



MEDITERRANEAN ACTION PLAN
MED POL

UNITED NATIONS ENVIRONMENT PROGRAMME



FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION OF THE UNITED NATIONS

ASSESSMENT OF ORGANOTIN COMPOUNDS AS MARINE POLLUTANTS
IN THE MEDITERRANEAN

EVALUATION DES COMPOSES ORGANOSTANNIQUES EN TANT QUE
POLLUANTS DU MILIEU MARIN EN MEDITERRANEE

MAP Technical Reports Series No. 33

In cooperation with



WHO



IAEA

UNEP
Athens, 1989

This volume is the thirty-third issue of the Mediterranean Action Plan Technical Report Series.

This series contains selected reports resulting from the various activities performed within the framework of the components of the Mediterranean Action Plan: Pollution Monitoring and Research Programme (MED POL), Blue Plan, Priority Actions Programme, Specially Protected Areas and Regional Oil Combating Centre.

Ce volume constitue le trente-troisième numéro de la série des Rapports techniques du Plan d'action pour la Méditerranée.

Cette série comprend certains rapports élaborés au cours de diverses activités menées dans le cadre des composantes du Plan d'action pour la Méditerranée: Programme de surveillance continue et de recherche en matière de pollution (MED POL), Plan Bleu, Programme d'actions prioritaires, Aires spécialement protégées et Centre régional de lutte contre la pollution par les hydrocarbures.

INTRODUCTION

The Mediterranean States meeting in Barcelona in 1975, adopted an Action Plan for the Protection of the Mediterranean Sea against pollution. The legal framework for this co-operative regional programme is the Convention for the Protection of the Mediterranean Sea against pollution (also known as Barcelona Convention) and its related protocols which has been ratified by 17 Mediterranean states and the European Economic Community. So far, four protocols have been adopted and entered into force one of them being the Protocol for the Protection of the Mediterranean Sea against pollution from Land-based Sources (LBS protocol).

The MED POL programme is the scientific/technical component of the Mediterranean Action Plan and is concerned with assessing and evaluating the environmental problems. The environmental assessment undertaken, provides a basis for assisting national policy makers to manage their natural resources in a more effective and sustainable manner.

The specific objectives of the MED POL programme are designed to provide the Contracting Parties to the Barcelona Convention, inter alia, with:

- information required for the implementation of the Convention and the protocols;
- indicators and evaluation of the effectiveness of the pollution prevention measures taken under the Convention and the protocols;
- scientific information which may lead to eventual revisions and amendments of the relevant provisions of the Convention and the protocols and for the formulation of additional protocols;
- information which could be used in formulating environmentally sound national, bilateral and multilateral management decisions essential for the continuous socio-economic development of the Mediterranean region on a sustainable basis.

One of the basic components of the MED POL programme is the implementation of the LBS protocol according to which Contracting Parties undertake to eliminate pollution from land-based sources by the substances listed in Annex I to the Protocol. Assessment documents have already been prepared and recommendations adopted for mercury and mercury compounds, cadmium and cadmium compounds, used lubricating oils, organohalogen compounds and organotin compounds. Assessment documents are already under preparation for the remaining groups of substances of Annex I, i.e.:

- organophosphorus compounds
- persistent synthetic materials which may float, sink or remain in suspension
- carcinogenic, teratogenic or mutagenic substances
- radioactive substances

The present document on the assessment of organotin compounds as marine pollutants in the Mediterranean, was presented to the First Meeting of the Scientific and Technical Committee (Athens, 23-27 May 1988) as document UNEP(OCA)/MED WG.1/7. The Annex of this document includes the report on the results of the FAO/UNEP/IAEA/WHO Pilot survey of organotins in selected Mediterranean areas which was prepared by the review meeting on the survey (Erdemli, Turkey, 7-9 November 1988) and published as document FIR/MEDPOL/OT/5.

Based on this assessment document, a set of recommendations on organotin compounds was adopted by the Sixth Ordinary Meeting of the Contracting Parties to the Convention for the Protection of the Mediterranean Sea against pollution and its related protocols (Athens, 3-6 October, 1989).

INTRODUCTION

La réunion d'Etats méditerranéens tenue à Barcelone en 1975 a adopté un Plan d'action pour la protection de la mer Méditerranée contre la pollution. Le cadre juridique de ce programme de coopération régionale consiste en la Convention pour la protection de la mer Méditerranée contre la pollution (connue également comme Convention de Barcelone) avec les protocoles y relatifs qui a été ratifiée par 17 Etats méditerranéens et la Communauté économique européenne. Jusqu'à ce jour, quatre protocoles ont été adoptés et sont entrés en vigueur; l'un d'eux est le protocole relatif à la protection de la mer Méditerranée contre la pollution d'origine tellurique.

