

有机锡化合物对环境的污染及其毒性

于立红, 王孟雪, 张有利
(黑龙江八一农垦大学植物科技学院, 大庆 163319)

摘要: 论述了船舶防污涂料中的有机锡化合物对海洋生物的影响; 使性畸变、干扰钙代谢和抑制 Na^+/H^+ 交换; 聚氯乙烯(PVC)稳定剂中的 MMT、DMT、MBT 和 DBT 对饮用水的污染; 农用杀虫剂和杀菌剂中有机锡化合物对植物、水体的污染及最终通过食物链进入人体, 对人体健康造成危害。
关键词: 有机锡; 污染; 毒性
中图分类号: X592 **文献标识码:** A **文章编号:** 1002-2767(2008)02-0091-02

Contamination of Organotin Compounds to Environment and Its Toxicity

YU Li-hong, WANG Meng-xue, ZHANG You-li
(Plant Science and Technology College of Heilongjiang August First Land Reclamation University, Daqing 163319)

Abstract: It mainly concerned on the influence of organotin compound. Organotin compound in antifouling coating material of boat and ship could result in sex distortion of marine organism, as well as disturbing their calcium metabolism and restrain the change of Na^+/H^+ . MMT, DMT, MBT and DBT in PVC stabilization polluted drinking water. The organotin compound in insecticide and germicide bactericide contaminated plants and water body and would enter finally the human body through the food chain, which would do harm to the human health.
Key words: organotin compounds; contamination; toxicity

有机锡化合物的生产起始于 1945 年, 当时的年产量约为 500 t, 主要用于塑料工业生产的稳定剂和催化剂。后来随着使用范围的不断扩大, 产量也不断提高。到了 1992 年, 有机锡化合物的年产量已达到 50 000 t^[1]。我国的有机锡工业生产起始于 1964 年, 到 2000 年年产量达到 20 000 t。目前, 有机锡化合物广泛应用于工业、农业、交通、化工和卫生等部门, 主要用作船舶的防污涂料、聚氯乙烯(PVC)的稳定剂、杀虫剂和杀菌剂等。

有机锡是至少含有 1 个锡碳键(Sn—C)化合物的统称。有机锡化合物可分为: 四烷基化合物(R_4Sn)、三烷基化合物(R_3SnX)、二烷基化合物(R_2SnX_2)和一烷基化合物(RSnX_3) (其中 R 为烷基, 可以是烷基或芳基等; X 为除 Sn—C 以外与锡结合的无机或有机基团)。

1 船舶防污涂料中有机锡的污染及毒性

海洋中有机锡污染主要是丁基锡和苯基锡的污染。在海上航行的轮船和海上建筑物的防污漆中加入三丁基锡(TBT)和三苯基锡(TPT), 杀死附着在船只上的真菌、藻类和软体动物, 这是海洋环境中有机锡的主要来源。除此之外, 入海的陆地排污河和海边的污水处理设施(特别是造船厂废水的排放)也是沿海有机锡污染的重要来源。有机锡化合物在杀死船体上附着物的同时, 也会对其它非目标生物产生污染。

1997~1984 年间, 有机锡的污染使得法国牡蛎养殖业几乎陷入瘫痪。1982 年法国政府在对有机锡污染状况调查研究的基础上, 率先实行限制有机锡海洋防污涂料的使用。到了 20 世纪 80~90 年代初, 美国、英国、加拿大等国都陆续实行了限制或禁止有机锡涂料的生产和使用。尽管如此, 由于有机锡在海洋环境中的长期残留, 在限制使用近 10 a 后, 海洋中有机锡含量仍无明显下降。我国港口水域有机锡污染也比较严重。天津地区是我国有机锡

收稿日期: 2007-09-25
第一作者简介: 于立红(1978-), 女, 吉林省榆树市人, 硕士, 助教, 从事环境化学方面的研究。Tel: 13936782382; E-mail: ylh-303@163.com。

污染较重的地区。在海河河口及与相邻的渤海湾地区,由于船舶活动和陆地排污河流的影响,均存在较严重的有机锡污染^[2]。

有机锡化合物对海洋的污染,不可避免地对海洋生态系统造成严重的影响,甚至造成不可逆转的破坏。资料显示,浓度在 10^{-9} 级的三丁基锡化合物就可使某些鱼、虾、蟹的幼体产生急性中毒,即使浓度低于 10^{-9} 级时也会使某些生物产生非致命的中毒效应。有机锡对海洋鱼类、甲壳类、软体类动物和海藻类的影响是非常大的^[3]。

