此外,例外情况也可能出现在那些没有通过禁令的国家。

有机锡沿食物链的积累和生态毒理问题需要完整的有机锡环境水平。最明显的有机锡接触途径是通过食物链摄食和从环境中积累^[27],较高营养级的鸟类和哺乳动物通过摄食,无脊椎动物和鱼类是从有机锡污染环境(如水和沉积物)中直接吸收,而腹足类动物大约一半的积累来自摄食,另一半从环境中积累^[28]。

来自于日本和欧洲的报告显示,在禁止使用 TB T 作为防污剂之后,鱼类中的 TB T 质量浓度显著下降^[29-30]。海产品中监测的有机锡化合物(MBT、DBT、TB T)平均质量浓度为 100 ng/L ~ 1 500 ng/L,最高质量浓度出现在养殖的鱼类和贝

类中,如斑马贻贝中湿重高达 $1\ 440\ \text{ng/L}^{[31]}$,而海藻和植食性鸟类中最低^[32]。

相比于生物组织 ($790\ \text{ng/L}$),沿海水域和港口航道沉积物中的有机锡水平更高(达 $16\ 800\ \text{ng/L}$)。据报道,高营养级生物体内的有机锡水平要高于低营养级生物,这也说明通过食物摄取是一个重要的积累路线^[33]。

4 毒性

1970 以来的研究表明, TB T 对大多数水生生物有毒。TB T 能破坏线粒体的功能,具有最高的毒性; DB T 只阻断线粒体对氧气的吸收,毒性较低; MB T 对哺乳动物无明显毒性作用^[34]。因此,大多数有机锡毒性的研究侧重于 TB T, TB T 已被证明造成了许多海洋物种生长、发育和繁殖的损害^[35]。

由于海洋无脊椎动物的胚胎和幼虫比成体对毒性物质的耐受性低,因而被用于评估海洋水和沉积物的生物学质量。鱼的幼体对 TB T 非常敏感, $0.05\ \text{ng/L}$ 就会产生影响^[11]。TB T 对水生生物在生命早期阶段的极端毒性已有报道,但目前尚不清楚敏感性的增加是否由于 TB T 诱导的吸收和消除动力学的改变,以及组织中浓度的差异。此外, TB T 也被证明对水生生物成年阶段极其有毒^[35],如罗非鱼 $96\ \text{h LC}_{50}$ 值(半数致死率)为 $3\ 800\ \text{ng/L}$,但罗非鱼可以将 TB T 降解成毒性较低的 DB T 和少量的 MB T^[34]。

虽然在 TB T 的急性毒性方面有很多信息,但其慢性毒性资料仍相对缺乏。Vogt 等^[36]利用摇蚊作为海底无脊椎动物模型,研究了 TB T 的半数致死量及环境浓度对发育和繁殖的影响,考察了几个生命周期的高变异参数。成年雄性个体干重是表明个体受 TB T 影响随时间变化的唯一因子,结果显示每一代 TB T 处理组的成年雄性个体干重均大于控制组。Ohji 等^[37]研究发现,随着 TB T 质量浓度增加,雌性比例由 $10\ \text{ng/L}$ 下的 55.6% 上升至 $100\ \text{ng/L}$ 下的 85.7% ,说明雄性比雌性个体对 TB T 更敏感。因此,物种对 TB T 的敏感性可能与性别有关。

此外,还需要评估 TB T 质量浓度与环境因素的综合效应。Kwok 等^[38]研究了温度和盐度对 TB T 急性毒性的影响,结果表明,在 25 和 3.45% 盐度下, $96\ \text{h}$ 半数致死的 TB T 质量浓度为 $149\ \text{ng/L}$; 温度上升 10 , TB T 毒性显著增加,可

能是随着温度升高,代谢加快,更多地消耗了能源储备,导致 TB T 易感性增加;由于盐析效应,温度的影响似乎大于盐度;综合考虑 TB T 质量浓度、温度和盐度,死亡率随温度升高而升高,随盐度升高而降低,而盐度对 TB T 毒性的复杂影响仍需进一步了解。

5 人体接触

人体接触 TB T 的一个主要途径是食用被污染的饮用水和食品,特别是海洋产品^[39-40]。海产品中可能含有高浓度的 TB T,不同的饮食习惯造成人体组织和血液中有有机锡积累的不同。因此,人体的风险评估主要通过实验动物的免疫学实验和海产品的摄入量。

根据免疫功能学的研究,生物体 TB T 的日允许摄入量(TDI)为 $0.25\ \mu\text{g/kg}^{[41]}$ 。TDI 值通过喂食 TB T 的成年大鼠胸腺质量的减少来确定,但由于不确定人、鼠个体在毒性和动力学上的差异,将安全系数 100 用于计算最后的 TDI 值,该值已被世界卫生组织采用。

