

方杰,母清林,张庆红,等. 浙江沿海贝类体内有机锡化合物分布特征与风险评价[J]. 海洋学研究, 2020, 38(4): 65-71. DOI:10.3969/j.issn.1001-909X.2020.04.007.

FANG Jie, MU Qinglin, ZHANG Qinghong, et al. Distribution and risk assessment of organotin compounds in marine shellfishes from coastal areas of Zhejiang Province, China[J]. Journal of Marine Sciences, 2020, 38(4): 65-71. DOI:10.3969/j.issn.1001-909X.2020.04.007.

# 浙江沿海贝类体内有机锡化合物分布特征与风险评价

方杰,母清林,张庆红,王晓华

(浙江省海洋生态环境监测中心,浙江 舟山 316021)

**摘要:**为了探讨浙江沿海贝类体内有机锡的存在形态及分布特征,采用戊基化格氏衍生 GC-FPD 方法测定了沿海六县(市)采集的双壳贝类体内 3 种丁基锡和 3 种苯基锡化合物含量,并采用风险系数法进行了健康风险评价。研究表明,苯基锡是贝类体内有机锡的主要污染物,含量范围为  $\text{nd} \sim 203.6 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$  (干重),以二苯基锡为主。丁基锡总含量范围为  $\text{nd} \sim 8.2 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$  (干重),以三丁基锡为主。贝类中贻贝对有机锡的富集能力较强。不同区域贝类体内的有机锡主要来源于海运船舶的防污涂料。健康风险评价结果表明,浙江沿海贝类对食用人群的健康是安全的。

**关键词:**浙江沿海;贝类生物;丁基锡化合物;苯基锡化合物;健康风险评价

**中图分类号:**X503.1;X55

**文献标识码:**A

**文章编号:**1001-909X(2020)04-0065-07

**DOI:**10.3969/j.issn.1001-909X.2020.04.007

## 0 引言

在海洋航运及海上作业中常使用含三丁基锡(TBT)和三苯基锡(TPT)等有机锡化合物(OTs)的涂料以防止海洋附着生物的污损<sup>[1]</sup>。研究表明,在水和沉积物中低浓度的三丁基锡和三苯基锡就可以对水生生物产生高毒性,导致海洋腹足类生物的性畸变<sup>[2-3]</sup>,被认为是迄今为止由人为因素大量进入海洋环境的最毒物质之一<sup>[4]</sup>。许多国家已将 TBT 和 TPT 及其降解产物列入了优先污染控制的黑名单中<sup>[5-6]</sup>。

目前,国内对近岸海域有机锡污染的相关研究有很多,关注生物体中有机锡污染状况的相关报道主要集中在渤海湾<sup>[7]</sup>、厦门海域<sup>[8-9]</sup>、深圳湾<sup>[10]</sup>、珠江三角洲<sup>[11]</sup>和香港<sup>[12-13]</sup>等区域。上述研究表明,我国部分

近岸海域的贝类和腹足类生物均不同程度受到了有机锡的污染,而在船舶活动频繁的港口码头和养殖区附近水域有机锡污染程度相对较高。

浙江省是我国重要的海洋渔业生产基地,沿海的船舶修造、航运业也十分发达。由于沿海养殖和船舶修造业涉及使用含有机锡的防污涂料,因此不可避免地会对海洋生物造成污染风险,但至今鲜有浙江沿海贝类生物有机锡污染的调查报道。本研究采用戊基化格氏衍生 GC-FPD 方法对浙江沿海双壳贝类体内的 TBT 和 TPT,以及代谢产物一丁基锡(MBT)、二丁基锡(DBT)、一苯基锡(MPT)、二苯基锡(DPT)共 6 种 OTs 进行检测分析,探讨浙江沿海生物体有机锡的分布特征和健康风险状况,以期对有机锡的污染控制提供基础数据,为海洋生态环境保护提供技术支持。

收稿日期:2020-11-10

基金项目:浙江省环境保护科研计划资助项目(2011A30)

作者简介:方杰(1966—),男,浙江省淳安县人,教授级高级工程师,主要从事海洋环境科学研究。E-mail:Jacobfang@yeah.net

1 材料和方法

1.1 研究区域和海洋生物种类

2019 年 9 月以定点方式从定海、普陀、象山、三门、瑞安和乐清等 6 个县(市)7 个采样点(采样站位见图 1, 其中定海两个采样点编号分别为定海 1 和定海 2)采集了 6 种 21 份双壳贝类生物样品,所选择的双壳贝类种类是浙江沿海具有种群代表性的生物种类(表 1)。研究区覆盖了浙江沿海的主要区域。采集的双壳贝类样品经现场冷冻(−18 ℃)后带回实验室。

