

我国部分海域贝类动物内脏重金属生物存储受海洋船舶防污涂料影响的调查分析

王俊莲^①, 王凤奇^②, 于杰^③, 庄焱^④, 周祥凤^⑤, 张孝彬^{①*}, 彭必先^{②*}

① 浙江大学材料与化学工程学院, 杭州 310027;

② 中国科学院理化技术研究所, 北京 100080;

③ 青岛海洋化工研究院青岛海建化学有限公司, 青岛 266111;

④ 中国船舶工业船舶涂料厦门检测站, 厦门 361002;

⑤ 中国科学院化学研究所, 北京 100080

* 联系人, E-mail: zhangxb@zjuem.zju.edu.cn, pengbx@mail.ipc.ac.cn

2007-12-10 收稿, 2008-04-01 接受

摘要 对不同海域附着在涂有防污涂料的船体上的贝类进行了取样, 通过电感耦合等离子质谱法检测其重金属的含量, 并和食用贝类进行了对比. 结果表明, 由于船舶防污涂料中大量使用含铜和锌的杀生剂, 使附着在船体上的海生物体内的这些重金属含量非常高, 对海洋环境和生态造成危害. 研发不含氧化亚铜的防污涂料势在必行.

关键词
防污涂料
重金属
污染
毒性

海洋船舶(含军用、商用及渔民用)防污涂料中所含的重金属一直是海洋重要污染源之一. 20 世纪 60 年代中期, 以有机锡高聚物为代表的自抛光型防污漆技术的发明, 标志着防污漆技术的新阶段^[1,2]. 据国际海事机构调查报告称, 该类防污漆可持续保持 5 年的防污效果^[3], 曾被广泛应用于船舶防污漆之中. 随着人们对有机锡化合物研究的深入, 发现有机锡是一种毒性很强的物质, 尤其以 TBT(三丁基锡)毒性最大. 大量调查资料表明, 环境中极低的有机锡含量(10^{-12} g/L)就会对生物产生严重的毒害作用, 特别像牡蛎、螺类等底栖或固着生活的软体动物则更易受到污染物的毒害^[4]. 研究表明, 有机锡能干扰牡蛎的钙代谢, 使其贝壳畸形加厚, 含肉量下降, 从而降低或丧失牡蛎的市场价值. 同时有机锡还能导致海产腹足类雌性个体产生雄性的特征, 严重时导致雌性个体生殖失败. 有机锡还可以蓄积在鱼、贝等生物体内, 对人类健康产生不良影响^[5].

鉴于此, 自从 20 世纪 80 年代末以来, 有机锡防污涂料的应用开始受到限制. IMO(国际海事组织)关于在全球禁用有机锡类防污涂料的法案已经于 2003

年开始生效, 而且明文规定到 2008 年所有涂装有机锡防污涂料的船舶将被禁止停靠港口. 为了适应海事法规这一变化, 各船舶涂料生产商与有关科研单位都相继开发并推出了以氧化亚铜为基料和以杀生剂(或驱赶剂)为有机锡替代品的新型涂料. 氧化亚铜对于主要海洋贝类动物之一——藤壶有很强的防污能力. 但由于用量较大, 它们的存在会对海洋环境和海洋生态带来什么样的影响和后果, 目前还没有这方面的报道. 本文从不同海域的受污染的海洋船舶上采集到一些海洋贝类动物样品, 并对它们脏器内的重金属生物存储量用电感耦合等离子质谱法进行了测定, 并对结果进行了讨论, 提出了对策.

1 材料与方法

(i) 样品的采集和处理. 试验所用的样品包括: 取自青岛海域附着在船体涂料上受污染的海鞘和贻贝, 和在青岛市市场上销售的食用贻贝和蛤蜊; 取自厦门海域附着在船体涂料上受污染的牡蛎和贻贝, 和在厦门市市场上销售的食用牡蛎. 船体涂料在不同海域里接受防污检测的持续时间约为一年整.