采集自亚洲、欧洲和北美的海产品样本中的 TB T 平均质量浓度为 $185\ \text{ng/L}$ (干重)。根据每个国家的人均海鲜消费量, TB T 的摄入量未超过慢性影响阈值^[42-43],但若大量摄入或本身体重不足(如儿童),仍有可能每日摄入的 TB T 超过 TDI 值。Chien 等^[40]研究了台湾地区的情况,发现贝类中 TB T 质量浓度为 $320\ \text{ng/L} \sim 1\ 510\ \text{ng/L}$ (干重),最高值(TB T 为总丁基锡化合物的主要成分,占 $86\% \sim 91\%$)位于 Hsiangshan 海区,而渔民的最大贝类食用量为 $250\ \text{g/d}$,几乎是一般人群($139\ \text{g/d}$)的 2 倍。因此,接触受污染贝类的人群有潜在健康风险,可用指标危险系数(THQ = 每天摄入量/参考剂量)来衡量。

6 展望

目前,有机锡在人体积累的数据仍有限,而且由于定性和定量数据的差距,基于免疫学的风险评估与人体摄入 TB T 污染的食物来源引起了人们的关注,更多的研究仍在于阐明人理想的有机锡生物负担、关键靶分子,以及有机锡化合物对人体的毒性机制。

而污染沉积物处理最迫切需要的是现场评估、污染物监测,以及开发其归宿和迁移模式工具,在

找到适当的补救措施之前先稳定沉积物, 尽量减少风险, 特别是在 THQ 值超过 1 的地方。目前修复污染沉积物的主要方法是疏浚、填埋、监测自然衰减, 污染物仍存在于环境中, 随食物链的富集并没有消除。因此, 有必要寻找新的补救办法, 从本质上解决问题。

必须强调的是, 污染沉积物仍然是国际科学界最具挑战性的问题, 对实验毒性、饮食摄入、人类健康潜在影响开展调查, 以及发展新的消除 TBT 的技术很有必要。

[参考文献]

