

饮用水的有机锡问题及对策

崔福义

(哈尔滨工业大学市政与环境工程学院, 哈尔滨 150090)

任 刚

(暨南大学环境工程系, 广州 510632)

摘 要 有机锡类化合物对环境生态和人类有很强内分泌毒性。其主要来源包括有机锡产品的生产和消耗、生物和化学甲基化效应。当前饮用水日益受到有机锡污染的严重威胁, 主要原因有水源水的有机锡污染、PVC 管材稳定剂的渗出和管网生物甲基化作用。通过分析提出解决饮用水有机锡问题应从 3 方面考虑, 一是采用紫外光解或化学氧化处理受污染水源水, 破坏水中有机锡化合物并消除其毒性; 二是加强 PVC 管材质量要求, 尽量采用低毒管材; 三是定期更换给水管段以减少管网中生物甲基化导致的二次污染。

关键词 饮用水 有机锡 毒性 紫外光解 化学氧化

中图分类号 TU991 文献标识码 A 文章编号 1673-9108(2007)01-0001-06

Organotin problem in potable water and its countermeasures

Cui Fuyi¹ Ren Gang²

(1. School of Municipal and Environmental Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090;

2. Department of Environmental Engineering, Jinan University, Guangzhou 510632)

Abstract Organotins are harmful to environmental zoology and human because of the endocrine toxicity. The production and consumption of organotins, biological and chemical methylation are the main sources in water. There are severe threatens of being polluted by organotins in face of potable water, and the source water pollution, the bleeding of PVC stabilizer agents and biological methylation in the pipe network system are leading reasons. The solvent of organotins problem in potable water is consisted by three aspects: First, UV or chemical oxidation could decompose organotins and eliminate their toxicity when treating micro-polluted water. Second, the strict quality standard of PVC pipe must be guaranteed. Periodically replacement of pipes could efficiently reduce the secondary pollution caused by biological methylation.

Key words potable water; organotins; toxicity; UV decomposing; chemical oxidation

有机锡是一类重要金属有机化合物的总称, 可用 $R_n SnX_{4-n}$ 表示, 其中 R 代表烷基或芳香基, X 代表阴离子基团, 如卤素阴离子、羧酸基和羟基等。三有机锡化合物, 特别是三丁基锡 (TBT) 和三苯基锡 (TPT) 已广泛应用于工农业生产杀菌、杀虫和杀螨, 木材、皮革和纺织品的防腐以及作为船体涂层添加剂, 以防止粘附生物的增长。此外, 一丁基锡 (MBT)、二丁基锡 (DBT)、三丁基锡等还大量用于化工产品合成的光热稳定剂和催化剂。

1 有机锡的毒性

随着有机锡的广泛应用, 对环境的危害性也日益凸显。大量研究表明, 环境中极低含量的有机锡即能对生物产生毒性影响。存在于水环境中毒性较高的 TBT 和 TPT 对敏感物种, 如牡蛎、贻贝和部分甲壳类动物等急性致死浓度为 $0.64 \sim 16 \mu\text{g/L}$ (以

Sn) 计, $0.3 \mu\text{g/L}$ 时可对绝大多数水生生物产生明显的内分泌毒性, 例如导致腹足类水生动物雌性个体产生明显雄性特征, 严重时可导致雌性个体生殖失败和种群衰退^[1-3]。TBT 还可引起人和哺乳动物大脑神经元的选择性或不可逆损伤, DBT 则对淋巴系统产生强烈毒性, 并明显抑制细胞的免疫作用^[4]。 $1 \sim 10 \mu\text{g/L}$ 的 TPT 或 TBT 会抑制妇女卵巢细胞的芳化酶活性和产生雌二醇的能力, 并增大新生儿畸形的风险; $2 \sim 20 \mu\text{g/L}$ 时将促进与雄性激素有关的基因表达和前列腺癌细胞增殖^[5]。此外, 有

基金项目: 国家“863”高技术研究发展计划资助项目 (2003AA601120); 黑龙江省重点科技攻关项目 (GB02C202-01)