将这些样品在室外晒干, 取其干肉, 捣碎, 备用。

(ii) 仪器与试剂. 仪器: 德国 Finnigan MAT 制造, HR-ICP-MS (Element I) 英国 VG 公司, VG TRIO-2000 型质谱(气/质联用)分析仪

主要试剂: 浓硝酸、氢氟酸、高氯酸、三氯甲烷, 均为分析纯

(iii) 检测方法. 贝类动物脏器内重金属含量的检测: 称取 $m = (0.1000 \pm 0.0001)$ g 试样于聚四氟乙烯密闭溶样罐中, 加 1 mL 硝酸, 3 mL 氢氟酸混均后加盖密闭, 于微波炉上 1000 W 预热 1.0 min, 冷却后转移到自动控温电热板上 160°C 消解 48 h.

待消解完全后, 冷却至室温, 开启密闭盖, 蒸至近干. 加 1 mL 高氯酸, 蒸至白烟冒尽. 冷却后, 加 2 mL 硝酸, 于自动控温电热板上加热使盐类溶解, 蒸至近干. 加 1.5 mL 硝酸, 加盖旋紧密闭, 于自动控温电热板上 160°C 加热溶解 12 h 后, 冷却至室温, 开启密闭盖, 加盖摇匀, 于自动控温电热板上 80°C 保温 10 h.

冷却后, 开启封闭盖, 将溶液转移至 50 mL 容量瓶, 用硝酸溶液清洗溶样罐, 清洗液合并到该容量瓶中, 再用硝酸溶液稀释至刻度, 摇匀得到试样溶液 A_i .

必要时, 可分取一定体积试样溶液 A_i 进行稀释. 稀释倍数(χ)视样品中被测元素的含量而定. 稀释后, 被测试样溶液 A_x 中的被测元素含量应落在工作曲线内.

检测依据 DZ/T0223-2001 电感耦合等离子质谱分析方法通则, 相对湿度 30%, 温度 20°C.

含重金属的杀生剂在贝类动物脏器内存储形式的检测: 取适量样品, 以三氯甲烷为溶剂, 用索式抽提器进行抽提, 至提取液为无色. 将萃取液在旋转蒸发器中浓缩, 然后再用三氯甲烷复溶, 用 VG TRIO-2000 型质谱(气/质联用)分析仪进行质谱分析.

2 结果

不同样品重金属含量见表 1. 青岛海域贻贝贝肉质谱检测结果见图 1.

3 讨论

3.1 重金属在贝类脏器中“生物存储”严重

从表 1 所列结果可以看出: 无论是青岛海域还是厦门海域海洋贝类等受重金属污染状况都非常严重, 特别是铜锌的污染. 在青岛海域船舶受污染的涂料层上所采集的贻贝体内铜含量高达 1997 $\mu\text{g/g}$, 锌含量高达 1232 $\mu\text{g/g}$; 而厦门海域船舶受污染的涂料层上所采集的牡蛎体内含铜 1873 $\mu\text{g/g}$, 锌含量高达 2266 $\mu\text{g/g}$.

青岛海域船舶受污染的涂料层上所采集的贻贝体内铜的含量是市售贻贝铜含量的 185 倍, 锌含量是市售贻贝的 15 倍; 从厦门海域船舶受污染的涂料层上所采集的牡蛎体内铜的含量是市售牡蛎铜含量的 12 倍, 锌含量是市售牡蛎的 5 倍. 船舶受污染的涂料层上所采集的海生物体内铜锌的含量是市售海生物的十几倍, 乃至上百倍. 这表明像贻贝、牡蛎这些海洋贝类, 一旦黏附在船底钢板的防污涂料层上, 经过一段时间, 涂料层内所含的铜和锌离子, 就会随着高分子分散剂的水解而渗漏, 大部分流入大海, 一部分也进入到贝类动物的脏器里, 这就是所谓的生物存储. 有关各种不同防污涂料配方中所含的铜和锌成分的一般数据参见文献[6~8].