- [1] BLABER S J M. The occurrence of a penis-like outgrowth behind the right tentacle in spent females of *Nucella lapillus* [M]. London: The Malacological Society of London, 1970.
- [2] SMITH B S. Tributyltin compounds induce male characteristics on female mud snails *Nassarius obsoletus Ilyanassa obsoleta* [J]. *J Appl Toxicol*, 1981 (1): 141 - 144.
- [3] MATTHESEN P, GIBBS P E. Critical appraisal of the evidence for tributyltin-mediated endocrine disruption in mollusks [J]. *Environ Toxicol Chem*, 1998, 17: 37 - 43.
- [4] BURTON E D, PHILLIPS I R, HAWKER D W. Sorption and desorption behavior of tributyltin with natural sediments [J]. *Environ Sci Technol*, 2004, 38: 6694 - 6700.
- [5] BERGE J A, BREVIK E M, BJØRGE A, et al. Organotins in marine mammals and seabirds from Norwegian territory [J]. *J Environ Monitor*, 2004, 6: 108 - 112.
- [6] DUBEY S K, ROY U. Biodegradation of tributyltins (organotins) by marine bacteria [J]. *Appl Organometal Chem*, 2003, 17: 3 - 8.
- [7] BARUG D. Microbial degradation of bis (tributyltin) oxide [J]. *Chemosphere*, 1981, 10: 1145 - 1154.
- [8] DOWSON P H, BUBB J M, LESTER J N. Persistence and degradation pathways of tributyltin in freshwater and estuarine sediments [J]. *Estuar Coast Shelf Sci*, 1996, 42: 551 - 562.
- [9] 胡冠九, 徐明华. 有机锡化合物的性质、环境污染来源及测定方法 [J]. *环境监测管理与技术*, 2000, 12 (增刊): 14 - 30.
- [10] LANDMEYER J E, TANNER T L, WATT B E. Biotransformation of tributyltin to tin in freshwater river-bed sediments contaminated by an organotin release [J]. *Environ Sci Technol*, 2004, 38: 4106 - 4112.
- [11] FENT K. Ecotoxicology of organotin compounds [J]. *Crit Rev Toxicol*, 1996, 26: 3 - 117.
- [12] ARNOLD C G, CIANIA, MULLER S R, et al. Association of triorganotin compounds with dissolved humic acids [J]. *Environ Sci Technol*, 1998, 32: 2976 - 2983.
- [13] UNGER M A, MACINTYRE W G, HUGGETT R J. Sorption behaviour of tributyltin on estuarine and freshwater sediments [J]. *Environ Toxicol Chem*, 1988, 7: 907 - 915.
- [14] BRUNORIC, IPOLYI I, MASSANISSO P, et al. New trends in sample preparation methods for the determination of organotin compounds in marine matrices In handbook of environmental chemistry [M]. Berlin Heidelberg: Eds Springer-Verlag, 2005.
- [15] DIETZ C, SANZ J, SANZ E, et al. Current perspectives in analyte extraction strategies for tin and arsenic speciation [J]. *J Chromatogr A*, 2007 (1153): 114 - 129.
- [16] ABALOS M, BAYONA J M, COMPANO R, et al. Analytical procedures for the determination of organotin compounds in sediment and biota: a critical review [J]. *J Chromatogr A*, 1997, 788: 1 - 49.
- [17] FERRIT, 许孙曲. 用石墨炉原子吸收分光光度法测定海水中的锡及三取代有机锡化合物 [J]. *环境监测管理与技术*, 1993, 5 (1): 59 - 62.
- [18] LALERE B, SZPUNAR J, BADZNSKI H, et al. Speciation analysis for organotin compounds in sediments by capillary gas chromatography with flame photometric detection after microwave-assisted acid leaching [J]. *Analyst*, 1995, 120: 2665 - 2673.
- [19] BRAVO M, LESPEDES G D E, GREGORI I, et al. Determination of organotin compounds by headspace solid-phase microextraction-gas chromatography-pulsed flame photometric detection (HS-SPM-GC-PFPD) [J]. *Anal Bioanal Chem*, 2005, 383: 1082 - 1089.
- [20] ENCINAR J R, ALONSO J I G, SANZMEDEL A. Synthesis and application of isotopically labelled dibutyltin for isotope dilution analysis using gas chromatography-ICP-MS [J]. *J Anal Atom Spectrom*, 2000, 15: 1233 - 1239.
- [21] BATTLE G E. The distribution and fate of tributyltin in the marine environment In: Cambridge environmental chemistry series [M]. Cambridge, UK: Cambridge University Press, 1996.
- [22] WATKINS E, EVANS K E, THANN J E, et al. Organotin concentrations in the Rivers Bure and Yare, Norfolk Broads, England [J]. *J Appl Organomet Chem*, 1989, 3: 383 - 391.
- [23] DIEZ S, JOVER E, ALBAGES J, et al. Occurrence and degradation of butyltins and waster marker compounds in sediments from Barcelona harbor [J]. *Environ Int*, 2006, 32: 858 - 865.
- [24] SAYER C D, HOARE D J, SIMPSON G L, et al. TBT causes regime shift in shallow lakes [J]. *Environ Sci Technol*, 2006, 40: 5269 - 5275.
- [25] BHOSLEN B, GARG A, JADHAV S, et al. Butyltins in water, biofilm, animals and sediments of the west coast of India [J]. *Chemosphere*, 2004, 57: 897 - 907.
- [26] HARNO H, YAMAMOTO Y, EGUCHI S, et al. Concentrations of antifouling biocides in sediment and mussel samples collected from Otsuchi Bay, Japan [J]. *Arch Environ Contam Toxicol*, 2007, 52: 179 - 188.
- [27] LEE C C, HSIEH C-Y, TIEN C-J. Factors influencing organotin distribution in different marine environmental compartments, and their potential health risk [J]. *Chemosphere*, 2006, 65: 547 - 559.

(下转第 55 页)

表 2 样品测定与加标回收试验结果

样品	消解方法	测定值 $w/$ ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	加标量 $w/$ ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	加标后测定值 $w/$ ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	回收率 /%
菠菜	微波消解	0.015	0.020	0.034	95.0
	电热板消解	0.013	0.020	0.031	90.0
豆角	微波消解	0.012	0.020	0.029	85.0
	电热板消解	0.011	0.020	0.030	95.0
茶叶	微波消解	0.011	0.020	0.029	90.0
	电热板消解	0.010	0.020	0.027	85.0
大米	微波消解	—	0.020	0.018	90.0
	电热板消解	0.002	0.020	0.018	80.0
玉米	微波消解	—	0.050	0.047	94.0
	电热板消解	—	0.050	0.046	92.0

[参考文献]

3 结语

采用石墨炉原子吸收光谱法测定农作物中痕量铍,方法灵敏度高,精密度与准确度均符合要求。分别用微波消解和电热板消解两种方法前处理样品,前者耗时短,试剂用量少,避免了样品污染和挥发损失,后者可通过较大的称样质量获取更低的检出限。

