

厦门海域水体中有机锡的存在形态与含量分布

赵冬梅¹, 王新红¹, 马建强², 洪华生¹

(1. 近海海洋环境科学国家重点实验室, 厦门大学环境科学研究中心, 福建 厦门 361005;

2. 广西师范学院化学系, 广西南宁 530001)

摘要: 利用固相萃取-气相色谱-火焰光度检测 (SPE-GC-FPD) 对厦门海域表、底层海水中的有机锡化合物进行了分析检测。其中表层海水中检出的有机锡化合物以二丁基锡 (DBT) 为主, 底层海水中以三丁基锡 (TBT) 为主, 且 TBT 的浓度显著高于表层水。表层海水中总有机锡浓度在 $129.1 \sim 4826.8 \text{ ng(Sn)} \cdot \text{L}^{-1}$ 之间, 底层海水则分布在 $321.6 \sim 1954.5 \text{ ng(Sn)} \cdot \text{L}^{-1}$ 之间。结果显示, 厦门港内及同安湾附近海域水体中的有机锡浓度远高于九龙江口及厦门西南海域, 这与厦门海域船舶活动和网箱养殖密切相关。通过对鼓浪屿站点表层海水中有机锡化合物 15 h 的连续监测, 推测光照对水体中有机锡的降解影响显著。

关键词: 有机锡; 表层海水; 底层海水; 厦门海域

中图分类号: P736.21

文献标识码: A

文章编号: 1009-5470(2007)04-0076-06

Occurrence and distribution of organotin in seawater of Xiamen Bay

ZHAO Dong-mei¹, WANG Xin-hong¹, MA Jian-qiang², HONG Hua-sheng¹

(1. State Key Laboratory of Marine Environmental Science, Environmental Science

Research Centre, Xiamen University, Xiamen 361005, China; 2. Department of Chemistry,

Guangxi Teachers Education University, Nanning 530001, China)

Abstract: Organotin compounds in the surface and bottom water samples from the Xiamen Bay were collected and analyzed using SPE-GC-FPD (Solid Phase Extraction Gas Chromatography Flame Photometric Detection). Dibutyltin (DBT) and Tributyltin (TBT) were the dominant organotin compounds in the surface and bottom water respectively, and the concentration of TBT in the bottom water were significantly higher than that in the surface water. The concentrations of organotin compounds ranged between 129.1 and $4826.8 \text{ ng(Sn)} \cdot \text{L}^{-1}$ in the surface water and between 321.6 and $1954.5 \text{ ng(Sn)} \cdot \text{L}^{-1}$ in the bottom water. The highest organotin compound level was found near the Xiamen Harbor and the cage culture area of the Tong'an Bay, and the lowest level in the Jiulong estuary and in the southwest waters of Xiamen Bay, suggesting that the organotin contamination in the Xiamen Bay is closely correlated with shipping activity and marine aquaculture. It is deduced that photolysis due to sunlight may be the major way for organotin compounds to degrade in sea water.

Key words: organotin; surface water; bottom water; Xiamen Bay

有机锡化合物(Organotin compounds)通常作为防污涂料添加剂、农药、木材防腐剂和PVC塑料稳定剂在工业生产中大量使用从而被释放到海洋环境中^[1]。直至上世纪80年代中期才有研究证明有机锡化合物在防污损的同时,也对许多非目标生

物造成严重的毒害^[2]。研究表明TBT(Tributyltin, 三丁基锡)在水中浓度达到几个 $\text{ng} \cdot \text{L}^{-1}$ 时即可导致海洋生物幼体较高的死亡率及严重的畸变^[3,4],如TBT能引起腹足类动物性畸变和牡蛎贝壳的畸形增厚^[5-7],被认为是人为引入海洋环境

收稿日期: 2006-10-02; 修订日期: 2006-12-28。刘学东编辑

基金项目: 国家自然科学基金项目(40476048)

