

述评与讨论

# 水环境中的有机锡污染调查

高俊敏<sup>1,2</sup>, 胡建英<sup>1</sup>, 金晓辉<sup>1</sup>, 安立会<sup>1</sup>, 郑泽根<sup>2</sup>

(1. 北京大学 环境学院, 北京 100871; 2. 重庆大学 城市建设与环境学院, 重庆 400045)

**摘要:** 概述了国内外饮用水、污水、地表水和海水中有机锡污染状况, 以及有机锡在水处理工艺中的去除效果, 指出有机锡污染的预防与控制应受到关注。

**关键词:** 有机锡污染; 水环境; 饮用水

**中图分类号:** X505 **文献标识码:** B **文章编号:** 1000 - 4602(2004)07 - 0025 - 03

## Investigation on Organotin Pollution in Water Environment

GAO Jun-min<sup>1,2</sup>, HU Jian-ying<sup>1</sup>, JIN Xiao-hui<sup>1</sup>, AN Li-hui<sup>1</sup>, ZHENG Ze-gen<sup>2</sup>

(1. College of Environmental Sciences, Peking University, Beijing 100871, China; 2. School of Urban Construction and Environmental Engineering, Chongqing University, Chongqing 400045, China)

**Abstract:** Summarization was made on organotin pollution in drinking water, wastewater, surface water, and seawater at home and abroad, as well as removal effect of organotin in the water treatment process; and the importance of prevention and control of organotin pollution was also pointed out.

**Key words:** organotin pollution; water environment; drinking water

有机锡化合物的通式为  $R_nSnX_{4-n}$  ( $R$  代表烷基或芳香基,  $1 \leq n \leq 4$ ,  $X$  代表阴离子基团, 如卤素离子、氢氧根离子等), 有机锡化合物广泛用作聚氯乙烯(PVC)稳定剂、防污涂料、杀虫剂、杀菌剂以及合成聚氨酯和硅酮等的稳定剂。

水环境中有机锡污染是将含有三丁基锡(TBT)和三苯基锡(TPhT)的防污油漆用于船只而引起的。TBT和TPhT均为美国EPA 1998年公布的67种内分泌干扰物质之一。TBT对大多数敏感水生生物(如藻类、浮游动物、软体动物和幼鱼等)具有慢性和急性毒性作用, 短期暴露的致死浓度为  $0.04 \sim 16 \mu\text{g/L}$ 。作为一种内分泌干扰物质, 水体中TBT浓度达  $1 \text{ ng/L}$  时就可引起雌性荔枝螺产生雄性特征, 即性畸

变(imposex), 从而使该种群中雌性个体比例下降, 幼体数目减少, 最终导致种群衰退。WHO和日本卫生部分别规定人体每天的摄入量不得超过  $1.3$  和  $0.6 \mu\text{gTBT/kg}$  体重。

### 1 水环境中的有机锡污染

#### 1.1 饮用水

饮用水中有机锡污染的来源之一是输水系统中PVC管材。PVC管材中通常含有有机锡稳定剂, 如一甲基锡(MMT)、二甲基锡(DMT)、一丁基锡(MBT)、二丁基锡(DBT)等, 而有机锡会从PVC管材中沥出。Sadiki等对加拿大饮用水中有机锡污染状况进行了调查, 发现饮用水中存在MMT、DMT、MBT和DBT, 而这些物质在源水中均未检测到, 出水中检

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(49925103和40024101); 国家高技术研究发展计划(863)项目(2002AA601140-6)

测到的 MBT 最高浓度为 23 ngSn/L、DBT 为 3.1 ngSn/L。在新安装的 PVC 管道中,家庭用水和商业用水均检测到了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 ngSn/L<sup>[1]</sup>。在用 PE 管材作输水管道时,出水中没有检测到有机锡,这是因为生产 PE 时只用有机锡作催化剂,其用量较小。水样中有有机锡浓度与 PVC 管道的安装时间、管材和管径没有明显的相关关系,但水流速度、水的物理化学性质等可能影响管道水中的有机锡浓度<sup>[1]</sup>。

此外,水源污染是饮用水中残留有机锡的另一主要途径。笔者对天津某自来水厂进行了连续 4 个月的监测,结果表明,有机锡污染存在明显的季节性变化。2003 年 5 月底在水源水中检测到 MBT、DBT、TBT 和 MPhT 四种物质,浓度分别为 111.4、78.8、11.4 和 53.2 ngSn/L,而管网水中只检测到 TBT 和 MPhT,浓度分别为 29.4 和 168.7 ngSn/L,均高于水源水中的浓度,这可能是由于管网的二次污染造成的。7 月初水源水中只检测到 MBT 和 DBT,浓度分别为 22.4 和 129.5 ngSn/L,经沉淀池以后浓度分别降低为 12.7 和 27.3 ngSn/L,而在管网水中两种物质均未检测到。8 月底只在水源水中检测到 101.3 ngSn/L 的 MBT,经沉淀池以后 MBT 和其他物质都没有检测到。9 月底水源水中仅检测出 26.8 ngSn/L 的 MBT,其他和 8 月份的结果相似。这一结果表明,从 5 月—9 月该自来水厂中有机锡污染是逐渐减轻的,这可能与有机锡使用的季节性变化有关。