[1] 高芹,邵劲松.微波消解石墨炉原子吸收光谱法测定农产品中铅、镉[J].中国卫生检验杂志,2005(6):725-726

[2] 蔡艳荣.微波消解-原子吸收光谱法测定蔬菜中金属元素[J].光谱实验室,2006(5):1054-1058

[3] 宋慧坚.密闭微波消解法测定蔬菜中铅、镉[J].中国卫生检验杂志,2005(4):435-436

[4] 郭瑞娣.简便快速测定尿铅的石墨炉原子吸收法[J].环境监测管理与技术,2007,19(6):57-58

[5] 武攀峰,吴为.微波消解-石墨炉原子吸收法测定蔬菜中痕量铅和镉[J].环境监测管理与技术,2006,18(5):29-30,46

[6] 国家环境保护总局《水和废水监测分析方法》编委会.水和废水监测分析方法[M].4版.北京:中国环境科学出版社,2002

[7] REMANN C, BJORVATN K, FRENGSTAD B, et al Drinking water quality in the ethiopian section of the east African rift valley: data and health aspects[J]. The Science of the Total Environment, 2003(311):65-80

[8] 李小英,曾念华,罗方若,等.微波炉溶样恒温平台石墨炉原子吸收光谱法直接测定沉积物中痕量铍[J].理化检验(化学分册),2000,36(11):493-494

(上接第 19 页)

[28] BRYAN GW, GBBS P E, HUMMERSTONE L G, et al Uptake and transformation of ^{14}C -labelled tributyltin chloride by the dogwhelk, *Nucella lapillus*: importance of absorption from the diet[J]. Mar Environ Res, 1989, 28: 241-245

[29] HARNO H, FUKUSHIMA M, KAWA I S Accumulation of butyltin and phenyltin compounds in various fish species[J]. Arch Environ Contam Toxicol, 2000, 39: 13-19

[30] RÜDEL H, MÜLLER J, STEINHANSEN J, et al Retrospective monitoring of organotin compounds in freshwater fish from 1988 to 2003: results from the German environmental specimen bank[J]. Chemosphere, 2007, 66: 1884-1894

[31] KANNAN K, TANABE S, WATA H, et al Butyltins in muscle and liver of fish collected from certain Asian and Oceanian countries[J]. Environ Pollut, 1995, 90: 279-290

[32] STRAND J, JACOBSEN J A. Accumulation and trophic transfer of organotins in a marine food web from the Danish coastal waters[J]. Sci Total Environ, 2005, 350: 72-85

[33] ROULEAU C, GOBEL C, TIALVE H. Pharmacokinetics and distribution of dietary tributyltin and methylmercury in the snow crab (*Chionoecetes opilio*) [J]. Environ Sci Technol, 1999, 33: 3451-3457

[34] HONGXIA L, GUOLAN H, SHUGUID. Toxicity and accumulation of tributyltin chloride on *Tilapia* [J]. Appl Organomet Chem, 1998, 12: 109-119

[35] HAGGERA J A, DEPLEDGE M H, GALLOWAY T S Toxicity of tributyltin in the marine mollusc *Mytilus edulis*[J]. Mar Pollut Bull, 2005, 51: 811-816

[36] VOGT C, NOWAK C, DDCO J B, et al Multigeneration studies with *Chironomus riparius*-effects of low tributyltin concentrations on life history parameters and genetic diversity [J]. Chemosphere, 2007, 67: 2192-2200

[37] OHJIM, ARAI T, MIYAZAKIN. Acute toxicity of tributyltin to the Caprellidea (Crustacea: Amphipoda) [J]. Mar Environ Res, 2005, 59: 197-201

[38] KWOK KW H, LEUNG KM Y. Toxicity of antifouling biocides to the intertidal harpacticoid copepod *Tigriopus japonicus* (Crustacea, Copepoda): effects of temperature and salinity [J]. Mar Pollut Bull, 2005, 51: 830-837

[39] AZENHA M, VASCONCELOS M T. Butyltin compounds in Portuguese wines [J]. J Agr Food Chem, 2002, 50: 2713-2716

[40] CHIEN L C, HUNG T C, CHOANG K Y, et al Daily intake of TBT, Cu, Zn, Cd and As for fishermen in Taiwan [J]. Sci Total Environ, 2002, 285: 177-185

[41] PENNINKS A H. The evaluation of data-derived safety factors for bis(tri-n-butyltin) oxide [J]. Food Addit Contam, 1993, 10: 351-361

[42] CARDWELL R D, KEITHLY J C, SMMONDS J. Tributyltin in US market-bought seafood and assessment of human health risks [J]. Human Ecol Risk Assess, 1999, 5: 317-335

[43] KEITHLY J C, CARDWELL R D, HENDERSON D G. Tributyltin in seafood from Asia, Australia, Europe, and North America: assessment of human health risks [J]. Human Ecol Risk Assess, 1999, 5: 337-354

本栏目责任编辑 姚朝英