1.1 性畸变

有机锡化合物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,从而使幼体数目减少,最终导致种群的衰退或灭绝^[4]。英国、日本和我国台湾的某些港口中已经发现牡蛎百分百雌性化现象^[5]。在英国沿岸也发现由于荔枝螺的性畸变导致种群数量下降的现象。最近的统计显示,受TBT的污染危害,世界上有100多种螺类有性畸变现象发生。螺类的性畸变是TBT等有机锡很典型的毒性效应之一。能导致性畸变的有机锡有TBT、TPT和MPT(一苯基锡),其中TBT和TPT的效应最强。

1.2 干扰钙代谢

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,最终导致牡蛎养殖业陷入瘫痪。在1977~1983年,由于法国阿卡琼海湾的牡蛎贝壳畸形,使当地的经济损失达8.8亿法郎^[6]。三丁锡引起牡蛎壳畸变的现象在美国、加拿大、英国也有发生。

1.3 抑制 Na^+/H^+ 交换

由于TBT能抑制由肾上腺素诱导的 Na^+/H^+ 的交换,这又影响到血液内氧的运输。通常,当鱼类受胁迫时,释放于循环系统中的儿茶酚胺能激活 Na^+/H^+ 交换泵,从而使得红细胞内pH升高,细胞膨大,增强血红蛋白对氧气的亲和力,促进鳃组织对氧的吸收,而TBT抑制 Na^+/H^+ 交换泵,会导致受胁迫尤其是缺氧胁迫下的鱼类处于更加不利的状况。

此外,TPT能破坏藻类叶绿体光合片层的网状结构,使线粒体发生水肿,内脊局部瓦解。由于受食物链的影响,以捕食海洋生物为生的水鸟,也会不同程度地受到有机锡化合物的毒害。

2 PVC 中有机锡的污染及毒性

目前,用作PVC稳定剂的有机锡化合物约为23 000 t,占有机锡总产量的40%^[7]。PVC在高温条件下($180\sim 200\text{ }^{\circ}\text{C}$)或长时间受光照会放出氯化氢,导致变黄发脆。如果在PVC中加入化学稳定

剂,就能防止它的老化,延长使用寿命。目前,PVC中最有效的稳定剂是一烷基锡化合物和二烷基锡化合物。输水系统中PVC管材中的一甲基锡(MMT)、二甲基锡(DMT)、一丁基锡(MBT)和二丁基锡(DBT)^[8],是饮用水中有机锡污染的主要来源。在新安装的PVC管道中的家庭用水和商业用水,均检测到较高浓度的有机锡化合物,其中MMT、DMT、MBT和DBT的最高浓度分别为 290.6 、 49.1 、 43.6 和 $52.5\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ ^[9]。

3 杀虫剂和杀菌剂中有机锡的污染及毒性

自从20世纪50年代Van der kerk首次发现有有机锡的杀虫性能后,有机锡杀虫剂便被广泛应用于工农业的各个方面。目前,用于杀虫剂的有机锡约占总有机锡的30%^[10]。三环己基锡和苯基锡被用于生产农药和杀虫剂^[11],其中三苯基醋酸锡是一种重要的有机锡农药,主要用于防治甜菜褐斑病、马铃薯晚疫病、大豆炭疽病、水稻稻瘟病等;三苯基氯化锡是有机锡农药中不可缺少的原料,可以用来合成杀菌农药毒菌锡和暑瘟锡,还能用作昆虫不育剂。含锡试剂还可以在家庭日常生活中用来杀死家蝇、臭虫和蟑螂等。

农药的浓度在植物体内会随风、降雨和光解等迅速降低。研究表明,大约只有20%~50%的农药可能会残留在果皮中,如果在食用前除去果皮,则果肉中只可能残留 $0.1\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 的有机锡,这对人体健康不会造成很大影响^[12]。资料显示,在食用含 $1\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 三苯基锡乙酸盐的甜菜叶的母牛乳汁中,只发现 $0.004\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 的该种农药。由此可见,即使畜禽食用了受有机锡污染的植物时,它们在经过食物链和烹煮后进入人体,仍然是安全的^[13]。

有机锡农药在农业上的主要污染问题是,喷撒的农药会随着雨水、径流等直接进入江河湖泊中,使水体受到污染。

随着经济的发展,有机锡作为PVC稳定剂、船舶的防污剂和农业上杀虫剂和杀菌剂等应用日趋增多,这些化合物存在着对生物的不良遗传影响的加和性,严重地影响人们的身体健康。如不及早控制,将会给生态环境造成难以修复的长期破坏。

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] Gao J M,Hu J Y,Wan Y,et al. Butyltin compounds distribution in the coastal waters of Bohai Bay in China [J]. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, 2004(5):72-76.
[3] 李红莉,高虹,徐晓琳,等.有机锡化合物在中国环境行为的研究状况[J].环境科学动态,2003(2):15-17.