作者简介: 赵冬梅(1982-),女,辽宁省抚顺市人,硕士研究生,从事海洋生物地球化学研究。

通讯作者: 王新红, E-mail: xhwang@xmu.edu.cn

中最毒的物质之一。

目前国外对近岸海域有机锡污染的相关研究已有很多报道, 但大多比较关注近岸港口码头附近的有机锡污染状况及有机锡禁令实施后的效果, 关于其海洋生物地球化学过程的研究还不多。我国海岸线长、港口众多, 目前还没有关于有机锡化合物的海水水质标准, 港湾水域有机锡污染调查的报告也很有限^[8,9], 对其污染情况尚缺乏全面了解, 关于有机锡入海后的存在形态及其富集、迁移等地球化学过程更是缺乏系统的研究。从已有的研究成果来看, 缺少灵敏高效的分析方法是制约开展有机锡污染研究的原因之一。

厦门是我国东南沿海重要的枢纽港口, 大型船只来往频繁, 船舶防污涂料中添加的有机锡释放对港口水环境的影响不容忽视。袁东星等^[10]对厦门港表层沉积物中丁基锡化合物的研究发现表层沉积物中TBT的含量在 $0.16\text{--}24.03\text{ ng (Sn)} \cdot \text{g}^{-1}$ 之间, 高于闽江口。施华宏等^[11,12]对厦门港附近疣荔枝螺 *Thaisclavigera* 和蛎荔枝螺 *T. gradata* 的调查发现其性畸变率达到100%, 并指出性畸变程度与海水中有有机锡化合物特别是TBT的污染关系密切。但目前对于厦门海域特别是水体中的有机锡污染还没有比较全面的污染监测数据和系统深入的研究报道。

本文对厦门海域表、底层海水中6种有机锡化合物MBT (Monobutyltin, 一丁基锡)、DBT (Dibutyltin, 二丁基锡)、TBT、MPhT (Monophenyltin, 一苯基锡)、DPhT (Diphenyltin, 二苯基锡) 和TPhT (Triphenyltin, 三苯基锡) 的存在形态及分布进行研究, 对影响有机锡在厦门海域分布的环境因素进行探讨, 并初步探讨有机锡在近岸海域表、底层海水中的迁移过程, 以便对有机锡的来源及入海后的生物地球化学过程有更加详细的了解, 为今后的污染治理提供可靠的科学依据。

1 实验

1.1 样品采集

2005年6月在厦门岛周边海域设置了14个采样站位(图1、表1), 分别采集表层和底层海水样品。采样时用有机玻璃采水器采集1L海水, 所采集的表层海水距海面0.5m, 底层海水距底质1m。2005年7月在鼓浪屿的海水水质监控点——国家海洋局厦门海洋预报台附近进行15h连续定点监测, 每隔3h在距岸边50—100m的海域采集表层海水。海水样品装棕色玻璃瓶, 经47mm的玻璃