收稿日期: 2005-08-29; 修订日期: 2006-10-13

作者简介: 崔福义 (1958~), 男, 教授, 博士生导师, 主要从事给水处理及污水资源化研究工作。E-mail: cuifuyi@hit.edu.cn

机锡水生生物富集作用明显,鱼类、牡蛎和贝类对 TBT 的富集系数分别为 100、50 000 和 5000 ~ 6000^[6]。关于有机锡毒理学机理的认识目前仍未统一,多数研究认为,二有机锡化合物 (R_2SnX_2) 和三有机锡化合物 (R_3SnX) 毒性作用的主要机理是扰乱细胞内线粒体的功能,可能由以下几种方式引起:一是与线粒体膜作用,造成膜的肿胀和通透性增加;二是通过卤化物,特别是氯化物、氢氧化物离子交换的传输作用穿透脂质膜,并以离子线体形式扰乱线粒体的功能;三是阻碍哺乳动物线粒体的氧化磷酸化作用^[7~9]。一有机锡化合物 (R_3SnX_3) 和四有机锡 (R_4Sn) 的毒性有明显后发效应,动物体内体外,特别是肝脏中的研究表明这与它们在生物体内向 R_3SnX 的转化有关^[10]。需要指出的是,至今绝大部分研究是针对有机锡的内分泌毒性,未见有机锡致癌性实验呈阳性结果的报道。

2 地表水中有机锡来源与迁移

多数研究认为,人类的生产和消耗活动是地表水中有机锡的主要来源。据统计,1999 年全世界有机锡相关产品产量为 69 000 t,其中 60% 左右用作 PVC 稳定剂,2% ~ 10% 为防污涂料。20 世纪 90 年代美国平均年消耗有机锡量达 11 000 t,加拿大年销售量也超过 1000 t。

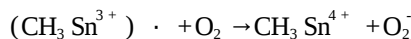
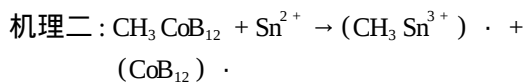
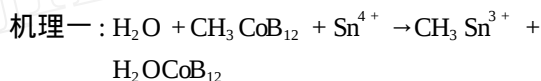
有机锡与总锡量相比,在水中及生物体内分别可达 80% 和 90% 以上。对于整个水环境来说,甲基锡的生产、应用仍非常有限,人为引入难以解释它们在水环境中的广泛分布与含量水平。徐晓白等^[11]通过模型实验发现天然水体中富里酸 (FA) 对 SnX_4 具有明显甲基化作用,产物主要有甲基锡 (MMT),二甲基锡 (DMT), TBT 等,另一种重要天然有机物腐殖酸 (HA) 对 $SnCl_4$ 和 $SnCl_2$ 的甲基化效应相对较弱。研究提出 FA 甲基化效应与时间的关系可用 Logistic 型函数拟合:

$$C_{MMT} = \frac{1}{0.0918 + 4.067e^{-t}} \cdot C_{FA} \cdot C_{SnCl_4} \quad (1)$$

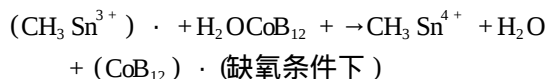
$$C_{TBT} = \frac{1}{0.0413 + 4.329e^{-t}} \cdot C_{FA} \cdot C_{SnCl_4} \quad (2)$$

式中 C_{FA} 或 C_{SnCl_4} 以 mg/L 计, C_{MMT} 或 C_{TBT} 浓度以 10^{-4} mg/L 计, t 以天计^[11]。此外,环境中生物甲基化过程也可以形成有机锡化合物,Brickman 在研究中发现某些假单胞菌 (*Pseudomonas*) 和淡水藻类的活动能形成各种 MMT 化合物,当水体存在 Fe^{3+} 等

氧化剂或自由基时生物甲基化效应将大大增强。Magurie^[12]发现水和底质环境中多数甲基供体是由生物合成的,其中主要的有蛋氨酸合成酶、醋酸合成酶和甲烷合成酶等,并验证了金属离子介入了活性细胞内的代谢过程,认为生物甲基化是在活体细胞内完成的。但也有少数研究认为,应该把生物甲基化反应看作是由酶催化的、发生在细胞体之外的金属离子与生物产生的甲基化试剂间偶然发生的非生物反应^[13]。此外,水中的其他有机金属化合物,如铁、铝、砷、汞和钴等甲基化合物时,可与 Sn^{2+} 、 Sn^{4+} 发生氧化/甲基转移作用。对于金属离子的化学甲基化作用,目前多数研究认为,主要反应机理有 2 种,一是处于激发态的甲基自由基或正碳离子进攻 Sn^{4+} 上的孤电子对;二是由于甲基比金属离子更能吸引电子,受吸引电子偏离金属轨道而使低价金属离子发生氧化反应。以甲基钴与 Sn^{4+} 和 Sn^{2+} 的相互作用为例^[14]:



(有氧条件下)



这类反应对环境条件要求低,加上铁铝等有机金属化合物在各种水体中普遍存在,为无机锡向有机锡转化提供了有利条件,造成有机锡浓度的升高。

水体有机锡的降解是在生物、化学作用或紫外线照射条件下, $Sn-C$ 键发生断裂,锡原子上有机基团不断除去的过程,即 $R_4Sn \rightarrow R_3SnX \rightarrow R_2SnX_2 \rightarrow RSnX_3 \rightarrow SnX_4$ 。自然条件下水中 TBT 半衰期一般为一至数周,但沉积物中的 TBT 半衰期则长达半年至 2 年之久。有机锡在河流湖泊水体的引入、迁移和降解途径可用图 1 表示。

3 饮用水中有机锡问题

鉴于有机锡化合物的强内分泌毒性,很多国家和国际组织制定了安全性标准。国际海事组织规定关于 TBT 的人体每日可容忍吸收量 (TDI) 为 $1.6 \mu\text{g/kg bw} \cdot \text{d}$, WHO 和日本卫生福利部分别规定人体每天的 TBT 摄入量不得超过 1.3 和 $0.6 \mu\text{g/kg bw} \cdot \text{d}$, 联合国粮农组织和世界卫生组织规定 TPT 的

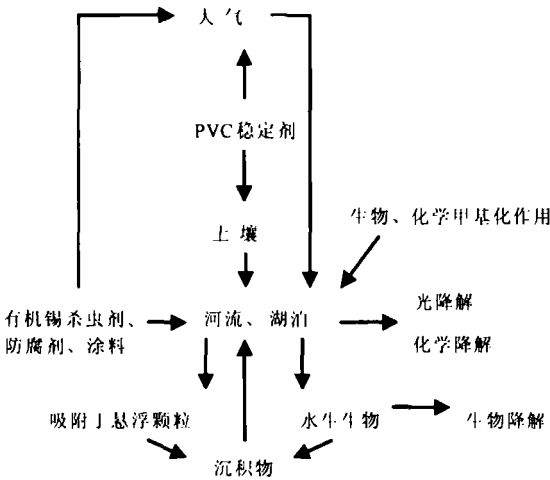


图 1 天然水体甲基锡的来源和迁移
Fig. 1 Sources and transference of organotin in natural water

TDI为 $0.5\text{ }\mu\text{g/kg bw}\cdot\text{d}$ ^[15,16]。Kawaia等^[17]采用QSAR模型对MBT和DBT的毒性进行估算认为,两者TDI应以 $10.84\text{ }\mu\text{g/kg bw}\cdot\text{d}$ 和 $3.5\text{ }\mu\text{g/kg bw}\cdot\text{d}$ 为宜。Cooney通过IBT对免疫系统功能发生的影响,考虑100的安全因素,推出人体对IBT的TDI为 $0.25\text{ }\mu\text{g/kg bw}\cdot\text{d}$,该值已被学术界普遍接受^[18]。参照WHO关于饮用水质量标准的说明(1997),成人体重以60 kg计,人均饮用水摄入量以2.5 L/d计,考虑附加不定因素20,可得出饮用水IBT的建议上限浓度为 $0.3\text{ }\mu\text{g/L}$ 。

3.1 水源中的有机锡

水源污染是饮用水中残留有机锡的主要途径之一。从表1可以看出,目前地表水体受有机锡污染已相当普遍,部分水域已接近或超过 $0.3\text{ }\mu\text{g/L}$ 的建议浓度,饮用水安全性将受到一定威胁。随有机锡产量和消耗量的增加,大量PVC管的报废和稳定剂的释放,水体中含量将进一步上升。

3.2 PVC管材

饮用水中有机锡污染的另一重要来源是输水系统中广泛采用的PVC管材。PVC管材中通常含有大量(5~20 g/kg)有机锡稳定剂,如MMT、DMT、一丁基锡(MBT)和二丁基锡(DBT)等。在一定条件下,有机锡会从管材中析出到饮用水中而造成有机锡污染。Sadiki等^[22]对加拿大饮用水输送过程中有机锡的污染状况进行了调查,发现饮用水中存在MMT、DMT、MBT和DBT,而这些物质在原水中均未检测到,饮用水检测到的MBT最高浓度为23 ng/L,