## 1.2 污水

从有机锡的生产数量和使用模式来看,有较大一部分有机锡进入了城市污水中。Fent 等曾对瑞士苏黎世污水处理厂有机锡污染状况进行了研究(见表 1),污水中的丁基锡化合物主要积聚在悬浮物上,MBT、DBT 和 TBT 集聚在悬浮物上的比例分别占总量的 61%~93%、87%~97%、83%~92%,有 73% 的丁基锡化合物在初沉池中通过沉降作用进入污泥中。在污泥厌氧消化处理中有机锡的降解量很少,因此消化污泥中含有相当量的有机锡,MBT、DBT 和 TBT 的浓度范围分别为 0.10~0.97、0.41~1.24 和 0.28~1.51  $\mu\text{g/g}$  干重,消化上清液中 MBT、DBT 和 TBT 的平均浓度分别为 84、185 和 50 ng/L。除丁基锡污染外,Fent 在一些污水处理厂的污泥样品中还分别检测到(0.11  $\pm$  0.11)、(0.14  $\pm$  0.17)和(0.54

$\pm$ 0.37)  $\mu\text{g/g}$  的 MPhT、DPhT 和 TPhT。Montigny 等对法国一城市污水处理厂的调查表明,其进水、出水和污泥中均含有丁基锡、苯基锡和辛基锡,其浓度大小顺序为丁基锡 > 辛基锡 > 苯基锡,污泥中 MBT、DBT 和 TBT 的浓度分别为(239  $\pm$  2)、(81  $\pm$  8)和(54  $\pm$  5) ngSn/g<sup>[2]</sup>。此外,日本东京湾沿岸污水处理厂的污水中 MBT、DBT 和 TBT 的浓度分别为 12.2、21.7 和 58.4 ng/L。

表 1 苏黎世污水处理厂对有机锡的去除率

Tab. 1 Organotin removal rate provided by Zürich wastewater treatment plant

处理阶段	MBT (ng/L)	DBT (ng/L)	TBT (ng/L)	总丁基锡 (ng/L)	去除率 (%)
进水	181 $\pm$ 48	456 $\pm$ 412	175 $\pm$ 31	812 $\pm$ 401	
一级出水	69 $\pm$ 7	92 $\pm$ 43	59 $\pm$ 12	219 $\pm$ 49	73
二级出水	30 $\pm$ 14	28 $\pm$ 10	21 $\pm$ 12	80 $\pm$ 11	90
三级出水	9 $\pm$ 6	6 $\pm$ 5	2 $\pm$ 2	17 $\pm$ 10	98

## 1.3 地表水

船体防污油漆的渗漏以及工业废水和城市污水的排放是地表水中有机锡污染的主要来源。在有船只活动的地方,防污涂料中的 TBT 和 TPhT 会渗漏到水中,因此码头及旅游区有机锡污染相对严重。此外,喷洒的有机锡农药会随着雨水、径流等直接进入江河湖泊中,使地表水受到污染。

目前,世界各地的地表水都不同程度地受到有机锡污染,德国易北河及其支流 Mulde 河曾经是欧洲污染最严重的河流之一。在瑞士禁止出售含有有机锡的防污油漆之后,Fent 等于 1991 年和 1993 年间对瑞士卢塞恩湖港口和瑞士境内六条河流有机锡污染状况进行了调查,在所有港口水样中均检测到了 MBT、DBT 和 TBT,其中 MBT 和 DBT 的浓度均达到 46 ng/L,个别河流 TBT 和 TPhT 的浓度分别达到 26 和 11 ng/L。笔者对我国长江三峡库区段 12 个监测断面的调查结果表明,香溪河和望龙门的有机锡污染比较严重,其中香溪河的 DBT 浓度达到 416.8 ngSn/L,MBT 和 MPhT 的浓度分别为 66.4 和 52.0 ngSn/L,其他地方(如清溪场、大宁河和白帝城)的有机锡污染相对较轻。

## 1.4 海水

海水中有机锡污染主要为丁基锡和苯基锡污染,除海上航行轮船和海上建筑物等使用的防污油漆的渗漏外,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。在海洋环境调查中,巴林码头 TBT 浓度高达 8.35  $\mu\text{g/L}$ ,伦敦 Tichmarsh 码头、美国巴尔的摩港口、澳大利亚 Cockburn Sound、中国香港 Sai Kung、马来群岛 Port Klang、新西兰 Tutukaka 港口和墨西哥 Ensenada 海水的 TBT 含量分别为 3.94、4.57、1.35、1.00、0.28、0.32 和 0.47  $\mu\text{g/L}$ 。