表 1 采集的双壳贝类生物种类名称及体长信息  
Tab. 1 Information of identities and body lengths  
of collected bivalve mollusks

| 种名    | 学名                             | 体长/cm    |
|-------|--------------------------------|----------|
| 青蛤    | <i>Cyclina sinensis</i>        | 6.1±0.5  |
| 泥蚶    | <i>Arca granosa</i>            | 3.6±0.3  |
| 缢蛏    | <i>Sinonovacula constricta</i> | 8.7±0.6  |
| 毛蚶    | <i>Scapharca subcrenata</i>    | 5.5±0.3  |
| 贻贝    | <i>Mytilus edulis</i>          | 14.2±0.8 |
| 菲律宾蛤仔 | <i>Ruditapes philippinarum</i> | 4.2±0.4  |

1.2 样品预处理

样品制备方法按海洋监测规范(GB17378. 6—2007)<sup>[14]</sup>进行。样品解冻后,在取出生物组织前分别测量个体长度,取个体大小相近的 20~30 只贝类用塑料刀和镊子取出其软体组织并归在一起放入匀浆机中匀化样品。取匀化样品作冷冻干燥处理(−40 ℃,0.12 mbar)数天。样品冷冻干燥完全后在玛瑙研钵中研磨成粉,最后将均质化的样品放入已净化的玻璃瓶内于−20 ℃的冰箱内避光保存。

1.3 样品分析和色谱条件

样品前处理方法参照海洋监测技术规程(HY/T147.3—2013)<sup>[15]</sup>,称取 3.000~5.000 克冻干样品经盐酸/甲醇二次提取后,正戊基溴化镁衍生化,弗罗里硅土净化,浓缩定容至 0.5 mL 后待测。

色谱分析仪器采用日本岛津 GC2030 气相色谱仪(配 FPD 检测器和 610 nm 锡滤光片)。HP-5 色谱柱(30 m×0.25 mm×0.25 μm);进样口温度:280 ℃;柱温:40 ℃保持 3 min,然后以 10 ℃/min 升至 220 ℃,再以 20 ℃/min 升至 260 ℃,最后以 3 ℃/min 升至 290 ℃。检测器温度:300 ℃;氢气流量:40 mL/min;空气流量:60 mL/min;尾吹气流量:50 mL/min。载气:高纯氮气,流速为 1.0 mL/min。进样量:1.0 μL(不分流进样)。

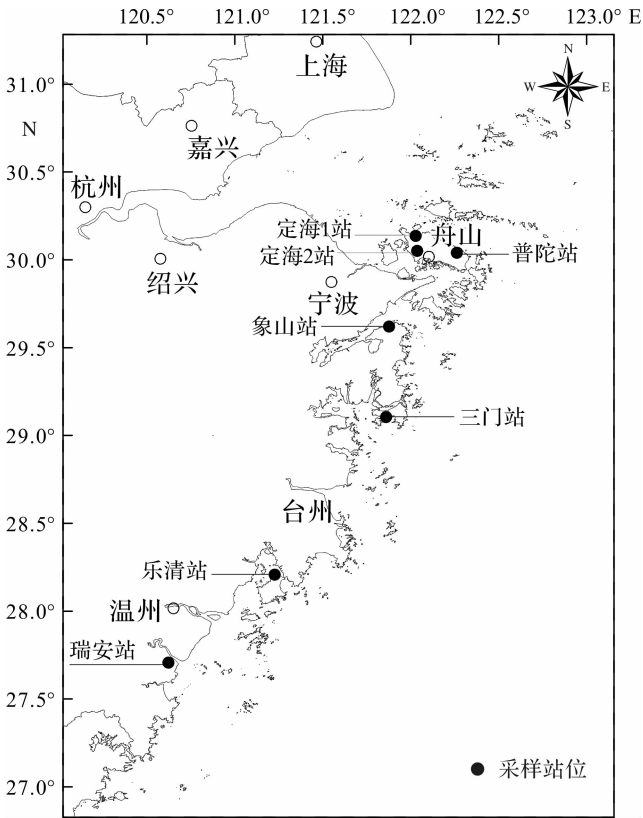


图 1 浙江沿海 7 个生物采样站位分布  
Fig. 1 Locations of the seven sampling sites  
along Zhejiang coastal area

1.4 标准物质

6 种有机锡氯化物标准品一丁基锡(MBT)、二丁基锡(DBT)、三丁基锡(TBT)、一苯基锡(MPT)、二苯基锡(DPT)、三苯基锡(TPT)和内标化合物三戊基锡均购自美国 AccuStandard Inc.,质量浓度均为 1 000 μg/mL。衍生化试剂正戊基溴化镁购自北京百灵威科技有限公司,浓度为 1.0 mol/L。