Le programme MED POL est la composante scientifique/technique du Plan d'action pour la Méditerranée et vise à évaluer les problèmes de l'environnement. L'évaluation de l'environnement qui est entreprise fournit une base permettant d'aider les décideurs nationaux à gérer leurs ressources nationales d'une manière plus efficace et judicieuse.

Les objectifs spécifiques du programme MED POL sont destinés à procurer notamment aux Parties contractantes à la Convention de Barcelone:

- les renseignements nécessaires pour l'application de la Convention et de ses protocoles;
- des indicateurs et une évaluation de l'efficacité des mesures de protection prises en vertu de la Convention et de ses protocoles;
- des renseignements scientifiques susceptibles d'aboutir à des révisions et modifications des dispositions concernées de la Convention et des protocoles et de permettre la formulation de protocoles supplémentaires;
- des renseignements pouvant servir à formuler des décisions de gestion au niveau national, bilatéral et multilatéral qui soient respectueuses de l'environnement et essentielles à la poursuite du développement socio-économique de la région méditerranéenne sur une base judicieuse.

L'une des composantes fondamentales du programme MED POL consiste en l'application du Protocole tellurique conformément auquel les Parties contractantes s'engagent à éliminer la pollution d'origine tellurique par les substances énumérées à l'annexe I au dit Protocole. Des documents d'évaluation ont déjà été établis et des recommandations adoptées pour le mercure et les composés de mercure, pour le cadmium et les composés de cadmium, pour les huiles lubrifiantes usées, pour les composés organohalogénés et pour les composés organostanniques. Des documents d'évaluation sont déjà en cour d'élaboration pour les groupes restants de substances de l'annexe I, à savoir:

- les composés organophosphorés
- matières synthétiques persistantes qui peuvent flotter, couler ou rester en suspension
- substances cancérigènes, tératogènes ou mutagènes
- substances radioactives

Le présent document sur l'évaluation des composés organostanniques en tant que polluants du milieu marin en Méditerranée, a été établi par l'Unité de coordination du Plan d'action pour la Méditerranée, en étroite coopération avec la FAO, l'OMS et l'AIEA. Il a été présenté à la première réunion du Comité scientifique et technique (Athènes, 23-27 mai 1988) sous la cote UNEP(OCA)/MED WG.1/7. En annexe de ce document figure le rapport sur les résultats de l'étude pilote FAO/PNUA/AIEA/OMS des organostanniques dans certaines zones de la Méditerranée, rapport rédigé par la réunion chargée de l'examen de l'étude pilote (Erdemli, Turquie, 7-9 novembre 1988) et qui a été publié sous la cote FIR/MEDPOL/OT/5.

Sur la base de ce document d'évaluation, un ensemble de recommandations sur les composés organostanniques ont été adoptées par la Sixième réunion ordinaire des Parties contractantes à la Convention pour la protection de la Méditerranée contre la pollution et aux Protocoles y relatifs (Athènes, 3-6 octobre 1989).

Table of Contents/Table des matières

First part - English version

	<u>Page No</u>
1. BACKGROUND	1
2. HARMFUL ORGANOTIN COMPOUNDS	2
2.1 Production and use patterns	2
2.2 Routes of entry into the marine environment	5
3. SOURCES AND INPUTS INTO THE MEDITERRANEAN	9
3.1 Organotin compounds as antifouling agents	9
4. ENVIRONMENTAL DISTRIBUTION OF ORGANOTIN COMPOUNDS	12
4.1 Evaluative approaches	12
4.2 Evaluating the environmental distribution of relevant organotin compounds	12
4.3 Analytical techniques	15
4.3.1 Spectrophotometry, spectrofluorimetry and electrochemistry	15
4.3.2 Atomic absorption spectrometry	16
4.3.3 Liquid chromatography	16
4.3.4 Gas chromatography	17
4.4 Levels of organotin compounds in the environment	18
4.4.1 Inorganic tin in crustal rocks and soils	18
4.4.2 Dissolved inorganic tin in waters	18
4.4.3 Inorganic tin and organotin compounds; measured levels in aquatic ecosystems	18
4.4.4 Bioconcentration potential of organotin compounds	23
4.4.5 Measured distribution coefficients of TBT	27
4.5 Environmental transformations of tin and organotin compounds	27
4.5.1 Inorganic tin	27
4.5.2 Environmental degradation of TBT and other organotin compounds	30
4.6 Conclusions	33