我国港口水域(特别是近海、港湾和内河港口)有机锡污染比较严重。天津地区是我国有机锡污染较重的地方,在海河口地区(从新港港口主航道到新河船厂 15 km 范围内)均存在丁基锡化合物的污染,与河口地区相邻的渤海湾由于受到船舶活动和陆地排污河流的影响,也存在较严重的丁基锡污染<sup>[3]</sup>。江桂斌等对大连、青岛、北海、秦皇岛、烟台等地采样调查的结果表明,海水中 TBT 及其降解产物 DBT 和 MBT 的平均浓度分别为 93.8、28.1 和 102.3  $\text{ng/L}$ <sup>[4]</sup>,远远高于西方国家规定的残留标准,这对我国水生生物造成严重危害,同时也对人体健康造成威胁。

## 2 水处理工艺对有机物的去除效果

从测定结果来看,传统的自来水处理工艺能有效去除 MBT 和 DBT,但对 TBT 和 MPhT 基本没有去除效果。

污水处理厂二级出水中 MBT、DBT 和 TBT 的浓度一般为 7~47  $\text{ng/L}$ 。各国污水厂的处理设施和工艺差别较大,因此对有机锡的去除效率差别也较大。例如苏黎世污水处理厂对总有机锡的去除率为 98%,而瑞士其他效率稍差的污水处理厂对 TBT 的去除率为 70%~80%,加拿大污水处理厂对 MBT 的去除率估计只有 40%。Donard 等对法国波尔多市污水处理厂的调查结果表明,传统的二级处理工艺对无机锡和甲基锡的去除效率较好,对丁基锡化合物的去除效率较差。笔者对北京市高碑店污水处理厂的调查结果表明,原水中存在 DBT 和 TBT 污染,经二级处理后 DBT 消失了,但对 TBT 没有明显的去除效果。当含 MBT、DBT 和 TBT 的中水经生物活性炭深度处理后,去除率分别为 75.7%、75.9% 和 21.6%,经生物陶粒处理后对 MBT、DBT 的去除率分别为 68.4% 和 88.1%,但对 TBT 基本上没有去除效果。以上结果说明受 TBT 污染的水很难得到有效净化。

Tam 等用四种微藻细胞对人工配制的 TBT 废水进行了研究,在处理初期由于死微藻的生物吸附作

用高于活微藻的,故死微藻对 TBT 的去除率高于活微藻,在不到 1 d 的时间内, *Scenedesmus* 和 *Chlorella* 对 TBT 的去除率就可以分别达到 90% 和 85%,而活微藻在 14 d 以后通过吸收和降解作用也可以达到类似的效果, *Chlorella* 对 TBT 的降解能力高于 *Scenedesmus*<sup>[5]</sup>。近来发展的溶剂萃取方法是水中的 TBT 萃取到溶剂(如柴油和原油)中,这种方法不会产生固体废物,操作简单,处理费用相对较低,处理装置可在不同船坞间移动,处理结果能满足当前的环境要求,且在技术上还有较大的改进空间,因此对其研究较多。1997 年英国森德兰市 Wear 造船所已成功研制出装置,处理能力为 10  $\text{m}^3/\text{h}$ 。

## 3 建议

制订环境质量目标,定期对水环境进行监测。英国政府根据软体动物的致死浓度,于 1986 年制订 TBT 的环境质量目标为 20  $\text{ng/L}$ ,并于一年以后将该标准提高到 2  $\text{ng/L}$ 。此外,发达国家对各种水环境中的有机锡通常有一套完整的监测计划,而我国目前还没有关于有机锡的环境质量标准及监测计划,这方面的工作还有待进一步加强。

严格控制给水管材的质量,确保饮用水安全。在选择 PVC 管材作给水管时需要严格控制质量,同时可选用 PE 管或其他更安全的给水管材。

## 参考文献:

- [1] Sadiki A I, Williams D T. A study in organotin levels in Canadian drinking water distributed through PVC pipes [J]. *Chemosphere*, 1999, 38(7): 1541 - 1548.
- [2] Montigny C B, Lespes G, Gautier M P. Improved routine speciation of organotin compounds in environmental samples by pulsed flame photometric detection [J]. *Journal of chromatograph A*, 2000, 896: 149 - 158.
- [3] 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.
- [4] 江桂斌. 国内外有机锡污染研究现状 [J]. *卫生研究*, 2001, 30(1): 1 - 3.
- [5] Tam N F Y, Chong A M Y, Wong Y S. Removal of tributyltin (TBT) by live and dead microalgal cells [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2002, 45: 362 - 371.

电话: (010) 62765520

E-mail: hujy @urban.pku.edu.cn

收稿日期: 2003 - 12 - 05