1.5 分析质量保证

在生物样品提取前,样品中加入内标化合物。每批样品均带有空白样、平行样和基体加标样来进行分析的质量控制。有机锡化合物均以回收内标作回收校正计算。

校正曲线均采用五点浓度计算,各目标化合物的线性曲线相关系数( $r^2$ )在 0.993~0.999 之间。同时在样品分析过程中,随机插入校正曲线的中间浓度点以评价仪器的稳定性(RPD < 20%),丁基锡和苯基锡的检出限范围为(0.29~0.42) ng·g<sup>−1</sup>(以 Sn 计,干重)。

实际样品的加标回收率:有机锡各组份的回收率为 75%~108%,平均回收率为 85.4%;平行样的相对偏差均小于 10.2%。

以下内容除特别注明外,生物体中有机锡的含量单位均为  $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$  (以 Sn 计,干重)。

2 结果与讨论

2.1 浙江沿海贝类生物体内有机锡的含量

浙江沿海贝类体内有机锡含量、贝类体内丁基锡和苯基锡含量范围及检出率见表 2 和表 3。

表 2 浙江沿海贝类体内有机锡含量

| Tab. 2 Concentrations of organotins in shellfishes from coastal areas of Zhejiang |       |     |     |     |      |       |      |                                         | $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$   |
|-----------------------------------------------------------------------------------|-------|-----|-----|-----|------|-------|------|-----------------------------------------|-----------------------------------|
| 采样站位                                                                              | 种类    | TBT | DBT | MBT | MPT  | DPT   | TPT  | $\Sigma\text{PTs}/\Sigma\text{OTs}(\%)$ | $\text{DPT}/\Sigma\text{PTs}(\%)$ |
| 定海 1 站                                                                            | 缢蛏    | nd  | nd  | nd  | nd   | nd    | nd   |                                         |                                   |
|                                                                                   | 毛蚶    | 2.7 | 2.3 | nd  | nd   | nd    | nd   | 0                                       |                                   |
|                                                                                   | 青蛤    | nd  | nd  | nd  | 34.4 | 62.2  | 12.3 | 100                                     | 57.1                              |
| 定海 2 站                                                                            | 缢蛏    | nd  | nd  | nd  | nd   | nd    | nd   |                                         |                                   |
|                                                                                   | 毛蚶    | 3.6 | 2.1 | nd  | nd   | 0.8   | 0.6  | 19.7                                    | 57.1                              |
|                                                                                   | 青蛤    | nd  | nd  | nd  | 44.3 | 45.0  | 17.3 | 100                                     | 42.2                              |
| 普陀站                                                                               | 缢蛏    | nd  | nd  | nd  | nd   | nd    | nd   |                                         |                                   |
|                                                                                   | 贻贝    | nd  | nd  | nd  | 59.5 | 104.8 | 39.3 | 100                                     | 51.5                              |
|                                                                                   | 青蛤    | nd  | nd  | nd  | 8.5  | 12.6  | 3.6  | 100                                     | 51.0                              |
| 象山站                                                                               | 缢蛏    | 4.7 | nd  | nd  | 11.8 | 20.7  | 6.5  | 89.2                                    | 53.1                              |
|                                                                                   | 毛蚶    | 3.9 | 4.3 | nd  | nd   | nd    | nd   | 0                                       |                                   |
|                                                                                   | 青蛤    | nd  | nd  | nd  | nd   | 8.3   | 2.8  | 100                                     | 74.8                              |
| 三门站                                                                               | 缢蛏    | nd  | nd  | nd  | nd   | nd    | nd   |                                         |                                   |
|                                                                                   | 泥蚶    | nd  | nd  | nd  | nd   | 3.2   | nd   | 100                                     | 100                               |
|                                                                                   | 菲律宾蛤仔 | nd  | nd  | nd  | nd   | nd    | nd   |                                         |                                   |
| 乐清站                                                                               | 缢蛏    | nd  | nd  | nd  | nd   | nd    | nd   |                                         |                                   |
|                                                                                   | 泥蚶    | nd  | nd  | nd  | nd   | 2.3   | nd   | 100                                     | 100                               |
|                                                                                   | 菲律宾蛤仔 | nd  | nd  | nd  | nd   | nd    | nd   |                                         |                                   |
| 瑞安站                                                                               | 缢蛏    | nd  | nd  | nd  | nd   | 4.1   | nd   | 100                                     | 100                               |
|                                                                                   | 贻贝    | 1.1 | nd  | nd  | nd   | 5.8   | 2.6  | 88.4                                    | 69.0                              |
|                                                                                   | 菲律宾蛤仔 | nd  | nd  | nd  | nd   | nd    | nd   |                                         |                                   |

注:“nd”表示未检出,空白表示无数据。TBT:三丁基锡;DBT:二丁基锡;MBT:一丁基锡;MPT:一苯基锡;DPT:二苯基锡;TPT:三苯基锡; $\Sigma\text{PTs}$ :苯基锡总量; $\Sigma\text{OTs}$ :有机锡总量。