纤维滤膜(GF/F, Whatman)过滤后, 用盐酸调节pH至1—2, 带回实验室在4℃下避光保存至分析。

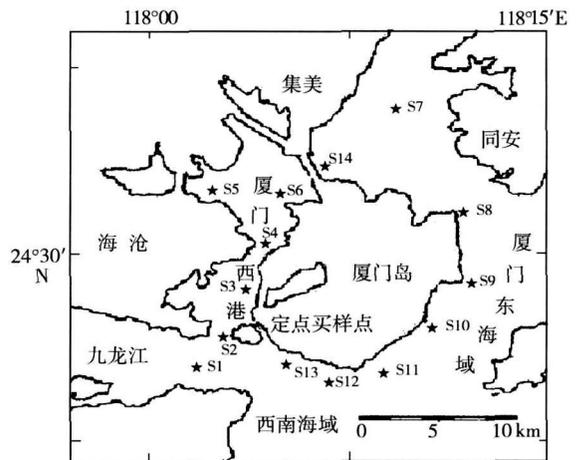


图1 厦门海域采样站位图

Fig 1 Sampling sites in Xiamen Bay

表1 采样站位情况描述

Tab 1 Details of sampling sites in Xiamen Bay

站位	北纬	东经	站点位置	站点特征
S1	24°25'52"	118°01'40"	九龙江口	海水与淡水混合区域
S2	24°26'45"	118°02'41"		
S3	24°28'16"	118°03'42"	厦门西港	大型船舶进出较为频繁
S4	24°30'04"	118°03'59"		
S5	24°31'53"	118°04'10"	马銮湾	早期海水养殖海域
S6	24°32'15"	118°05'08"	厦门西港	大型船舶进出较为频繁
S7	24°33'45"	118°08'00"	同安湾	海水养殖海域
S8	24°31'56"	118°11'55"	五通码头	正在进行海底隧道施工
S9	24°29'32"	118°12'42"	厦门东海域	海水交换条件相对较好
S10	24°27'29"	118°11'47"		
S11	24°24'40"	118°07'57"	厦门西南海域	海上旅游观光海域
S12	24°25'33"	118°06'03"		
S13	24°26'46"	118°04'20"		
S14	24°32'53"	118°06'00"	高集海堤	进出厦门岛的通道

1.2 样品处理与分析

1.2.1 样品前处理

样品前处理方法在Michael等^[13]的基础上加以改进: 取800ml海水样品加入醋酸/醋酸钠缓冲溶液调节pH至5.3—5.5, 加入适量有机锡替代物三丙基锡(TPrT, Acros Organic, USA), 再加入2ml四乙基硼酸钠(NaBEt₄, Acros Organic, USA)的甲醇溶液(1%, m/V)进行衍生化反应。用C18固相萃取小柱(SUPELCO, USA)富集衍生化之后的有机锡化合物, 再用乙酸乙酯和正己烷的混合液(1:3, v/v)、正己烷和苯依次淋洗SPE小柱, 合并洗脱液, 经无水硫酸钠干燥, 浓缩至200μl, 用GC-FPD测定, 内标法定量。

1.2.2 GC-SPD 分析

分析所用仪器为 HP-6890 气相色谱仪, 配 FPD 检测器(610 nm 滤光片)和 HP-5 石英毛细管色谱柱(30m × 0.32mm × 0.25μm)。GC 升温程序: 60℃保持 2min, 以 20℃·min⁻¹升温到 280℃, 恒温 2min。进样口温度为 250℃, 检测器温度为 250℃, 氦气作载气, 氮气为补充气, 点火用气为氢气和空气。氦气、氢气和空气流速分别为 1.9、120 和 100ml·min⁻¹。无分流进样, 进样量 2μl。

1.3 质量控制

采样及样品处理过程中使用的玻璃器皿洗净后经 10% 的硝酸浸泡 24 h, 然后用甲醇和 MilliQ 水 (Millipore, Watford) 分别清洗备用。现场采样时, 玻璃瓶用海水润洗 3 次再盛装样品。前处理所用正己烷、乙酸乙酯和苯均为农残级(TEDIA, USA), 甲醇为 HPLC 级(TEDIA, USA)。样品前处理所用玻璃器皿均洗净后在 450℃下灼烧 4h 后使用。

采用 MilliQ 水进行程序空白实验, 目标化合物均没有被检出, 表明在整个实验室分析过程中没有受到污染。通过 0.02、0.10、0.50、1.00、5.00 和 10.00 mg(Sn)·L⁻¹ 的丁基锡和苯基锡化合物混标(Acros Organic, USA)衍生化后上机检测进行标准曲线的绘制。6 种有机锡化合物空白加标回收率在 65.4%—93.0% 之间(表 2)。

表 2 有机锡化合物标准曲线 R²、方法检测限和加标回收率

Tab 2 Calibration curve, determination limit and recovery of organotin compounds

	R ²	方法检测限/ng(Sn)·L ⁻¹	加标回收率/%
MBT	0.9687	0.011	65.4
DBT	0.9728	0.007	73.8
TBT	0.9945	0.005	93.0
MPhT	0.9979	0.012	80.4
DPhT	0.9902	0.007	82.0
TPhT	0.9741	0.006	88.9