表 1 部分内陆水域有机锡含量^[19~21]

Table 1 Concentrations of organotins in inland waters		含量 (ng Sn/L)		
地点	时间	MBT	DBT	IBT
西班牙圣佩德罗河	1995	6.9~14.4	5.5~14.3	9.3~16.3
西班牙 Guadalete河	1995	9.8~25	5.7~39.5	9.9~66
印度恒河平原河流	1998	2~70	2~110	3~20
瑞士莱芒湖	2001	186	295	127
荷兰 Westeinder湖系	2000	6~100	6~96	6~220
德国汉堡水域	2001	430	610	520
加拿大多伦多水域	2000	78.8	35	239
长江江阴段	1999	129~135	-	9~11
长江三峡巫山段	1999	81.0~90.4	0.9~2.1	0.78~0.82
河北白洋淀	1999	173~233	0.9~1.1	5.6~6.4
无锡太湖	1999	0.03~0.17	-	-
北京圆明园长春宫	1999	58.2~70.4	-	-
西湖岳王庙段	1999	75.8~89.8	-	-
上海黄浦江复兴东路	1999	48~51	8.1~8.9	416~434.3
云南滇池	1999	303~321.5	92.2~98.6	35.2~40.0

DBT为3.1 ng/L。在新安装的PVC管道中,有机锡化合物污染情况更为严重,MMT、DMT、MBT和DBT的最高浓度分别为290.6、49.1、43.6和52.5 ng/L。由于生产PE时只用微量有机锡作催化剂,因此以PE管材作输水管道时,出水中没有检测到有机锡。水样中有机锡浓度与PVC管道的安装时间、管材和管径没有明显的相关关系,水流速度、水的物理化学性质等可能影响管道水中的有机锡浓度。

相当部分PVC还采用了有机铅稳定剂,根据王连生等^[23]的研究结论,有机铅一定条件下可与水中无机锡发生甲基转移作用,使得本来低毒的无机锡转化为有机锡,这也在一定程度上造成了饮用水中有机锡的升高。我国现有PVC管投入使用时间均较短,而大部分PVC管材使用年限为20年左右,目前还不能确定较长使用时,特别是PVC老化时释放有机锡的情况。据中国塑料加工工业协会估计,2005年在我国新建和改扩建工程中,建筑排水管道将有70%采用塑料管,建筑给水、热水供应和供暖管道60%采用塑料管,城市供水管50%采用塑料管,村镇供水管道70%采用塑料管,因此优先选用PE、PP等低毒管材,严格控制给水管材质量对于防止PVC引起的有机锡污染具有重要意义。

3.3 给水管网生物甲基化作用

城市给水管网存在大量的附着生长微生物膜,主要成分是微生物、微生物分泌物以及被吸附的部

分有机物的复合体,其中贫营养型假单胞菌属微生物占有重要比例。在各种合成酶的作用下水中无机锡可以发生生物甲基化反应。Stanly等^[24]对英国伦敦市政供水管道的调查发现,从出厂到用户管网,锡的存在状态发生明显变化,65%的数据显示有机锡占总锡比重升高,35%的数据则显示相反的结果,并推测在给水管网中同时存在生物甲基化和生物降解2种效应。前者占优势时有机锡含量将上升,后者占优势时含量降低。调查还发现有机锡的变化与管道服务时间关系不大,但与水质的季节性变化,特别是可生物降解有机碳(AOC)和总锡浓度有一定关系。高俊敏等^[25]对天津某水厂的调查显示,2004年5月份管网水中TBT和MPT浓度分别为29.4 ng Sn/L和168.7 ng Sn/L,明显高于原水的11.4 ng Sn/L和44.0 ng Sn/L。由于该市管网采用铸铁管道,因此管网的生物污染是导致有机锡上升的直接原因。