表 3 浙江沿海贝类体内丁基锡和苯基锡含量范围及检出率

| 项目                                      | 丁基锡 |        |        |                    | 苯基锡     |          |         |                    |
|-----------------------------------------|-----|--------|--------|--------------------|---------|----------|---------|--------------------|
|                                         | MBT | DBT    | TBT    | $\Sigma\text{BTs}$ | MPT     | DPT      | TPT     | $\Sigma\text{PTs}$ |
| 含量范围/ $(\text{ng} \cdot \text{g}^{-1})$ | nd  | nd~4.8 | nd~4.7 | nd~8.2             | nd~59.5 | nd~104.8 | nd~39.3 | nd~203.6           |
| 检出率/%                                   | 0   | 14.3   | 23.8   | 23.8               | 23.8    | 52.4     | 42.8    | 52.4               |

注:“nd”表示未检出。 $\Sigma\text{BTs}$ :丁基锡总量。

由结果可知,贝类体内苯基锡的检出率较高(52.4%),含量介于  $\text{nd} \sim 203.6 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$  之间。除毛蚶外,苯基锡是贝类体内主要的污染物,约占有机锡总含量的 88.4%~100%。而 DPT 是主要的苯基锡污染物,约占 42.2%~100%,含量范围为  $\text{nd} \sim 104.8 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ 。丁基锡的检出率为 23.8%,含量范围为  $\text{nd} \sim 8.2 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ ,以三丁基锡为主,而贝类体内均未检出 MBT。

贝类体内的丁基锡检出率和含量均呈现  $\text{TBT} >$

$\text{DBT} > \text{MBT}$  的变化规律。邓利 等<sup>[10]</sup>在对深圳蛇口港及深圳湾潮间带动物(牡蛎、贻贝等)检测有机物污染时发现,所有站位采集的双壳类体内普遍检测出 TBT 及其降解产物 DBT,但均未检测出 MBT。赵孔祥 等<sup>[16]</sup>对来自大连、山东和天津沿海的贝类中的有机锡进行检测时发现,主要以 TBT 为主。上述研究与本研究结果相似,说明研究区域贝类体内的丁基锡主要以三丁基锡为主。

贝类体内苯基锡含量呈现  $\text{DPT} > \text{MPT} > \text{TPT}$

的变化规律,显示苯基锡主要以 TPT 的降解产物 DPT 和 MPT 为主。从含量水平来看,研究区域贝类体内的苯基锡含量远远高于丁基锡含量。有报道称<sup>[17]</sup>,TPT 除了可以用于防污涂料添加剂外,还广泛地作为农业杀虫剂成分用于海水养殖的网箱中。另外,由于作为防污涂料成分的 TPT 价格低于 TBT,这也使得渔民更倾向于使用含 TPT 的防污涂料<sup>[18]</sup>。贝类体内较高的苯基锡含量可能与防污涂料中 TPT 的释放输出有关。

## 2.2 丁基锡和苯基锡在不同采样点的分布特征

由于污染背景不同,不同采样点采集的贝类动物体内丁基锡和苯基锡含量往往差异很大。比较有机锡化合物在不同采样点中的分布有利于分析其在各地的污染水平和可能的来源。

图 2 为浙江沿海贝类体内有机锡含量的分布变化。普陀站贝类体内的有机锡和苯基锡含量为最高,其次为定海两个采样点。象山站贝类中的丁基锡含量为最高,定海两个采样点的丁基锡含量水平相当,而普陀站、三门站和乐清站三地的贝类中丁基锡均未检出。

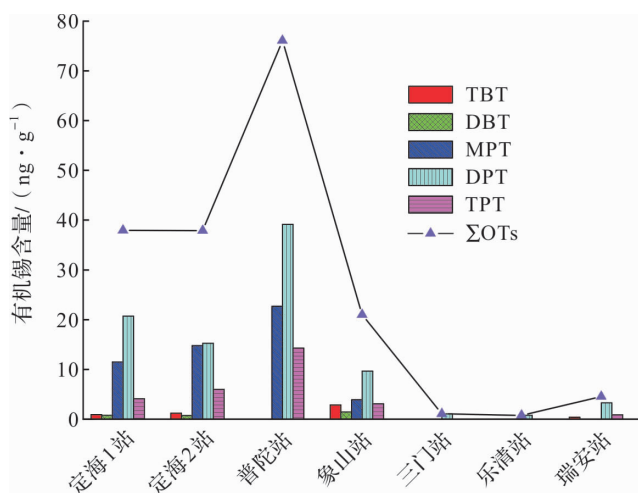


图 2 浙江沿海各站位贝类中丁基锡和苯基锡平均含量分布

Fig. 2 Regional distribution of butyltins and phenyltins average concentration in shellfishes along Zhejiang coastal area

从不同区域贝类中有机锡含量的变化来看,各地有机锡含量水平差异较大。普陀站和定海站贝类中的有机锡含量明显高于其它区域,说明贝类体内有机锡含量与其栖息地有着较为紧密的关系,有机锡污染在海洋环境中的不均匀性导致了其在贝类体内含量水平分布的不均匀性。WANG et al<sup>[19]</sup>对厦门海域的研究