3.2 重金属在贝类动物脏器内的存储形式

以重金属铜为例, Cu_2O 迄今仍然是防污涂料中的主要防污剂. 其生物存储作用可能是这样发生的: Cu_2O 在海水中会逐渐氧化, $\text{Cu}^+ \rightarrow \text{Cu}^{2+}$, 释放出 Cu^{2+} . Cu^{2+} 渗出后与海洋贝类等生物接触, 进入这些海生物的幼虫或孢子躯体内. Cu^{2+} 对于氨基酸有很强的螯合能力, 形成氨基酸络铜沉淀, 存储在贝类动物脏器内[9]. 另一方面, 也可能部分是通过贝类的食物链. 一般认为, 船舶防污涂料层刚下海时, 先是某些低等的海洋微生物和藻类生长, 等它们长到一定程度时, 贝类动物就以这些受铜和锌污染的低等动物为食, 并黏着在涂料层上生长繁衍, 处在“生物存储”的较

表 1 青岛、厦门海域的受污染船舶上采集到的海洋贝类体内重金属含量($\mu\text{g/g}$)

样品			Sn	Cu	Zn	As	Cd
空白			0.003	0.006	0.016	0.040	0.003
青岛	市售	蛤蜊	0.163	2.34	38.3	1.51	0.657
		贻贝	0.139	10.8	77.7	4.44	3.02
	船舶采样	贻贝	15.3	1997	1232	8.90	4.56
		海鞘	3.93	58.5	126	8.06	0.49
厦门	市售	牡蛎	1.17	159	399	18.2	2.74
	船舶采样	牡蛎	1.68	1873	2266	13.3	6.25
		贻贝	1.21	112	232	8.74	1.85