4 饮用水有机锡的去除

4.1 常规混凝沉淀工艺对有机锡的去除情况

北方某城市自来水厂采用混凝沉淀过滤加氯消毒的常规处理工艺,此工艺可有效去除MBT和DBT,去除率在86%~99%;但对TBT和TPT去除效果较差^[25,26]。作者以春夏季珠江水为处理对象,人工投配MMT和TBT考察了常规工艺对其去除情况。结果表明,同种混凝剂一定投量下MMT去除率高于TBT,不同混凝剂的去除效果差异较大,铁盐优于铝盐。这表明优化强化常规给水工艺可以起到一定的去除效果。

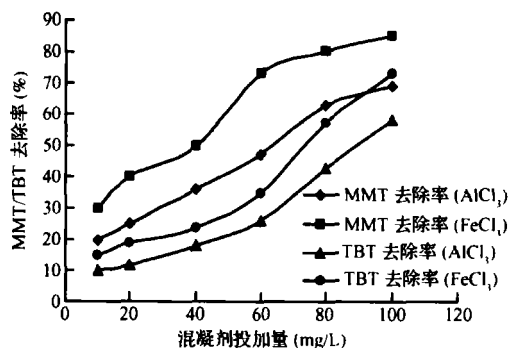


图2 常规工艺对珠江水有机锡去除效果

Fig. 2 Removal efficiency of organotin in Zhujiang River by traditional treatment process

有机锡类化合物均为低分子微溶或难溶性有机物,随烷基取代基数目的增多,分子极性逐渐降低。MBT和DBT等由于极性较强,荷电不均匀,较容易在混凝工艺中被絮凝体吸附,并通过沉淀过滤得到去除;TBT等弱极性有机锡受静电引力和范氏力影响较小,不易与絮凝体结合,常规水处理工艺难以达到理想处理效果。因此,有必要在现有工艺基础上采取改进措施,强化去除效率以保证饮用水安全性。

4.2 饮用水中有机锡的强化去除

饮用水中有机锡有多个来源,除PVC管材污染外,还有原水污染和管道生物甲基化2个重要原因,因此有必要对各污染环节进行分析,并提出可行的解决办法。

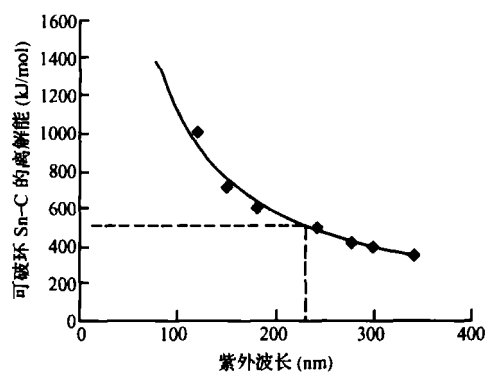


图3 紫外线波长与可破坏Sn—C的键离解能的关系

Fig. 3 Relation between UV wavelength and destructible dissociation energy of Sn—C

4.2.1 原水有机锡的去除

水中污染物的去除主要有2种方式,即非破坏性和破坏性去除。前者是通过沉淀、吸附等工艺将污染物从水中转移到沉淀物或吸附剂,达到净化水质的效果;后者是直接将污染物分子破坏以降低其含量。由于有机锡类化合物对生态系统具有很高的危害性,为了避免对环境的二次污染,去除工艺应优先从破坏其分子结构和无机化角度考虑。目前该领域主要研究集中在紫外光解和氧化降解方面。

有机锡类化合物分子中Sn—C键的键离解能平均值为510 kJ/mol。Weilily等^[27]的研究指出,紫外光的辐射能量被有机锡直接吸收,可导致d-d电子跃迁并产生有机自由基,引起Sn—C的离解和有机锡的分解。波长200~220 nm的紫外照射可使键能低于550 kJ/mol的金属碳键断裂,水中甲基锡氯化物可连续降解到无机锡。Turk等^[28]则指出,除直接光解外,紫外光在水中产生的HO·自由基可与

有机锡发生快速均相氧化反应, 主要反应机理为甲基氢的失去和有机自由基的产生, 例如: $(\text{CH}_3)_4\text{Sn} + \text{HO} \cdot \rightarrow (\text{CH}_3)_3\text{SnCH}_2 \cdot + \text{H}_2\text{O}$, 并认为自由基的氧化反应速率远高于直接光解反应速率^[27]。

