

文章编号: 1001-5914(2004)06-0425-03

有机锡的环境污染及监测方法研究进展

梁淑轩, 孙汉文

摘要: 有机锡的大量使用带来了严重的环境污染, 这一问题近年来引起全世界的关注。该文结合近年来国内外有关研究成果, 从环境中有机锡的来源、有机锡对人体的危害和对环境的污染以及有机锡的形态分析技术 4 个方面进行了综述。

关键词: 有机锡化合物; 环境污染; 环境监测

中图分类号: R994.6

文献标识码: A

Progress in Studies of Environmental Organotin Pollution and Monitoring Method LIANG Shu-xuan, SUN Han-wen.
College of Chemistry and Environmental Science, Hebei University, Key Laboratory of Analytical Science and Technology of Hebei Province, Baoding, Hebei 071002, China

Abstract: Organotin compounds are extensively used in industry, agriculture, medicine and so on, but they may cause serious environmental pollution. Source of organotin in environment, impacts on human body, pollution to environment and methods of analysis were reviewed in the present paper.

Key words: Organotin compounds; Environmental pollutants; Environmental monitoring

有机锡是至少含有 1 个锡碳键(Sn-C)的化合物的统称, 包括 4 种类型: 四烷基锡化合物(R_4Sn)、三烷基锡化合物(R_3SnX)、二烷基锡化合物(R_2SnX_2)和一烷基锡化合物($RSnX_3$), 以上通式中 R 为烷基, 可为烷基或芳基等; X 为无机或有机酸根、氧或卤族元素等。有机锡化合物当今已经成为人们广泛关注的一类环境污染物质, 主要是由于有机锡化合物是用途最广、用量最大的有机金属化合物, 而且在环境中对生物具有特殊的毒性作用。由于烷基及取代数目的不同, 有机锡在自然界中以多种形态存在, 不同形态的锡化合物对环境及生物造成的影响不同, 有机锡的毒性比无机锡大大增加, 不同有机锡化合物的毒性及其作用的靶器官也大不相同。因而, 采用合适的方法区分锡的不同形态、测定各种形态的含量对研究锡的分布、迁移、转化、代谢规律及评价锡的环境效应及生理效应都具有重要意义。

1 环境中有机锡的来源

环境中的有机锡主要是不同用途的有机锡化合物直接释放或迁移到环境中, 成为潜在的环境污染物。有机锡化合物自从引入市场以来产量不断增长, 国外从 1945 年开始使用有机锡, 当时的年产量约为 500 t, 20 世纪 60 年代后随着有机锡用途的扩展, 产量逐年增加。80 年代年产量达到 25 000~30 000 t, 1992 年达 50 000 t^[1]。这些化合物在工农业、医药化工等方面有广泛的应用。

1.1 舰艇防污涂料添加剂^[2]

三丁基锡、三苯基锡对真菌、藻类和软体动物有特殊的毒性作用, 所以主要用于船只的防污漆中, 以防止藤壶、贻贝等生物在船只上的附着, 减少因此而造成的燃料浪费、船速降低, 并减少大修次数。

1.2 塑料稳定剂^[3]

甲基锡和乙基锡用于聚氯乙烯(PVC)稳定剂, 二丁基锡是

聚氨基甲酸酯塑料的催化剂及 PVC 的稳定剂。月桂酸型有机锡热稳定剂主要用于 PVC 软质透明制品; 如: 软膜、软片、塑料鞋、软管及 PVC 输送带等, 特别是可以用作聚胺酯发泡制品的催化剂。

1.3 农药^[4]

三环己基锡和苯基锡被用于生产农药和杀虫剂。三苯基醋酸锡是一种重要的有机锡农药, 主要用于甜菜褐斑病、马铃薯晚疫病、大豆炭疽病、水稻稻瘟病等的防治。三苯基氯化锡是有机锡农药不可缺少的原料, 可用来合成杀菌农药毒菌锡和杀菌农药薯瘟锡, 还能用作昆虫不育剂, 抑制家蝇的繁育。

1.4 其他途径

三丁基锡还用作鱼网、木材防腐剂及杀菌剂; 有机锡经常作为有机合成催化剂, 条件温和、活性高^[5]。另外, 20 世纪 80 年代后, 有人开发有机锡类抗癌药, 认为其活性比顺铂高 100 倍以上^[6]。通过这些途径, 也有一些有机锡排入环境中。