2 结果与讨论

2.1 有机锡主要检出成分及其分布特征

厦门海域 14 个站位的表、底层海水样品有机锡的含量分布见表 3, 所检出的有机锡化合物以丁基锡化合物为主, 苯基锡化合物在各站位均没有检出, 这可能是目前防污涂料中使用的主要是 TBT, 而苯基锡使用不多所致。MBT、DBT 在各站表、底层海水中均有检出, TBT 在个别站位没有检出。其中表层水中 MBT 平均为 161.8ng(Sn)·L⁻¹, DBT 平均为 1415.6ng(Sn)·L⁻¹; 底层水中 MBT 平均为 91.3ng(Sn)·L⁻¹, DBT 平均为

338.5ng(Sn)·L⁻¹, 表层海水中 MBT 和 DBT 的浓度均高于底层海水。而底层海水中 TBT 浓度(平均为 737.9ng(Sn)·L⁻¹) 高于表层海水(平均为 47.5ng(Sn)·L⁻¹)。

表 3 厦门海域各站位有机锡化合物的浓度

Tab 3 Concentrations of organotin compounds at sampling sites in Xiamen Bay

站 位	表层水中有机锡 含量/ng(Sn)·L ⁻¹				底层水中有机锡 含量/ng(Sn)·L ⁻¹			
	MBT	DBT	TBT	ΣBTs	MBT	DBT	TBT	ΣBTs
S1	180.9	104.6	ND	285.5	-	-	-	-
S2	461.2	50.0	39.0	550.2	-	-	-	-
S3	103.21	377.8	61.91	542.9	-	-	-	-
S4	38.3	90.8	ND	129.1	68.8	72.9	297.7	439.4
S5	81.41	660.4	ND	1741.8	96.6	320.1	1311.7	1728.4
S6	195.04	511.2	120.64	826.8	101.8	345.4	915.1	1362.3
S7	223.33	653.0	101.83	978.1	38.2	280.9	2.5	321.6
S8	133.7	993.9	30.01	1157.6	103.8	239.7	939.0	1282.5
S9	120.92	071.4	86.92	279.2	100.8	251.9	474.3	827.0
S10	123.71	068.4	101.91	294.0	113.0	749.4	1092.0	1954.4
S11	255.71	839.3	119.62	214.6	-	-	-	-
S12	102.6	887.4	3.9	993.9	-	-	-	-
S13	169.61	334.7	ND	1504.3	107.4	448.1	870.8	1426.3
S14	75.8	175.0	ND	250.8	-	-	-	-

ND: 低于检测限; - : 无数据。

厦门海域表、底层海水中检出的 3 种有机锡化合物所占比例如图 2a、b 所示。表层海水中检出的有机锡化合物以 DBT 为主, 底层海水中检出的有机锡化合物以 TBT 为主。总体来看, 底层海水中 TBT 的浓度和所占比例显著高于表层(T-test, p < 0.005)。

由于 TBT 中 C-Sn 键的键能在 190—220kJ·mol⁻¹, 而波长为 290nm 的紫外线能量为 300kJ·mol⁻¹, 因此 TBT 在阳光的照射下容易发生光降解^[14]。此外在一些微生物的作用下 TBT 也会被去烷基化降解^[15]。MBT 和 DBT 是 TBT 降解后的主要产物。由于表层海水光照条件好、好氧微生物活动较底层频繁, TBT 易通过光降解或生物降解成为 DBT 和 MBT^[16], 所以 TBT 含量在表层海水中不高, 而 TBT 的降解产物 MBT 和 DBT 在所检出的有机锡化合物中占较大比例。

较 MBT 和 DBT 而言, TBT 更易吸附在水体悬浮颗粒物上沉降到底层水体^[17], 且底层海水中 TBT 不易被光降解, 沉积物中的 TBT 也会重新被释放到底层海水中^[18], 因此底层海水中 TBT 的浓度较高且占所检出有机锡的比例也较表层高。这也说明在水体中 TBT 可能存在一个自上而下的迁移过程, 且 TBT 的降解更多发生在表层水体中, 这与 Amorous 等^[19]的研究结果相符。