中发现,有机锡污染与海上航运关系密切。同样,KEVIN et al<sup>[20]</sup>对香港海域疣荔枝螺(*Reishia clavigera*)有机锡污染的长期时空变化趋势进行了研究,发现在渔村和台风避风地的疣荔枝螺体内三苯基锡和总有机锡含量最高,认为海运可能是有机锡污染的主要来源之一。宁波舟山港作为中国沿海主要港口和国家综合运输体系的重要枢纽,是国内重要的铁矿石中转基地、原油转运基地、液体化工储运基地和华东地区重要的煤炭、粮食储运基地。2019 年宁波舟山港的货物吞吐量达到了 11.2 亿吨<sup>[21]</sup>(其中舟山港为 7 亿吨<sup>[22]</sup>),而温州港和台州港货物吞吐量分别为 0.75 亿吨和 0.49 亿吨<sup>[21]</sup>。不同区域贝类体内有机锡含量从高到低呈现出:普陀站和定海站(舟山港)>象山站(宁波港)>乐清站和瑞安站(温州港)>三门站(台州港)的变化趋势。由此可见,港口货物吞吐量对贝类体内有机锡含量具有重要的影响,说明海运船舶的防污涂料可能是贝类体内有机锡的主要来源。

## 2.3 丁基锡和苯基锡在不同物种中的生物富集

不同生物种类对有机锡化合物的吸收、降解和代谢机制各有不同,导致其体内有机锡水平往往产生很大差异。本研究共采集了 6 种不同的贝类生物,图 3 为丁基锡和苯基锡在 5 种贝类体内含量水平的分布情况(菲律宾蛤仔体内因未检出有机锡而不做统计;另外,MBT 在所有贝类中均未检出,也不作统计)。由图可知,除毛蚶中丁基锡含量高于苯基锡外,其它 4 种贝类中苯基锡含量均高于丁基锡含量。从苯基锡化合物来看,贻贝对苯基锡富集能力最强,其次为青蛤,而泥蚶和缢蛏的含量水平相当,都较低。各站位毛蚶体内均检出丁基锡且含量为所有种类最高,其次为缢蛏,这可能与两者栖息于潮间带软泥或含砂的泥质环境,易蓄积丁基锡和对丁基锡的代谢能力较低等因素有关。

综合来看,贻贝对有机锡的富集能力最强,其体内含量水平远远高于其它贝类,该结果与沈海涛等<sup>[23]</sup>的研究结论相符。影响不同贝类体内有机锡的富集水平除栖息环境中有机锡污染水平外,还取决于其它因素,如不同的摄食行为、不同的消除代谢行为和污染物在其体内的储存机制等<sup>[24]</sup>。由于目前国内相关报道缺乏本研究中贝类种类的有机锡数据,加上有机锡计量方法的差异,因此无法与文献数据作精确比较。

## 2.4 浙江沿海贝类中有机锡对人体的健康风险评价

本研究中所采集的贝类均为人们喜爱食用的海

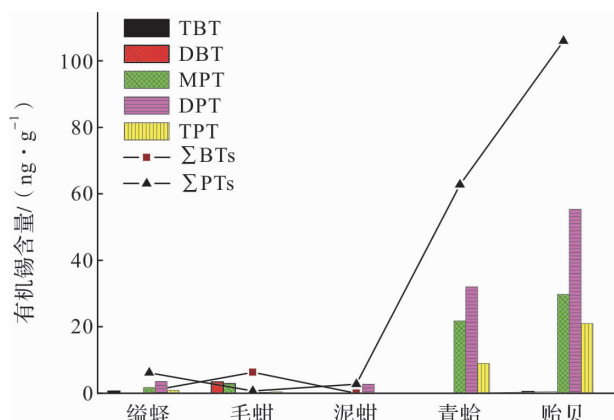


图3 不同贝类体内丁基锡和苯基锡平均含量分布

Fig. 3 Distribution of average levels of butyltins and phenyltins in shellfishes

产品,对于丁基锡和苯基锡具有较强的富集能力。有研究报道,海洋贝类对 TBT 的生物富集因子(BCF)可达 5 000~10 400<sup>[25]</sup>。即使环境中的丁基锡和苯基锡含量很低,贝类生物也可以通过生物富集作用将有机锡污染物积蓄到一个很高的水平,进而通过食物链威胁到人类健康。人们食用了含有有机锡化合物的水产品可能会产生晕眩、恶心等症状<sup>[26]</sup>。暴露于 TBT、DBT 和苯基锡后会急剧地削弱 NK 细胞杀死肿瘤的功能,并对人体 NK 细胞的功能产生不可逆的抑制作用<sup>[25-28]</sup>。本研究参考 FENNER et al<sup>[29]</sup> 对 NPnEOs 进行风险评价的风险系数法对有机锡对人体的健康风险作初步的探讨。