有机锡的广泛应用使其成为用量最大的有机金属, 它们在生产、使用过程中会对土壤、水体、空气产生一定的污染, 它们的最终归宿也是土壤、水体等, 而有机锡的毒性比无机锡毒性大得多, 有机锡已经成为一类重要的环境污染物质。

2 有机锡的对人体的毒性

有机锡具有高度或中等毒性, 其毒性及毒作用靶器官与其形态有关。烷基锡化合物中三烷基锡毒性较二烷基锡毒性约大 10 倍。其中以三乙基锡化合物及三甲基锡化合物毒性最大^[7], 其 LD_{50} 均约为 4~4.2 mg/kg, 四烷基锡在体内发生去甲基化, 转化为三烷基锡, 故其毒性作用与相应的三烷基锡化合物相似, 但发病较慢, 各种形态的锡毒性大小顺序为: $R_4Sn \approx R_3SnX > R_2SnX_2 > RSnX_3 > SnX_4$ 。对人体的毒害主要表现为 4 个方面。

2.1 神经毒害作用

三烷基锡的主要毒性表现为神经系统损伤。三乙基锡主要是髓鞘毒, 引起髓鞘水肿, 而致脑白质水肿, 早期出现意识障碍, 而三甲基锡的靶器官是边缘系统和小脑, 主要引起神经元坏死; 因而以精神症状及小脑损害较为突出, 常出现情绪障碍、行为异

基金项目: 河北省自然科学基金资助项目(203110)

作者单位: 河北大学化学与环境科学学院, 河北省分析科学技术重点实验室(河北 保定 071002)

作者简介: 梁淑轩(1967-), 女, 河北定州人, 副教授, 博士, 从事环境生态

常与幻听、幻视等,也可有听力及视力损害等。

2.2 对肝脏的毒作用

二烷基锡化合物主要引起胆管和肝脏损害;氯化三丁基锡对鱼体肝脏、胰脏细胞产生影响^[8],三苯基锡除神经毒性作用也引起肝脏的损害。

2.3 对皮肤的毒害

有机锡的皮肤毒性是低碳烷基锡比高碳烷基锡强,二丁基锡、三丁基锡和三苯基锡对粘膜和皮肤有强刺激作用,六碳和八碳烷基锡的刺激作用消失。

2.4 对内分泌系统的影响

有些有机锡例如三丁基锡等属于环境内分泌干扰物质,它们进入人体以后,与人体正常分泌的激素竞争细胞中的激素受体,干扰内分泌系统而产生一系列的不良反应,包括致癌、损伤生理功能、导致神经系统和免疫系统异常等。内分泌系统的破坏主要影响人体性激素的正常工作,使得人体出现各种各样的机能障碍;还可影响甲状腺、肾上腺等重要内分泌腺体的正常分泌,造成神经系统和免疫系统的障碍,从而导致精神性疾病和过敏性疾病的增加,严重影响人类的健康^[9]。

动物实验表明影响锡化合物毒性的因素除锡的形态以外,还与侵入途径、实验动物的种类和性别等因素有关。

3 有机锡的环境化学

由于有机锡的毒性大,能危及生物的生长甚至生存,因而容易在生产和使用过程中造成环境污染。

作为船只防生物附着涂料成分使用的有机锡,具有效果好、有效周期长(一般可保持 3 a)的优点,因而得到了广泛使用,成为迄今为止人为引入海洋环境中毒性最大的物质之一。由于有机锡化合物对海洋中的鱼、贝类毒性较强^[1],而海洋生物对其又具有很强的富集能力,因此,有机锡对海洋环境造成了极大的污染,现在这一问题已引起众多国际组织、政府部门和科研人员的重视。其实,早在 1967 年 Thomas MKH 就首先注意到有机锡的污染,他发现加拿大海水养殖架上使用有机锡能导致牡蛎的贝壳明显加厚,但遗憾的是他的发现未被人们重视。20 世纪 70 年代以后随着有机锡化合物用量的不断增加,对海洋环境产生了日益恶化的影响,这才逐渐引起人们的关注。1974 年,联合国海洋污染防治公约将有机锡列入必须控制的灰名单,1976 年的莱茵公约又把 5 种毒性特别大的有机锡列入必须严格控制的黑名单。