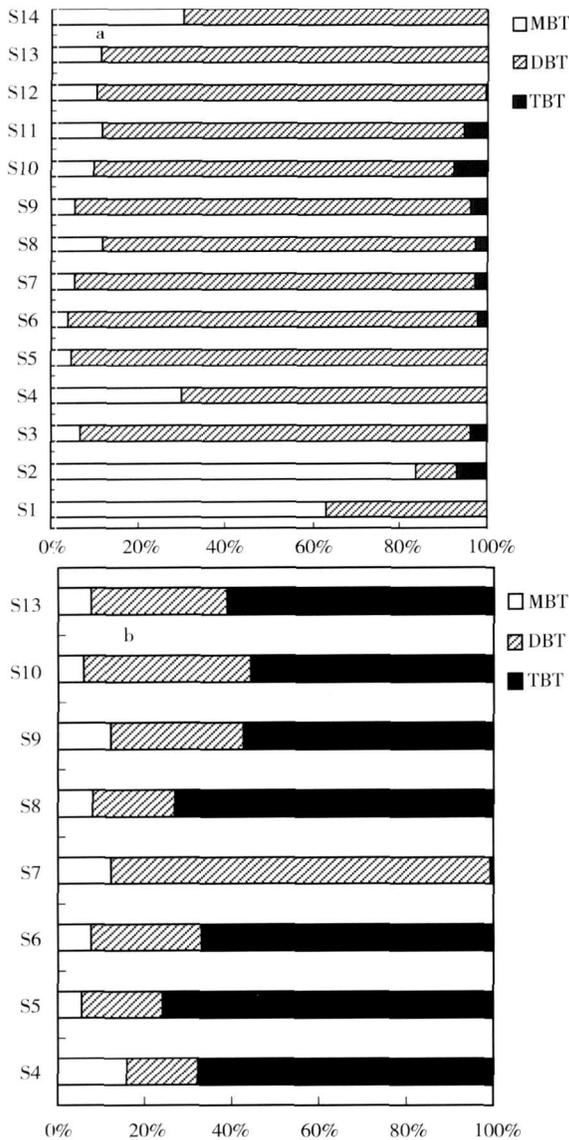


图 2 厦门海域各站位表层 (a) 和底层 (b) 水体中有机锡化合物的分布

Fig. 2 Distributions of organotin compounds in surface (a) and bottom (b) water at sampling sites of Xiamen Bay

2.2 厦门海域有机锡化合物的分布特征

厦门海域表、底层海水中有机锡化合物总浓度 ($\sum OT_s$) 分布如图 3 所示, 其中表层海水中 $\sum BT_s$ 为 $129.1 \sim 4826.8 \text{ ng(Sn)} \cdot \text{L}^{-1}$, 平均含量为 $1624.9 \text{ ng(Sn)} \cdot \text{L}^{-1}$; 底层海水中 $\sum BT_s$ 为 $321.6 \sim 1954.5 \text{ ng(Sn)} \cdot \text{L}^{-1}$, 平均含量为 $1167.7 \text{ ng(Sn)} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

厦门海域有机锡污染最为严重的是靠近厦门西港石油码头和煤码头的 S6 站(表层水中为 $4826.8 \text{ ng(Sn)} \cdot \text{L}^{-1}$, 底层水中为 $1362.3 \text{ ng(Sn)} \cdot \text{L}^{-1}$), 有报道在船舶往来频繁的海域、港口往往可以检测到高浓度的有机锡^[1], 而同样处于厦门西港但离码头较远的 S1、S2 站表层水中有机锡浓度

要比其低得多, 因此船舶活动可能是 S6 站附近海域有机锡污染的主要来源。此外, 底层水中有机锡化合物的浓度通常与其在沉积物中的浓度呈正相关^[18], 而此处底层水中有机锡化合物的浓度很高可以反映出该海域沉积物的污染可能也很严重。

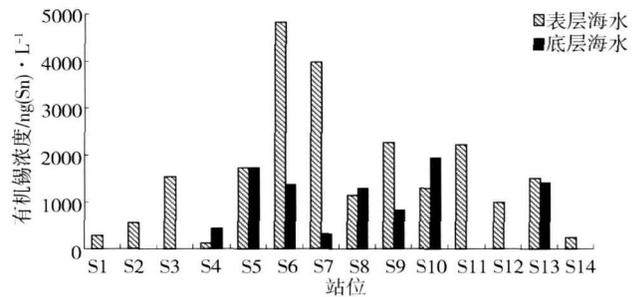


图 3 厦门海域各站位表、底层海水中总有机锡浓度比较
Fig. 3 Concentrations of organotin compounds in surface and bottom water at sampling sites of Xiamen Bay