有机锡氧化还原电位较低, 可被氧化剂所氧化。Liuwes等^[29]认为氧与有机锡的氧化反应机理可用下式表示: $\text{R}_n\text{Sn} + \text{O}_2 \rightarrow \text{R}_n\text{M}^+\text{O}_2^- \rightarrow \text{R} \cdot + \text{R}_{n-1}\text{SnO}_2^-$ 。在整个反应过程中, 有机锡向氧化剂提供电子并产生有机自由基, 中间体 $\text{R}_n\text{M}^+\text{O}_2^-$ 还可以通过生成过氧化物、发生烷基配位体偶联等方式衰变成无机锡。水处理工艺中常用的 KMnO_4 、 O_3 、 ClO_2 等强氧化剂氧化电位均高于 O_2 , 因此可以更有效地氧化有机锡。目前紫外光解和化学氧化降解有机锡的研究仍停留在化学试剂反应层面, 而实际原水中有机锡与其他有机物和无机物相比含量很少, 影响因素非常复杂, 难以用单一模式进行定量描述。如何从水处理角度对紫外和氧化去除有机锡进行评价、应用将是该领域今后的重要研究方向。

4.2.2 给水管网生物甲基化的控制

管网中生物甲基化效应发生在管壁生物膜上, 由于给水管网中生物膜是普遍存在的, 因而不可能完全杜绝。鲁巍等^[30, 31]考察了澳门等地给水管壁生物膜的生长发育及其影响因素, 认为给水管壁生物膜的发育成熟时间大于 6 个月, 定期更新管段可以有效阻止生物膜的发育, 从而在一定程度上缓解管网中生物甲基化导致二次污染问题。此外, 在控制 THMS 等副产物生成的基础上, 增大 Cl_2 投加量以抑制管网中生物膜的活性, 减少生物甲基化作用, 这也是将来需要考虑采用的手段之一。

5 结 论

有机锡类化合物对环境生态和人类有很强内分泌毒性, 而有机锡产品的广泛使用和生物、化学甲基化作用是自然水体有机锡的主要来源。目前尚未有饮用水中有机锡类化合物的限制标准, 通过分析人体对 TBT 的 TD 和 WHO 关于饮用水质量标准的说明, 可以得出饮用水 TBT 的建议上限浓度为 $0.3 \mu\text{g/L}$ 。

导致饮用水中有机锡问题主要原因有水源水污染、PVC 管材稳定剂的渗出和管网生物甲基化作用。紫外光解、化学氧化是去除原水有机锡的有效手段; 优先选用 PE、PP 等低毒管材, 严格控制给水管材质量对于防止 PVC 引起的有机锡污染具有重

要意义。管网中生物膜的普遍存在使得控制管网生物甲基化作用难度较大, 定期更新管段可以有效阻止生物膜的发育, 从而在一定程度上缓解管网中生物甲基化导致二次污染问题。

参 考 文 献

- [1] U. S. EPA. Endocrine disruptor screening and testing advisory committee (EDSTAC) final report (2001). Washington, DC: U. S. Environmental Protection Agency
- [2] Carlsen E., Givervman A., Keiding N., et al. Evidence for decreasing quality of semen during past 50 years. *Br Med*, **1999**, 305: 609 ~ 613
- [3] Hoch M. Organotin compounds in the environment: An overview. *Applied Geochemistry*, **2001**, 16: 719 ~ 743
- [4] Craig P. J., Rapsonmankis S. Reaction of methylcobalamin with tin and lead compounds. *Inorg Chim. Acta*, **1995**, 107: 39 ~ 43
- [5] Fenton K. Organotin compounds in fresh water and municipal wastewater: Contamination, fate, in treatment process and ecotoxicological consequences. *The Science of Total Environment*, **1999**, 185: 151 ~ 159
- [6] Stab J. A., Trass T. P., Stoomberg. Determination of organotin compounds in the food web of a shallow freshwater lake in the Netherlands. *Archives of Environmental Contamination and Toxicity*, **2003**, 31 (3): 319 ~ 328
- [7] Harino H., Fucushina M., Yamamoto Y., et al. Contamination of butyltin and phenyltin compounds in marine environment of Otsuchi Bay. *Environmental Pollution*, **1998**, 101: 209 ~ 214
- [8] Laughlin R. B. Bioaccumulation of TBT by aquatic organisms. *Organotin-environment fate and effects*. London: Chapman Hall, **2002**. 331 ~ 357
- [9] Sadiki A. I., Williams D. T. Estime nationale canadienne sur la contamination de l'eau potable par les composés organostanniques lors de la distribution. *Proceeding of the 12th Joumees Information Eaux*, Poitiers, France, Volume 1, **1996**, September 18 ~ 20
- [10] Sadiki A. I., Williams D. T. Pilot study on the contamination of drinking water by organotin compounds. *Chemosphere*, **1998**, 32: 2389 ~ 2398
- [11] 徐晓白, 戴树桂. 典型化学污染物在环境中的变化及生态效应. 北京: 科学出版社. 99 ~ 132
- [12] Magurie R. J. Aquatic environmental aspects of nonpesticidal organotin compounds. *Water Poll. Research of Canada*, **2002**, 34 (6): 391 ~ 399
- [13] Micheel P., Averty B. Contamination of French coastal waters by organotin compounds. 1997 update. *Marine Pol-*