风险系数法计算公式如下

$$RQ_{\text{mix}} = \sum_x \frac{PEC^x}{PNEC^x} = \sum_x RQ^x \quad (1)$$

式中: $RQ_{\text{mix}}$  为多个污染物的总风险系数, $PEC^x$  为污染物  $x$  的预测环境含量; $PNEC^x$  为污染物  $x$  的预测无影响含量; $RQ^x$  为污染物  $x$  的风险系数。

本研究将 TBT 和 TPT 及其降解产物风险系数的总和作为评价标准。当  $RQ_{\text{mix}} < 0.1$  时,贝类体内的有机锡未对人体健康产生风险;当  $RQ_{\text{mix}}$  为 0.1~1.0 时,表明有机锡的风险程度较低;当  $RQ_{\text{mix}} > 1.0$  时,表明有机锡对人体健康产生一定的风险,应考虑采取必要的控制措施。

目前我国尚未制定生物体中有机锡的评价标准,而且也没有比较全面的贝类中有机锡的统计资料,因此  $PEC$  采用了贝类体内有机锡的实测含量, $PNEC$  采用了高俊敏<sup>[30]</sup> 提出的渤海地区海产品可容忍的平

均残留量(TARLs, Tolerable Average Residue Levels)作为本文的  $PNEC$  值,有机锡化合物 MBT、DBT、TBT、MPT、DPT、TPT 的  $PNEC$  值分别为 1 707.3、511.9、68.3、3 170.7、905.6 和 115.9  $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$ (湿重)。由公式(1)计算贝类中的有机锡  $RQ$  结果见图 4(样品的平均含水率以 85% 计),其中 9 个贝类样品中的有机锡和所有样品中的 MBT 因未检出而未纳入风险系数计算。

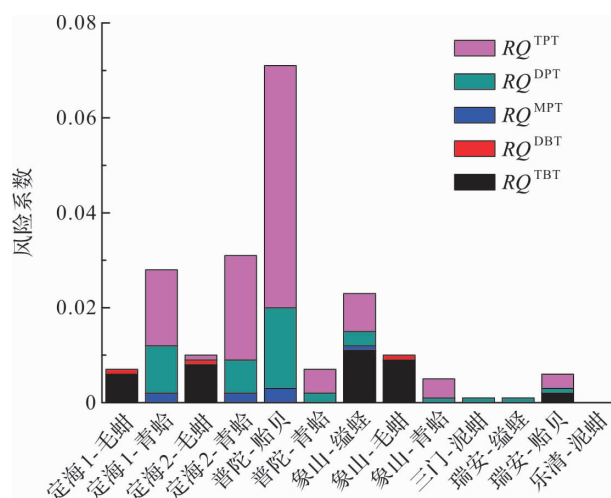


图4 浙江沿海贝类中有机锡的风险系数

Fig. 4 Risk quotients of organotins in shellfishes of Zhejiang coastal area

由图 4 可知,研究区域所有样品的有机锡总风险系数  $RQ_{\text{mix}}$  均小于 0.1,表明贝类中的有机锡未对人体健康产生风险,浙江沿海贝类对食用人群的健康是安全的。从 5 种有机锡组分对  $RQ_{\text{mix}}$  的贡献来看,TPT 的贡献率最大(平均可以达到 36.3%),其次是 DPT(33.1%)和 TBT(26.6%)。而从贝类种类来看,普陀站贻贝的  $RQ_{\text{mix}}$  值最高(0.07),主要是由于其 TPT 和 DPT 的  $RQ$  值较高。上述结果显示对人体健康可能产生潜在风险的有机锡主要组分是 DPT、TPT 和 TBT,因此还需要在今后的研究中进一步加以关注。

### 3 结论

(1)浙江沿海贝类体内以苯基锡为有机锡主要污染物,含量范围为  $\text{nd} \sim 203.6 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ ,苯基锡又以 DPT 为主。丁基锡含量范围为  $\text{nd} \sim 8.2 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ ,以 TBT 为主。贝类体内的丁基锡和苯基锡分别呈现  $\text{TBT} > \text{DBT} > \text{MBT}$  和  $\text{DPT} > \text{MPT} > \text{TPT}$  的变化

规律。

(2)由不同区域贝类中的有机锡含量与港口货物吞吐量的比较可以看出,浙江沿海贝类中有机锡主要来源于海运船舶的防污涂料。

(3)从不同贝类富集有机锡的能力来看,贻贝对有机锡化合物的富集能力最强,其体内含量水平高于其它贝类。贝类体内有机锡的含量水平可能与其栖息环境和代谢能力等因素有关。