位于马銮湾附近的 S5 站底层水中有机锡化合物浓度也较高。马銮湾原来是厦门的主要网箱养殖海区, 近年来由于湾内水质恶化, 网箱养殖已从湾内撤出。该海域表层海水中有机锡的浓度与其他站位相比不是很高 ($1741.8 \text{ ng(Sn)} \cdot \text{L}^{-1}$), 但是该站底层海水中有机锡特别是 TBT 的浓度是最高的 ($\sum BT_s 1728.4 \text{ ng(Sn)} \cdot \text{L}^{-1}$, TBT $1311.7 \text{ ng(Sn)} \cdot \text{L}^{-1}$)。有研究发现在海水养殖海区 TBT 的污染与养殖网箱表面的防污涂料有关^[21], 且有机锡在沉积物中的半衰期可以长达几年甚至几十年, 沉积物中的有机锡还会缓慢释放到水体中去^[22, 23]。因此可以推测过去的网箱养殖是马銮湾海域有机锡化合物的重要来源, 底层水体的有机锡污染应当引起重视。

位于同安湾内的 S7 站是厦门市新的网箱养殖海区, 该站点表层水中有机锡污染比较严重 ($3978.1 \text{ ng(Sn)} \cdot \text{L}^{-1}$), 但底层水中有机锡化合物污染相对轻微 ($321.6 \text{ ng(Sn)} \cdot \text{L}^{-1}$), 而位于同安湾出口水动力条件较好的 S8 站表层水中有机锡浓度则较 S7 站低。一方面可以推断同安湾内海水表层的网箱养殖活动是该海区有机锡化合物污染的主要来源; 另一方面, 由于污染时间较短, S7 站底层水中有机锡化合物浓度还不是很, 若不采取相应的措施, 随着时间的推移同安湾内的有机锡污染可能会越来越严重。

S10 站和 S13 站附近海域观光游览的快艇比较多且夜间多有渔船停泊, 表、底层海水均受到比较严重的污染。目前国际上已经禁止在船体长度小于 25m 的船只上使用含 TBT 的防污漆, 但由于我国

没有制定这方面的法律法规, 很多小型船只还在使用含 TBT 的防污漆。这可能是该海区虽然大型船舶出入不多, 但污染却比大型船只来往频繁的厦门港更为严重的原因。

在网箱养殖区内的站点(S5、S7)及在靠近码头或者船舶来往比较频繁的站点(S6、S10和S13)均检测到较高浓度的有机锡, 这与以往报道相符。但处于厦门西港内靠近码头的S3和S4站位检出的总有机锡化合物的浓度却不是很高, 这可能与厦门西海域的海水交换较好且港内清淤比较频繁有关。

2.3 有机锡化合物污染水平比较

和其他海域比较(表4), 厦门海域水体中的有机锡化合物总浓度偏高, 从单组分来看 MBT 和 DBT 的浓度高于世界其他地区, TBT 的浓度也处于较高的水平。施华宏等^[10, 11]对厦门海域疣荔枝螺 *Thaisclavigera* 和蛎敌荔枝螺 *T. gradata* 的调查发现其性畸变率达到 100%, 这从另一个角度证实厦门海域有机锡污染确实较为严重并且已经对海洋腹足类生物产生了不良影响。

表 4 不同海域有机锡化合物污染水平比较 $\text{ng}(\text{Sn}) \cdot \text{L}^{-1}$

Tab 4 Comparison of organotin concentrations in different sea areas $\text{ng}(\text{Sn}) \cdot \text{L}^{-1}$