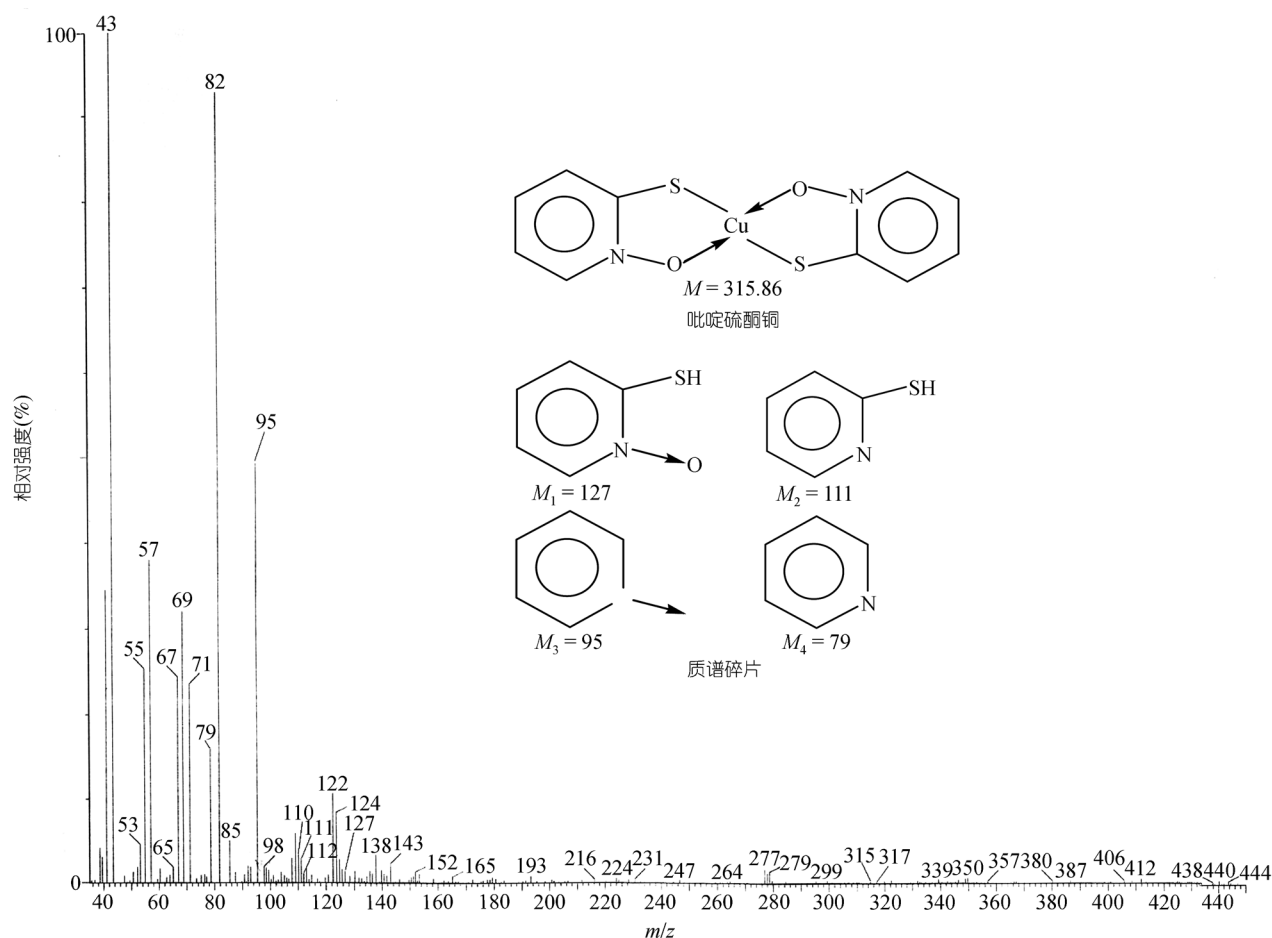


图 1 青岛海域贻贝肉提取物(CHCl₃为溶剂)的质谱图

高顶端。

另外,吡啶硫酮铜是广谱、低毒、环保的真菌和细菌的抑菌剂和防霉剂,同时也是获得各国环保局注册允许使用在防污涂料中的辅助杀生物剂之一。其结构式见图 1 插图^[2]。在质谱中,可能出现主要的碎片见图 1 插图。

从图 1 中,我们不仅可以找到吡啶硫酮铜的分子离子峰(315, 317),而且各个主要的碎片也可以找到相应的碎片峰(127, 111, 95, 79)或是碎片离子峰(110, 112),这说明吡啶硫酮铜作为一个整体进入到了贻贝的体内,并以吡啶硫酮铜分子的形式在贻贝的脏器和内存储下来。

3.3 砷镉污染不容忽视

砷和镉及其化合物一般不用于船舶防污涂料之中,但由于它们的明显毒性而备受关注。对比从海洋船舶受污染涂料层取样与直接从市场上取样(如贻贝)

的结果,可以看出:两种不同取样方法所得结果虽有差别,但差别只有 1~3 倍。市售贻贝内脏中砷的含量为 4.44 μg/g(青岛),市售牡蛎内脏中含砷量为 18.2 μg/g(厦门);市售牡蛎内脏中镉含量为 2.74 μg/g(厦门)。在《GB2762-2005 食品中污染物限量》中,贝类及虾蟹类(以干重计)砷限量为 1.0 mg/kg,即 1.0 μg/g。该标准虽然没有给出贝类及虾蟹类镉含量限量,但是给出鱼类的限量为 0.1 mg/kg,即 0.1 μg/g。表 1 中分析的海生物砷和镉含量都是超标的。

3.4 有机锡污染得到控制

从 1985 年著名的“藤壶决议”到 1988 年控用 TBT 的 OAPCA 法案,从 1995 年我国发表的“21 世纪海洋发展宣言”到 2003 年开始禁用 TBT 的 IMO 法规颁布,全世界停止使用 TBT 已经 4 年半多^[7,10]。海洋贝类动物体内的锡含量已经全面回落,厦门海域污染处采样的牡蛎体内含锡 1.68 μg/g,和市售牡蛎锡含量 1.17

$\mu\text{g/g}$ 十分接近。这初步说明海洋环境中有机锡的污染已不再是一个重要的环境问题。

3.5 铜的取代势在必行

据粗略统计¹⁾,我国沿海海岸约有 30 万条渔船,年消耗防污涂料约为 1 万吨;商用船舶年消耗防污涂料约为 3 万吨。每吨按现市售涂料含 40%氧化亚铜计算,每年由民用海洋船舶防污涂料流入海洋的氧化亚铜的数量将以万吨计。若从全球着眼,预计从民用船舶涂料渗溶进入大海的氧化亚铜将超过百万吨。这是一笔很大的资源浪费。