(4)采用风险系数法评价了有机锡对人体的健康风险,结果表明,浙江沿海贝类中的有机锡未对人体健康产生风险。

### 参考文献(References):

- [1] 全燮,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.  
QUAN Xie, CHEN Shuo, XUE Daming, et al. The transportation and transformation of the organotin pollutants in the marine sediments[J]. Marine Environmental Science, 1995, 14 (4): 21-26.
- [2] GABRIELIDES G P, ALZIEU C, READMAN J W, et al. MED POL survey of organotins in the Mediterranean[J]. Marine Pollution Bulletin, 1990, 21(6): 233-237.
- [3] SANTOS M M, REIS-HENRIQUES M A, VIEIRA M N, et al. Triphenyltin and tributyltin, single and in combination, promote imposex in the gastropod *Bolinus brandaris*[J]. Ecotoxicology and Environment Safety, 2006, 64(2): 155-162.
- [4] MEE L D, FOWLER S W. Organotins biocides in the marine environment: a managed transient? [J]. Marine Environment Research, 1991, 32(1-4): 1-5.
- [5] SONAK S. Implications of organotins in the marine environment and their prohibition[J]. Journal of Environment Management, 2009, 90 (suppl 1): S1-S3.
- [6] WANG Xinhong, FANG Chao, HONG Huasheng, et al. Gender differences in TBT accumulation and transformation in *Thais clavigera* after aqueous and dietary exposure[J]. Aquatic Toxicology, 2010, 99(3): 413-422.
- [7] YANG Ruiqiang, ZHOU Qunfang, LIU Jiyun, et al. Butyltin compounds in molluscs from Chinese Bohai coastal waters[J]. Food Chemistry, 2006, 97(4): 637-643.
- [8] 黄长江,董巧香,雷瓚,等. 我国东南沿海 3 港口有机锡污染的调查[J]. 海洋学报,2005,27(1):57-63.  
HUANG Changjiang, DONG Qiaoxiang, LEI Zan, et al. An investigation of organotin compound contamination in three harbors along southeast coast of China[J]. Acta Oceanologica Sinica, 2005, 27(1): 57-63.
- [9] 谢卫,王新红,郑金树,等. 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[J]. 环境科学,2010,31(4): 1072-1078.
- XIE Wei, WANG Xinhong, ZHENG Jinshu, et al. Occurrence and distribution of organotin compounds in *Thais clavigera* from Xiamen coast[J]. Environmental Science, 2010, 31(4): 1072-1078.
- [10] 邓利,黎韵,陈大玮,等. 深圳蛇口港及深圳湾潮间带动物的有机锡污染[J]. 环境科学与技术,2009,32(6):20-24.  
DENG Li, LI Yun, CHEN Dawei, et al. Organotin pollution in marine animals along intertidal zone at Shekou harbor and Shenzhen Bay, China [J]. Environmental Science & Technology, 2009, 32(6): 20-24.
- [11] FU Jiamo, MAI Bixian, SHENG Guoying, et al. Persistent organic pollutants in environment of the Pearl River Delta, China: an overview[J]. Chemosphere, 2003, 52(9): 1411-1422.
- [12] SUDARYANTO A, TAKAHASHI S, MONIRITH I, et al. Asia-Pacific mussel watch: Monitoring of butyltin contamination in coastal waters of Asian developing countries[J]. Environmental Toxicology and Chemistry, 2002, 21(10): 2119-2130.
- [13] LAU M M. Tributyltin antifoulings: a threat to the Hong Kong marine environment[J]. Archives of Environmental Contamination and Toxicology, 1991, 20(3): 299.
- [14] 海洋监测规范第六部分:生物体分析:GB 17378.6—2007[S]. 2008.  
The specification for marine monitoring—Part 6: Organism analysis: GB 17378.6—2007[S]. 2008.
- [15] 海洋监测技术规程第三部分:生物体:HY/T 147.3—2013[S]. 2013.  
Code of practice for marine monitoring technology—Part3: Organism: HY/T 147.3—2013[S]. 2013.
- [16] 赵孔祥,赵云峰,凌云,等. 水产品及葡萄酒中有机锡污染水平的分析[J]. 卫生研究,2008,37(3):327-331.  
ZHAO Kongxiang, ZHAO Yunfeng, LING Yun, et al. Analysis the pollution level of organotins in aquatic food and wine[J]. Journal of Hygiene Research, 2008, 37(3): 327-331.
- [17] HUNG Tsuchang, LEE Tungyi, LIAO Tienfu. Determination of butyltins and phenyltins in oysters and fishes from Taiwan coastal water[J]. Environmental Pollution, 1998, 102(2-3): 197-203.
- [18] HARINO H, FUKUSHIMA M, YAMAMOTO Y, et al. Organotin compounds in water, sediment, and biological samples from the port of Osaka, Japan[J]. Archives Environmental Contamination Toxicology, 1998, 35(4): 558-564.
- [19] WANG Xinhong, HONG Huasheng, ZHAO Dongmei, et al. Environmental behavior of organotin compounds in the coastal environment of Xiamen, China[J]. Marine Pollution Bulletin, 2008, 57: 419-424.
- [20] KEVIN K Y HO, GUANG-JIE ZHOU, ELVIS G B, et al. Long-term spatio-temporal trends of organotin contaminations in the marine environment of Hong Kong[J]. PLoS ONE, 2016, 11(5): e0155632. DOI: 10.1371/journal.pone.0155632.
- [21] 浙江省统计局. 2019 浙江统计年鉴[M]. 北京:中国统计出版社,2019.  
Zhejiang Statistics Bureau. Zhejiang statistics yearbook 2019 [M]. Beijing: China Statistics Press, 2019.
- [22] 舟山市统计局. 2019 舟山统计年鉴[M]. 北京:中国统计出版社,2019.