对海洋环境中的有机锡研究最多的是三丁基锡(DBT)和三苯基锡化合物。1978 年陆续测出 DBT 浓度在 0.02 $\mu\text{g/L}$ 以下时,受影响的生物种类还有限,而浓度达到 0.1 $\mu\text{g/L}$ 以上时,大多数的海洋生物受到影响,特别是生物幼体及成体繁殖阶段受到的影响更大^[10]。由此可见,海水中的有机锡浓度必须严格控制,从 20 世纪 80 年代后首先从欧洲一些国家开始限制使用含三丁基锡的涂料,法国于 1982 年制定了有关规定,禁止使用有机锡含量高于 3%的涂料;美国于 1988 年也制定了有机锡污染法规,对含有机锡涂料的使用进行了明确的限制;国际海事组织也准备从 2003 年开始起在全球范围内禁止有机锡作为防污涂料的使用。但我国目前尚没有这方面的法规。我国有关有机锡对海洋环境影响的研究刚刚起步,与国际水平相比还有一定差距,急需进一步开展细致深入的工作。

有机锡作为 PVC 稳定剂、农药等也向土壤、水体、大气中释放一定量的污染物,但至今未见相关的研究报导。随着人们对有

机锡的认识的加深以及有机锡分析测定技术的提高,这方面的研究将会逐渐引起人们的重视。

4 环境中有机锡的监测方法

环境中的有机锡以多种形态存在,不同的形态具有不同的环境效应和生理效应,因此,区分和测定锡的各种形态及含量是研究有机锡污染的关键技术。样品基质复杂、各种形态含量极低,这是形态分析具有很强挑战性的主要原因。对锡进行形态分析时,一般需要对样品首先采用合适的手段进行预处理,然后以仪器方法进行测定。常用的分析仪器是用色谱仪分离,然后用原子光谱或质谱等专一性检测器检测,这种仪器联用方法在检测限、专一性和准确度方面显示出优良的性能。非色谱方法如原子吸收光谱法(AAS)、电感耦合等离子体(ICP)、荧光光度法和电化学方法在有机锡分析中也有应用,但它们只能定量检测单一种类的有机锡,不适合混合有机锡样品的分析。

4.1 样品的预处理

对样品进行预处理目的是为了满足不同仪器分析对灵敏度、重现性、消除干扰等方面的要求,样品预处理包括对样品中不同的形态进行提取、富集,如果使用气相色谱及其联用系统进行分析,一般还需进行衍生。在这些过程中既要达到仪器分析的要求,又要保持各种分析形态不被破坏,因而样品制备过程是形态分析的一个难点,也是结果是否可靠的关键。

4.1.1 样品的提取富集 环境样品中常见的有水样以及土壤、沉积物、植物、动物体或组织等固体样品,对固体样品进行分析之前必须采用合适的方法将各种形态从基质中提取出来,准确、快速、同时抽提各种有机形态目前仍是难度很大的课题。样品有机锡的提取常常与萃取富集同时进行。常见的提取富集方法有:

4.1.1.1 稀酸、稀碱抽提-有机溶剂萃取法 固体样品中加入一定量的稀酸^[11]或稀碱^[12,13]浸提,然后用合适的有机溶剂萃取,这是最早采用的方法。

4.1.1.2 螯合-萃取法 离子型烷基锡常常加入二乙基二硫代氨基甲酸钠(NaDDTC)、芳庚酚酮等络合剂,利用络合剂与锡之间的作用从样品中提取有机锡,然后再用有机溶剂萃取^[14]。

4.1.1.3 酶催化水解 生物组织中含有大量的脂肪和蛋白质,常常加入脂肪酶和蛋白酶混合物使样品水解,然后进行萃取^[11]。

4.1.1.4 超临界流体萃取(SFE) 超临界流体由于速度快、选择性好、污染少,近 20 年来发展迅猛, Liu Y 等^[15]向 CO_2 加入 5% 的 MeOH,萃取了土壤中的甲基锡、丁基锡和苯基锡。Li 等^[16]则采用 CHF_2Cl 作为溶剂,萃取了土壤、聚氯乙烯塑料中的有机锡。

4.1.1.5 微波辅助萃取 微波萃取设备简单,使用范围广,萃取速度快。Pereiro 等^[17]用微波萃取测定了组织中的丁基锡形态,方法是:称取 0.1~0.2 g 组织样品,加入 5 ml HAc,3 ml 2% 四乙基硼化钠(NaBEt_4),放入微波炉内,40 W 下 3 min 即可同时完成提取、萃取、衍生。