	MBT	DBT	TBT	参考文献
Sado Estuary, Portugal	18—60	52—160	39—870	[24]
Cadiz Bay, Spain	8.9—41	8.3—68	8.3—488	[25]
Galician Rias, Spain	ND	23—580	< 50—1150	[26]
The Huelva coast, Spain	58±1	11.2±0.5	10.8±0.5	[27]
南极长城湾海域	50.4±4.3	2.4±0.06	ND	[28]
台湾以南海域	92.5±7.0	3.5±0.2	ND	[28]
厦门海域	161.8	1415.6	737.9	本文

ND: 低于检测限。

2.4 厦门海域表层海水中有机锡化合物含量随时间变化特征

通过对鼓浪屿站位 15h 内连续采集的样品分析, 总有机锡化合物浓度在 $51.38—4670.54 \text{ ng}(\text{Sn}) \cdot \text{L}^{-1}$ 之间, 3 种丁基锡化合物的随时间的变化趋势如图 4 所示。

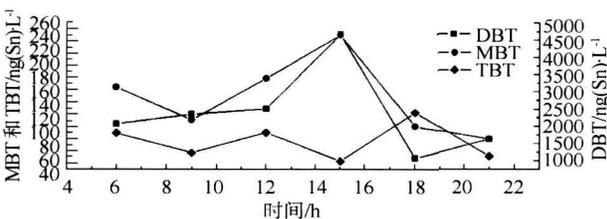


图 4 MBT、DBT 和 TBT 随时间变化趋势

Fig 4 Time series of MBT, DBT and TBT concentrations

不同形态的有机锡化合物在该处的分布与厦门海域其他站位基本一致。TBT 的浓度在中午 12 点和下午 6 点出现 2 个峰值, 而在这两个时段是厦鼓轮渡最为繁忙的时段, 往返渡轮的密度是其他时段的 2 倍, 因此可以推断频繁的船舶活动是该海区有机锡污染的一个主要来源。TBT 的降解途径主要有光降解、生物降解和化学降解, MBT、DBT 是其主要降解产物^[1]。该站 MBT、DBT 的浓度峰值均出现在中午光照较强的时段之后, 且略滞后于 TBT 的峰值出现时间, 此时微生物活动处于全天较弱时段, 因此可以推测光降解是影响该海区 TBT 降解的一个主要影响因素。

3 结论

厦门海域表层海水中有机锡化合物的浓度显著高于底层海水, 但底层海水中 TBT 的浓度和在总有机锡化合物中所占比例均显著高于表层海水。除了船舶活动所带来的有机锡污染以外, 网箱养殖也是本海域有机锡化合物的重要污染源。与其它地区海域相比, 厦门海域有机锡化合物的污染较为严重, 应当引起足够的重视和加强对有机锡污染的监测和研究。

参考文献:

- [1] HOCH M. Organotin compounds in the environment an overview[J]. Applied Geochemistry, 2001, 16: 719—743.
- [2] ALZIEU C, SANJUAN J, MICHEL P, et al. Monitoring and assessment of butyltins in Atlantic coastal waters[J]. Marine Pollution Bulletin, 1989, 20: 22—26.
- [3] ALEZIEU C. Environmental impact of TBT: The French experience[J]. Science of the Total Environment, 2000, 258: 99—102.
- [4] ALZIEU C, MICHEL P, TOLOSA I, et al. Organotin compounds in Mediterranean: A continuing cause for concern[J]. Marine Environment Research, 1991, 32: 261—270.
- [5] LAW R J, BLAKE S J, JONES B R. et al. Organotin compounds in liver tissue of harbour porpoises (*Phocoena*) and Grey Seals (*Halichoerus grypus*) from the coastal waters of England and Wales[J]. Marine Pollution Bulletin, 1998, 36: 214—247.
- [6] EVANS S M, BIRCHENOUGH A C, BRANCATO M S. The TBT ban: Out of the frying pan into the fire[J]. Marine Pollution Bulletin, 2000, 40: 204—211.
- [7] SALAZAR M H, SALAZAR S M. Assessing site specific effects of TBT contamination with mussel growth rates[J]. Marine Environment Research, 1991, 32: 131—150.
- [8] 周群芳, 江桂斌. 山东烟台海水样品中有机锡化合物的气