- Zhoushan Statistics Bureau. Zhoushan statistics yearbook 2019 [M]. Beijing: China Statistics Press, 2019.
- [23] 沈海涛, 马冰洁, 高筱萍, 等. 气相色谱-质谱法测定水产品中的有机锡[J]. 中国卫生检验杂志, 2008, 18(1): 69-70.
- SHEN Haitao, MA Bingjie, GAO Xiaoping, et al. Determination of organotin in fish using GC-MS[J]. Chinese Journal of Health Laboratory Technology, 2008, 18(1): 69-70.
- [24] 张可刚. 我国典型沿海区域有机锡污染及砂海螂丁基锡标准参考物质的研究[D]. 北京: 中国科学院研究生院(生态环境研究中心), 2012.
- ZHANG Kegang. Organotin pollution in selected coastal areas of China and assessment of a new *Mya arenaria* reference material for butyltin compounds[D]. Beijing: Research Center for Eco-environment Sciences, Chinese Academy of Sciences, 2012.
- [25] LAUGHLIN R B, LINDEN O. Fate and effects of organotin compounds[J]. Ambio A Journal of the Human Environment, 1985, 14(2): 88-94.
- [26] JIANG Guibin, ZHOU Qunfang, LIU Jiyan, et al. Speciation analysis of organotin compounds in lard poisoning accident in Jiangxi province, China[J]. Science in China Series B: Chemistry, 2000, 45(3): 531-539.
- [27] ODMAN-GHAZI S O, HATCHER F, WHALEN M M. Expression of functionally relevant cell surface markers in dibutyltin-exposed human natural killer cells[J]. Chemico-Biological Interactions, 2003, 146(1): 1-18.
- [28] ODMAN-GHAZI S O, PERSON R J, WHALEN M M. Effects of tributyltin on protein tyrosine kinases and phospholipase C gamma in human natural killer cells[J]. Toxicology Mechanisms and Methods, 2008, 18(1): 25-33.
- [29] FENNER K, KOOIJMAN C, SCHERINGER M, et al. Including transformation products into the risk assessment for chemicals; the case of nonylphenol ethoxylate usage in Switzerland[J]. Environmental Science & Technology, 2002, 36: 1147-1154.
- [30] 高俊敏. 有机锡分析方法的建立及其在中国部分水环境中的暴露水平和风险评价[D]. 重庆: 重庆大学, 2004.
- GAO Junmin. Establishment of analytical procedures for organotins and its exposure in some water environments of China and risk assessment[D]. Chongqing: Chongqing University, 2004.

## Distribution and risk assessment of organotin compounds in marine shellfishes from coastal areas of Zhejiang Province, China

FANG Jie, MU Qinglin, ZHANG Qinghong, WANG Xiaohua

(Zhejiang Marine Ecology and Environment Monitoring Center, Zhoushan 316021, China)

**Abstract:** In order to study the occurrence and distribution of organotin compounds (OTs) in marine shellfishes from coastal areas of Zhejiang, six OTs including butyltin and phenyltin species were determined in shellfishes which were collected from seven sampling sites of Zhejiang by GC-FPD after sample treatment with pentylized derivatization, and then the health risk assessment was studied. The results showed that phenyltin species were the main contaminants in shellfishes, while the concentration ranges of phenyltin compounds were from nd to  $203.6 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}(\text{dw})$ . The concentrations in shellfishes varied from nd to  $8.2 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}(\text{dw})$  for butyltin compounds. DPT and TBT were high levels in phenyltin compounds and butyltin compounds, respectively. Concentrations of OTs in mussels (*Mytilus edulis*) were obviously higher than those in other species, indicating that they had stronger abilities of enrichment for OTs. The distributions of OTs concentrations in different sampling sites showed that both butyltin and phenyltin compounds mainly came from antifouling paints for ships. The results of human health risk assessment showed that food exposure of OTs posed no health risks for consumers living the coastal areas.

**Key words:** Zhejiang coastal area; marine shellfishes; butyltin compounds; phenyltin compounds; human health risk assessment