4.1.1.6 固相微萃取(SPME)法 自从 1990 年有 Pawlisyn 及他的同事们提出固相微萃取后,其发展速度非常快,1995 年固相微萃取首次应用于有机金属的萃取^[18],测定了有机汞。用于有机锡的 SPME 方法近几年已有多篇报导^[19-22]。

随着新型样品预处理技术的出现,新的有机锡提取富集方法也不断建立,使锡的形态分析得到了改进和完善。

4.1.2 有机锡的衍生方法 采用气相色谱(GC)及其联用技术测定有机锡时,四烷基锡具有足够的挥发性,可以直接分析;而

离子型烷基锡则要求在进样前首先进行衍生,以满足 GC 对分析物的挥发性的要求。常用的衍生方法有 3 种:NaBH₄ 衍生法、NaBEt₄ 衍生法、格林试剂衍生法,通过向锡原子上引入氢或烷基增加挥发性,这 3 种方法各有优缺点。

4.2 有机锡形态的测定

4.2.1 气相色谱(GC)联用方法 利用 GC 特别是毛细管 GC 的高分离率,将不同形态的锡分离开,然后在灵敏、专一的检测器内进行检测,在有机锡的分析中与 GC 联用的检测器主要有:火焰光度检测器(FPD)^[23,24]、原子发射(AES)^[25,26]、原子吸收(AAS)^[27,28]、质谱(MS)^[28]。这些分析技术广泛应用于有机锡化合物的测定,方法的检测限主要与检测器有关,但 GC 联用技术中样品预处理过程较为复杂、费时,并会导致被测定物的损失,同时还可能改变样品中不同形态有机锡的相对含量。

4.2.2 高效液相色谱(HPLC)联用方法 为避免 GC 的上述不足,可以利用 HPLC 进行分离,与 GC 相比,HPLC 不需衍生,简便快速,但 HPLC 缺少灵敏的柱后检测技术,所以用液相色谱技术多作为标准方法,很少用于环境样品的实际检测,用于有机锡测定的文献与 GC 法相比要少得多,而且大多测定的是丁基锡,有时用于苯基锡的分析。传统的 HPLC 检测方法和荧光、紫外法测定有机锡化合物时需将化合物与荧光显色剂如桑色素反应后检测。现在最常用的检测方法是 HPLC 与一些对元素特效的液体检测器联用,一般常用光学类检测器如 AAS、ICP-AES、ICP-MS 等联用,ICP 法适用面广且最为灵敏,但其仪器昂贵,操作烦琐,不利于普通实验室检测;AAS 法雾化效率的低下限制其灵敏度的进一步提高,且一般离子态有机锡的原子化温度过高,对在线联用有一定苛求。

4.2.3 其他方法 Ewa Pobozy 等利用毛细管电泳结合固相萃取方法测定了甲基锡、乙基锡、丁基锡,检测限大大降低。这种方法可以克服许多 GC 和 HPLC 的不足之处,用于有机锡化合物形态分析才刚刚起步。

随着仪器分析各个分支的迅速发展及人类对环境毒理的一步认识,对于有机锡的形态分析正以着力提高灵敏度,扩大样本适应范围要旨而深入研究下去。有机锡形态分析技术的发展将会推动有机锡的毒理效应、环境质量评价等研究的深入进行。

参考文献:

- [1] 张康生,刘双进,赵忠宪. 有机锡污染调控对策初步分析[J]. 中国环境科学,1996,16(4):293-296.
- [2] 全璧,陈硕,薛大明等. 有机锡污染物在海洋沉积物中的迁移和转化[J]. 海洋环境科学,1995,14(4):21-26.
- [3] 王春华,梁友信,任道凤. 二月桂酸二丁基锡对职业接触工人健康的影响[J]. 蚌埠医学院学报,1997,22(2):118-119.
- [4] 谢庆兰,杨志强. 具有生物活性的含硅有机锡化合物研究[J]. 有机硅材料及应用,1994,(5):1-7.
- [5] 常东亮,哈成勇. 有机锡化合物在天然产物合成中的应用[J]. 化学通报,2000,63(7):13-20.
- [6] 白京生. 有机锡类化合物在抗癌方面的研究进展[J]. 天津化工,2000,(3):14-15.
- [7] 龙进祥,朱春山,刘祖平,等. 急性三甲基锡中毒 225 例临床分析[J]. 中国工业医学杂志,2000,13(1):31-33.
- [8] 张宝东,张清敏. 氯化三丁基锡对鲤鱼肝胰脏线粒体的影响[J]. 交通环保,1995,16(2):26-27.
- [9] 赖关朝. 有机锡对甲状腺激素水平影响的初步探讨[J]. 中国职业医学,1999,26(6):27-28.
- [10] 郑梅. 有机锡对海洋的污染及对策[J]. 城市环境与城市生态,1996,