- 相色谱-表面发射火焰光度法测定[J]. 海洋学报, 2000, 22(8): 391—396.
- [9] 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.
- [10] 袁东星, 钟树明, 杨东宁. 厦门西港和闽江口表层沉积物中有机锡的含量分布[J]. 台湾海峡, 2001, 20(4): 552—555.
- [11] 施华宏, 黄长江, 谢文勇. 用疣荔枝螺性畸变监测海洋有机锡污染的方法初探[J]. 海洋环境科学, 2002, 21(4): 37—41.
- [12] 施华宏. 中国沿海海产腹足类性畸变及有机锡污染的生物监测[D]. 广州: 暨南大学, 2003: 1—159.
- [13] MICHAEL G, IKONOMOU, MARC P, et al. GC-HRMS based method for the simultaneous determination of nine organotin compounds in water, sediment and tissue[J]. Journal of Chromatography A, 2002, 975: 319—333.
- [14] SKINNER H A. The strengths of metal-carbon bonds[J]. Apply Organometal Chemistry, 1964, 2: 107—114.
- [15] TSANG C K, LAU P S, TAM N F Y, et al. Biodegradation capacity of tributyltin by two *Chlorella* species[J]. Environmental Pollution, 1999, 105: 289—297.
- [16] MAGUIRE R J, CAREY J H, HALE E J. Degradation of tributyltin species in water[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 1983, 31: 1060—1065.
- [17] MARION HOCHA, JACINTO ALONSO-AZCARATEB, MARTIN LISCHICKA. Assessment of adsorption behavior of dibutyltin (DBT) to clay-rich sediments in comparison to the highly toxic tributyltin (TBT)[J]. Environmental Pollution, 2003, 123: 217—227.
- [18] PAGE D S, OZBAL C C, LANPHEAR M E. Concentration of butyltin species in sediments associated with shipyard activity[J]. Environmental Pollution, 1996, 91: 237—243.
- [19] AMOROUS D, TESSIER E, DONARD E X. Volatilization of organotin compounds from estuarine and coastal environments[J]. Environmental Science and Technology, 2000, 34: 988—995.
- [20] BRYAN G W, LANGSTON W J. Bioavailability, accumulation and effects of heavy metals in sediments with special reference to United Kingdom estuaries: a review[J]. Environmental Pollution, 1992, 76: 89—131.
- [21] BALLS P W. Tributyltin (TBT) in the waters of a Scottish sea loch arising from the use of antifoulant treated netting by salmon farms[J]. Aquaculture, 1987, 65: 227—237.
- [22] WADE T L, GARCIA-ROMERO B, BROOKS J M. Oyster as biomonitors of butyltins in the Gulf of Mexico[J]. Marine Environment Research, 1991, 32: 233—241.
- [23] BATLEY G E. The distribution and fate of tributyltin in the marine environment[M] // Cambridge Environmental Chemistry Series. Cambridge: Cambridge Univ. Press, 1996: 139—165.
- [24] CORTEZ PH L, QUEVAUVILLER, MARTIN F, et al. Survey of butyltin contamination in Portuguese coastal environments[J]. Environmental Pollution, 1993, 82: 57—62.
- [25] GOMEZ-ARIZA J L, MORALES E, RUIZ-BENITEZ M. Simultaneous speciation of butyltin and phenyltin compounds in the waters of south west Spain[J]. Analyst, 1992, 117(3): 641—644.
- [26] PREGO R, COBELO-GARCIA. Study of the effectiveness of legislation and improved dockyard practice in reducing TBT concentrations in the Tamar estuary[J]. Environmental Pollution, 2003, 121: 425—452.
- [27] GOMEZ-ARIZA J L, MORALES E, GIRALDEZ I. Spatial distribution of butyltin and phenyltin compounds on the Huelva coast (Southwest Spain)[J]. Chemosphere, 1998, 37: 937—950.
- [28] 刘稷燕, 江桂斌, 徐明德. 南极长城湾附近和台湾以南部分海域水样中有机锡化合物的分析[J]. 环境科学学报, 2002, 22: 267—269.