	<u>Page No</u>
5. HUMAN EXPOSURE TO TRIBUTYLTIN AND TRIPHINYLTIN, AND HAZARD ASSESSMENT	33
5.1 Toxic potential to mammals and man	33
5.1.1 General considerations	33
5.1.2 Acute toxicity of triorganotin compounds	35
5.1.3 Chronic effects in mammals	36
5.1.4 Proposed provisional Acceptable Daily Intake (ADI) of Tributyltin oxide for humans	37
5.2 Levels of TBT in seafood; potential loads and hazard assessment for humans	37
6. EFFECTS OF TRIALKYLTIN COMPOUNDS ON MARINE BIOTA	38
6.1 Acute toxicity	38
6.2 Chronic and sublethal toxicity	43
7. HAZARD ASSESSMENT TO MARINE BIOTA	46
7.1 Effect concentrations	46
7.2 Environmental concentrations	46
7.3 Hazard to marine biota	48
8. EXISTING NATIONAL AND INTERNATIONAL PROVISIONS FOR THE PREVENTION OF MARINE POLLUTION	48
9. RATIONALE FOR ESTABLISHING CONTROL MEASURES IN THE MEDITERRANEAN REGION	49
ANNEX: FAO/UNEP/IAEA/WHO Pilot Survey of Organotins in Selected Mediterranean Areas	51
REFERENCES	74

Deuxième partie - Version française

	<u>Page No</u>
1. HISTORIQUE	87
2. COMPOSES ORGANOSTANNIQUES NOCIFS	88
2.1 Production et divers types d'utilisation	88
2.2 Voies d'entrée dans le milieu marin	91
3. SOURCES ET APPORTS DANS LA MEDITERRANEE	95
3.1 Composés organostanniques utilisés comme agents antisalissures	95
4. REPARTITION DES COMPOSES ORGANOSTANNIQUES DANS L'ENVIRONNEMENT	99
4.1 Modes d'évaluation	99
4.2 Evaluation de la répartition des composés organostanniques pertinents dans l'environnement	99
4.3 Techniques d'analyse	102
4.3.1 Spectrophotométrie, spectrofluorimétrie et électrochimie	103
4.3.2 Spectrophotométrie d'absorption atomique	103
4.3.3 Chromatographie en phase liquide	104
4.3.4 Chromatographie en phase gazeuse	104
4.4 Niveaux des composés organostanniques dans l'environnement	106
4.4.1 Etain inorganique dans les roches et les sols de la croûte terrestre	106
4.4.2 Etain inorganique dissous dans les eaux	106
4.4.3 Etain inorganique et composés organostanniques; niveaux relevés dans les écosystèmes aquatiques	106
4.4.4 Potentiel de bioconcentration des composés organostanniques	111
4.4.5 Coefficients de répartition mesurés pour le TBT	115
4.5 Transformations de l'étain et des composés organostanniques dans l'environnement	115
4.5.1 Etain inorganique	115
4.5.2 Dégradation du TBT et d'autres composés organostanniques dans l'environnement	118
4.6 Conclusions	121

	<u>Page No</u>
5. EXPOSITION HUMAINE AU TRIBUTYLETAIN ET AU TRIPHENYLETAIN ET EVALUATION DU RISQUE	122
5.1 Potentiel toxique vis-à-vis des mammifères et de l'homme	122
5.1.1 Considérations d'ordre général	122
5.1.2 Toxicité aiguë des composés triorganostanniques	123
5.1.3 Effets chroniques chez les mammifères	126
5.1.4 Apport quotidien admissible de l'oxyde de tributylétain proposé à titre provisoire pour l'homme	126
5.2 Niveaux du TBT dans les produits comestibles de la mer; charges potentielles et évaluation du risque pour l'homme	126
6. EFFETS DES COMPOSES TRIALKYLSTANNIQUES SUR LES BIOTES MARINS	127
6.1 Toxicité aiguë	127
6.2 Toxicité chronique et sublétales	130
7. EVALUATION DU RISQUE POUR LES BIOTES MARINS	136
7.1 Concentrations entraînant des effets	136
7.2 Concentrations dans l'environnement	136
7.3 Risque pour les biotes marins	138
8. DISPOSITIONS NATIONALES ET INTERNATIONALES EXISTANTES POUR LA PREVENTION DE LA POLLUTION MARINE	138
9. JUSTIFICATION SCIENTIFIQUE DE L'ADOPTION DE MESURES ANTIPOLLUTION DANS LA REGION MEDITERRANEENNE	140
ANNEXE: Etude pilote FAO/PNUE/AIEA/OMS sur les composés organostanniques dans des zones sélectionnées de la Méditerranée	143
REFERENCES	167

ASSESSMENT OF ORGANOTIN COMPOUNDS AS MARINE POLLUTANTS
IN THE MEDITERRANEAN

1. BACKGROUND

The Protocol for the Protection of the Mediterranean Sea against Pollution from Land-based Sources (LBS protocol) is the third Protocol to the Convention for the Protection of the Mediterranean Sea against Pollution (Barcelona Convention); it was signed in May 1980 and entered into force in June 1983.