- 9(3):37-38.
- [11] Pellegrino C, Massaniso P. Comparison of 12 selected extraction methods for the determination of butyl- and phenyltin compounds in mussel samples[J]. Trends in Anal Chem, 2000, 19: 97-106.
- [12] Minganti V, Capelli R, De Pellegrini R. Evaluation of different derivatization methods for the multi-element detection of Hg, Pb and Sn compounds by GC-MIP-AES in environmental samples[J]. Fresenius J Anal Chem, 1995, 351:471-477.
- [13] Quevauviller P. Evaluation of extraction recoveries for organometallic determinations in environmental matrices [J]. Trends in Analytical Chemistry, 2000, 19: 86-96.
- [14] Barrera PB, Campos GG, Novais MF, et al. Column preconcentration of organotin with tropolone-immobilized and their determination by electrothermal atomization absorption spectrometry[J]. Talanta, 1998, 46:1479-1484.
- [15] Liu Y, Avila VL, Alcaraz M. Off-line complex-SFE and GC with AED for the determination and speciation of organotin compounds in soils and sediments[J]. Anal Chem, 1994, 66:3788-3796.
- [16] Li K, Li SFY. Determination of alkyllead and alkyltin compounds in solid sample by supercritical and subcritical fluid extraction and MEKC [J]. J of Chromatographic Science, 1995, 33:309-314.
- [17] Pereira IR, Schmitt VO, Szpunar J, et al. Speciation analysis for organotin compounds in biomaterials after integrated dissolution, extraction and derivatization in focused microwave field[J]. Anal Chem, 1996, 68:4135-4140.
- [18] Cai Y, Bayona JM. Determination of methylmercury in fish and water samples using in situ sodium tetraethylborate derivatization following by solid-phase microextraction and gas chromatography-mass spectrometry [J]. J of Chromatography A, 1995, 696:113-122.
- [19] Jiang Gb, Liu Jy, Yang KW. Speciation analysis of butyltin compounds in Chinese seawater by capillary gas chromatography with flame photometric detection using in-situ hydride derivatization followed by headspace solid-phase microextraction [J]. Analytica Chimica Acta, 2000, 421: 67-74.
- [20] Cardellicchio N, Giandomenico S, Decataldo A. Speciation of butyltin compounds in marine sediments with headspace solid-phase microextraction and gas chromatography-mass spectrometry [J]. Fresenius J Anal Chem, 2001, 369:510-515.
- [21] Millan E, Pawliszyn J. Determination of butyltin species in water and sediment by SPME-GC-MS[J]. J of Chromatography A, 2000, 873:63-71.
- [22] Moens L, De Smaele T, Dams R. Sensitive simultaneous determination of organomercury, -lead, and -tin compounds with headspace solid-phase microextraction capillary gas chromatography with ICP mass spectrometry[J]. Anal Chem, 1997, 69:1604-1611.
- [23] 刘稷燕,汪桂斌. 顶空固相微萃取-气相色谱表面发射火焰光度检测法测定底泥中的丁基锡化合物[J]. 分析化学,2001,29(2):158-160.
- [24] Pinasseau CC, Astruc A, Lespes G, et al. Determination of butyl- and phenyltin compounds in biological material by gas chromatography with-flame photometric detection after ethylation with sodium tetraethylborate[J]. J of Chromatography A, 1996, 750: 317-325.
- [25] Dowling TM, Uden PC. Alkyltin speciation in sea water with on-line hydride conversion and GC-AED [J]. J of Chromatography A, 1993, 644: 153-160.
- [26] Girousi S, Rosenberg E, Voulgaropoulos A. Speciation analysis of organotin compounds in the Thermaikos Gulf by GC-MIP-AED [J]. Fresenius J Anal Chem, 1997, 358:828-832.
- [27] Dirk WMR, Adamas FC. Speciation of organotin compounds in water and sediments by GC-AAS[J]. Mikrochimica Acta, 1992, 109: 79-81.
- [28] Ashby J R, Craig P J. Speciation for Analysis of organotin compounds by GC AA and GC MS after ethylation by sodium tetraethylborate [J]. Applied Organometallic Chemistry, 1991, 5: 173-181.

(收稿日期:2003-08-06)