- lution Bulletin, **1999**, 38 (4): 268 ~ 275
- [14] Alzieu C , Thibaud Y , Heral M , et al Evaluation des risques lies a l'emploi des peintures antisalissures dans les zones conchylicoles Rev Trav Inst Peches Marit, **2003**, 44: 305 ~ 348
- [15] Bramen P. S and Tompkins Separation and determination of nanogram amounts of inorganic tin and methyltin compounds in the environment Anal Chem , **2000**, 63: 12 ~ 19
- [16] Sakati, D. T Teddy Separation of organotin and organolead compounds in drinking water by GC-MS IPADE Chemical of Environ Report **2000**, 31 (4): 154 ~ 161
- [17] Kawaia S , Kurokawa Y , Harinob H , et al Degradation of tributyltin by a bacterial strain isolated from polluted riverwater Environmental Pollution, **1998**, 102: 259 ~ 263
- [18] Cooney J. J. Microbial transformation of tin and tin compounds Journal of Industrial Microbiology, **1998**, 3: 195 ~ 204
- [19] Harino H , Fukushima M , Kurokawa Y , et al Susceptibility of bacterial populations to organotin compounds and microbial degradation of organotin compounds in environmental water Environmental Pollution, **1998**, 32 (3): 157 ~ 162
- [20] Hattori Y , Kobayashi A , Nonaka K , et al Degradation of tributyl tin and dibutyl tin compounds in environmental waters Water Science and Technology, **1998**, 20 (6): 71 ~ 76
- [21] Dowson P. H , Bubb J. M , Williams T. P , et al Degradation of tributyltin in sediment in freshwater and estuarine marina sediment Water Science and Technology, **1993**, 28: 133 ~ 137
- [22] Abdel Sadiki and David Williams A study on organotin levels in Canadian drinking water distributed through PVC pipes Chemosphere, **1999**, 38 (7): 1541 ~ 1548
- [23] 王连生,等. 有机污染化学进展 (上). 南京:南京大学出版社, **1991**, 87 ~ 122
- [24] Stanly R. J , Tkacz R. J. Degredation of the tributyltin species in water pipe of London Journal of Agriculture and Food Chemistry, **1999**, 46: 947 ~ 953
- [25] 高俊敏,胡建英,金晓辉. 水环境中的有机锡污染调查. 中国给水排水, **2004**, 20 (7): 25 ~ 27
- [26] 江桂斌,刘稷燕,周群芳,等. 我国部分内陆水域有机锡污染现状初探. 环境科学学报, **2000**, 20 (5): 636 ~ 638
- [27] Weilily S. T , Biblis Organotins in freshwater harbors and rivers-temporal distribution, annual trends and fate Environmental Toxicity and Chemistry, **1999**, 14 (7): 1123 ~ 1133
- [28] Turk B. and Tompkins Organotin compounds in the environment An overview and prospection Applied Geochemistry, **2001**, 16: 719 ~ 743
- [29] Liuwes Chalis, Suginae A , Nakamoto Oxidation and reversion of organotin in surface water Environmental Chemical Tissue, **2002**, 34 (4): 154 ~ 164
- [30] 鲁巍,唐峰,张晓健,等. 研究供水管壁生物膜的模拟系统. 中国给水排水, **2005**, 21 (1): 22 ~ 24
- [31] 鲁巍,姜登岭,张晓健. 配水管网中 AOC与细菌再生长的关系. 中国给水排水. **2004**, 20 (5): 5 ~ 8