According to this Protocol, the Contracting Parties shall take all appropriate measures to prevent, abate, combat and control pollution of the Mediterranean Sea Area caused by discharges from rivers, coastal establishments or outfalls, or emanating from any other land-based sources within their territories.

Article 5 of this Protocol stipulates that:

- The Parties undertake to eliminate pollution of the Protocol Area from land-based sources by substances listed in Annex I to this Protocol;
- To this end they shall elaborate and implement, jointly or individually, as appropriate, the necessary programmes and measures;
- These programmes and measures shall include, in particular, common emission standards and standards for use.

Organotin compounds and substances which may form such compounds in the marine environment (with the exception of those which are biologically harmless or which are rapidly converted into biologically harmless substances) are included in Annex I to this Protocol.

The Meeting of Experts for the Technical Implementation of the LBS protocol (December, 1985) proposed that the measures to be recommended to the Contracting Parties for each group of substances should be based on an "assessment document" which should be prepared by the Secretariat. According to this proposal, which was adopted by the Fifth Ordinary Meeting of the Contracting Parties to the Barcelona Convention (September, 1987) such assessments should include inter alia chapters on:

- sources, point of entries and amounts of pollution for industrial, municipal and other discharges to the Mediterranean Sea;
- levels of pollution;
- effects of pollution;
- present legal, administrative and technical measures at national and international level.

Prior to the preparation of this assessment document a small ad-hoc meeting on organotin compounds was convened in Athens in October 1987 (FAO/UNEP/IAEA/WHO, 1987). The meeting agreed on an annotated outline of the assessment document and recommended proposals for control measures and for further research and monitoring work.

The present document, which was prepared by the Secretariat with the help of consultants and in close cooperation with FAO, WHO and IAEA, evaluates information on the contamination of the marine environment by organotin compounds, the ecological and human health significance of such contamination, and proposed measures for their control in the Mediterranean area.

2. HARMFUL ORGANOTIN COMPOUNDS

The increasing worldwide use of organotin compounds, and the known toxic potential of some of them, has given rise in recent years to increasing concern about the ecotoxicology of these chemicals. This concern is reflected in the inclusion of organotin compounds as a group in Annex I of the Protocol for the Protection of the Mediterranean Sea against Pollution from Land-Based Sources (UNEP, 1982) and in the 'priority list' of environmental contaminants prepared under the Toxic Substances Control Act (TSCA) by the Environmental Protection Agency (EPA) of the USA (US EPA, 1982). Organotin compounds are chemicals containing tin-carbon bonds, with a general formula R_nSnX_{4-n} , where $n = 1-4$; R = alkyl or aryl group; X = halogen, OR', etc.

2.1 Production and use patterns

The worldwide production of organotin compounds had risen from a very low level in the late 1940's (UK DOE, 1986) to 5,000 tonnes in 1955, 24,000 tonnes in 1975 and to more than 30,000 tonnes per year at present (WHO, 1980; Blunden *et al.*, 1984; Fig. 1).

In the late 1940's diorganotin derivatives were introduced as degradation inhibitors of polyvinyl chloride (PVC). In the 1950's triorganotin compounds were used extensively as biocides in agriculture and during the 1960's triorganotins began to be used in wood preservatives and in antifouling paints. The specific uses of various organotin compounds are given in Table I.

The uses of organotin compounds can be divided into two main categories: nonbiocidal and biocidal.

The nonbiocidal uses account for about 70% of the actual worldwide use of organotin compounds (Blunden *et al.*, 1984; Thompson *et al.*, 1985). The main nonbiocidal use (around 60-65% of total use and essentially diorgano-derivatives, (Table I) is for PVC stabilization; it was estimated that some 20,000 out of the 30,000 tonnes used in 1980 were for this purpose (UK DOE, 1986). Diorganotin derivatives, at concentrations ranging from 0.5 to 2% on polymer weight basis, are effective in preventing PVC degradation induced by UV light, prolonged exposure or heating (Evans, 1974; Blunden *et al.*, 1984). Sulfurcontaining mercaptide compounds such as dibutyltin bis(isooctyl mercaptoacetate) are effective for heat stabilization; nonsulfur-containing compounds, such as dibutyltin dilaurate, are mainly used as protection against UV light (Thompson *et al.*, 1985).