小麦秸秆浓氢氟酸水解的研究

陈建华, 王联结, 马英辉

(陕西科技大学生命科学与工程学院, 西安 710021)

摘要: 初步探讨了利用浓氢氟酸对小麦秸秆水解的影响因素。氢氟酸浓度、水解温度、水解时间、秸秆粉粒度等对还原糖得率及原料水解率都有一定影响。在浓氢氟酸浓度为 30%, 水解温度 70℃, 水解时间 2 h, 秸秆粉粒度 40~60 目, 固形物含量 5% 的水解条件下, 还原糖得率为 27.84%, 原料水解率为 57.37%。

关键词: 小麦秸秆; 水解; 氢氟酸

中图分类号: S216.2 文献标识码: A 文章编号: 1002-2767(2008)02-0093-03

Study of Wheat Straw Hydrolyzed by Concentrated Hydrofluoric Acid

CHEN Jian-hua, WANG Lian-jie, MA Ying-hui

(Department of Life Science and Engineering, Shan'anxi University of Science and Technology, Xi'an 712081)

Abstract: The influential factors of hydrolyzing the wheat straw by hydrofluoric acid were studied including the concentration of hydrofluoric acid, hydrolyzing temperature, hydrolyzing time, the granularity of the wheat straw. The reducing sugar yield reached 27.84%, at the following conditions: concentration(HF)= 30%, the hydrolyzing temperature 70℃, hydrolyzing time 2 h, the granularity 40~60 mesh and the solid content on more than 5%.

Key words: wheat straw; hydrolyze; dilute sulfuric acid

作为世界经济支柱的石油资源预计在数十年后将会枯竭, 因此, 石油替代品的开发研究迫在眉睫。目前有很多国家在研究以木质生物资源为原料用生物转化法制备燃料乙醇, 以替代或部分替代储量有限的石油^[1]。

在以木质纤维素为原料生产乙醇的研究开发领域中, 木质纤维素的稀酸水解被认为是最容易实现商业化的生产工艺, 国内外在该领域进行了大量和深入的研究。但到目前为止, 国内外在用稀酸水解木质纤维素生产燃料乙醇方面还存在着一些问题未能解决, 主要集中在两个方面, 一是木质纤维素水解过程中伴随着糖的进一步降解^[2], 产生甲酸、乙酸、糠醛类物质对发酵有抑制作用。二是高温高压下的稀酸水解对设备要求苛刻, 并伴有较为严重的环境

收稿日期: 2007-11-20
第一作者简介: 陈建华(1979-) 男, 湖南人, 硕士, 主要从事生物质能源的研究。E-mail: 05chenjianhua@sust.edu.cn.

[4] 施华宏, 黄长江. 有机锡污染与海产腹足类畸变[J]. 生态学报, 2001, 21(10): 1711-1717.

[5] 石孝洪, 魏世强, 李军. 有机锡化合物的环境化学行为及效应[J]. 重庆大学学报, 2003, 26(7): 104-107.

[6] Alzieu C. Environmental problems caused by TBT in France: Assessment, Regulations, Prospects [J]. Mar. Environ, 1991, 32: 7-17.

[7] 江桂斌. 国内外有机锡污染研究现状[J]. 卫生研究, 2002, 30(1): 1-3.

[8] 高俊敏, 胡建英, 金晓辉, 等. 水环境中的有机锡污染调查[J]. 中国给水排水, 2004, 20(7): 25-27.

[9] Sadiki A I, Williams D T. A study in organotin levels in Canadian drinking water distributed through PVC pipes[J]. Chemosphere, 1990, 38 (7): 1541-1548.

[10] 张霞, 刘文杰, 刘雪锦. 锡的毒性及测定[J]. 卫生研究, 2002, 31(4): 322-324.

[11] 梁淑轩, 孙汉文. 有机锡的环境污染及监测方法研究进展[J]. 环境与健康杂志, 2004, 21(6): 425-427.

[12] Blunden S J, Evans C J. in Hutzinger O. Anthropogenic Compounds. The Handbook of Environmental Chemistry [M]. Germany, Berlin: Part E, Spinger-Verlag, 1990.

[13] 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): 14-16, 30.