蛤蜊、贻贝和牡蛎都是人们非常喜欢的海鲜。牡蛎还是一种中药,能为男性补充体能,更可缓解肝病患者的疲劳情况,还能促进机体免疫,保护心脏,控制血压升高,调节血脂,护肝利胆,因此牡蛎在西方有着“海中牛奶”的美称。牡蛎还是维持男性生殖系统的重要物质,防止男性出现性功能下降和前列腺肥大。然而,海洋贝类受到严重的重金属污染,通过食物链,还有可能会对人们的健康造成严重的威胁和产生不可预知的代际转移危害。

铜锌是人们身体所需要的重要微量元素,在正常人体内铜含量 1.0 mg/g , 锌含量为 33 mg/g , 人们对铜的日需要量为 5 mg , 锌的日需要量为 13 mg 。然而,据 Luckey 报道,当铜超过人体需要量的 100~150 倍时,可引起坏死性肝炎和溶血性贫血。人体铜中毒最早报告见于 1785 年,一位 17 岁女性,因食含铜化合物食品过多而致死。表现为腹痛、皮疹、腹泻、呕吐,呕吐物为绿色,不久死亡。锌的中毒量为 $0.2\sim 0.4\text{ g}$, 一次摄入 $80\sim 100\text{ mg}$ 以上的锌盐即可引起急性中毒。锌中毒呈急性发病,潜伏期由几分钟至 1 h , 恶心、持续性呕吐、腹绞痛、腹泻、口腔烧灼感,伴随眩晕及于全身不适,严重者可因剧烈的呕吐和腹泻而导致虚脱。受污染海洋贝类体内铜锌含量($\mu\text{g/g}$)以千计,若人们误食这些海鲜,引起铜锌中毒的几率很大。

铜锌在海洋贝类等动物内脏中的严重“生物存储”,镉砷在市售贝类脏器中的超标,都有可能对人们的健康造成严重的威胁。因此,控制减排海洋重金属污染物势在必行。为了缓解铜锌的污染,其中重要的途径之一就是减少含铜锌防污涂料的使用量,或者开发新型无毒长效不含铜锌化合物的防污涂料。

致谢 样品收集工作得到青岛海洋化工研究院和中国船舶工业船舶涂料厦门检测站领导的支持,谨表谢忱。

参考文献

- 1 金晓鸿. 海洋污损生物防除技术和发展(III)——世界防污技术的历史和发展. 材料开发与应用, 2006, 21(1): 44—46
- 2 Iwao O. General aspects of tin-free antifouling paints. Chem Rev, 2003, 103: 3431—3448 [DOI](#)
- 3 徐焕. 非锡系加水分解型防污涂料的开发. 上海涂料, 2003, 41(5): 5—7
- 4 李兴暖, 韩雅莉, 邓瑞鹏, 等. 三丁基锡对牡蛎鳃细胞 DNA 损伤的研究. 水生生物学报, 2005, 29(3): 336—339
- 5 施华宏, 黄长江. 有机锡污染与海产腹足类性畸变. 生态学报, 2001, 21(10): 1711—1717
- 6 李佳利, 郭年华, 桂亮, 等. 无锡自抛光防污漆. 涂料工业, 2003, 33(11): 25—27
- 7 彭志强, 谢晓君, 张东亚, 等. 无锡自抛光防污涂料研制. 上海涂料, 2004, 42(4): 7—9
- 8 涂料工艺编委会. 涂料工艺. 第 3 版. 北京: 化学工业出版社, 1997. 545
- 9 高南, 华家栋, 俞善庆, 等. 特种涂料. 上海: 上海科学技术出版社, 1984. 52—65
- 10 孙志和. 最新船舶涂装新技术新工艺与涂装质量检测评价实用手册. 北京: 中国知识出版社, 2006. 110—111

1) 彭必先. 海洋船舶生物防污技术的发展概况. 在国家环保总局组织的“含 DDT 替代品的海洋船舶防污涂料的替代技术研讨会”上的综合报告. 北京, 2006, 4