Another important nonbiocidal use of organotin compounds is as catalysts; dibutyltin derivatives (eg. dibutyltin dilaurate, dibutyltin diacetate) are used for this purpose in the production of polyurethane foams (Evans, 1974).

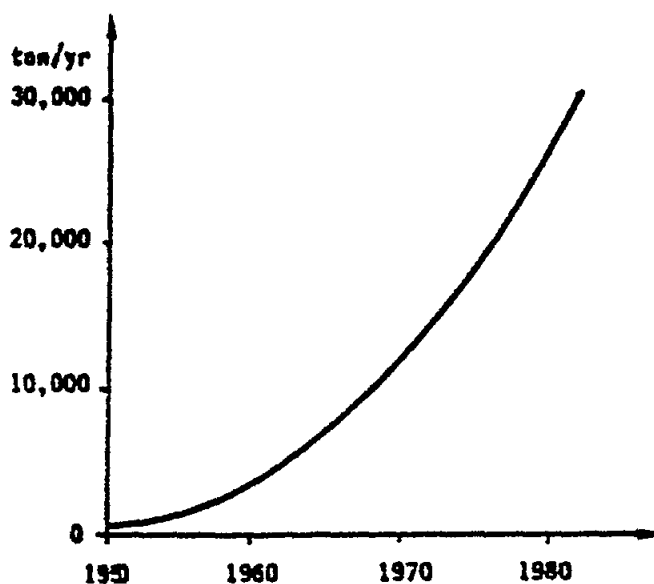


Fig. 1 Worldwide uses of organotin compounds

Table I

Uses of organotin compounds (from Blunden et al., 1984).

use	compound
	R_3SnX
Agriculture (fungicides, etc.)	Ph_3SnX ($X=OH, OAc$)
(acaricides)	$(cyclo-C_6H_{11})_3SnX$
	$(X=OH, \overbrace{-N-C=N-C=N}^{\text{H} \quad \text{H}})$
	$((PhMe_2CCH_2)_3Sn)_2O$
Antifouling paints (biocides)	Ph_3SnX ($X=OH, OAc, F, Cl..$)
	$Ph_3SnO.CO.CH_2CBr_2.CO.OSnPh_3$
	Bu_3SnX ($X=F, Cl, OAc$)
	$(Bu_3Sn)_2O$
	$Bu_3SnO.CO.CH_2CBr_2.CO.OSnBu_3$
	$Bu_3SnO.CO.(CH_2)_4.CO.OSnBu_3$
	$(-CH_2CMe(CO.OSnBu_3)-)_n$

Table I (continued)

use	compound
Wood preservative fungicides	(Bu ₃ Sn) ₂ O Bu ₃ Sn(naphthenate) (Bu ₃ Sn) ₃ PO ₄
Stone preservation	(Bu ₃ Sn) ₂ O
Disinfectants	Bu ₃ SnO.CO.Ph (Bu ₃ Sn) ₂ O
Molluscicides	Bu ₃ SnF (Bu ₃ Sn) ₂ O
R_2SnX_2	
Heat and light stabilizers (PVC)	R ₂ Sn(SCH ₂ .CO.OOct ⁱ) ₂ (R=Me, Bu, Oct, BuO.CO.CH ₂ CH ₂) (R ₂ SnO.CO.CH:CH.CO.O) _n (R=Bu, Oct) R ₂ Sn(O.CO.CH:CH.CO.OR') ₂ (R=Bu; R'=Oct) Bu ₂ Sn(O.CO.C ₁₁ H ₂₃) ₂ Bu ₂ Sn(SC ₁₂ H ₂₅) ₂
Catalysts (silicones, polyurethane foams, transesterification reactions)	Bu ₂ Sn(O.CO.R') ₂ (R'=Me, Oct, C ₁₁ H ₂₃) (Bu ₂ SnO) _n
Antihelminthics (for poultry)	Bu ₂ SN(O.CO.C ₁₁ H ₂₃) ₂
R_2SnX_3	
Heat stabilizers (PVC)	RSn(SCH ₂ .CO.OOct ⁱ) ₃ (R=Me, Bu, Oct, BuO.CO.C ₂ H ₄) (BuSnS _{1.5}) ₄
Catalysts (transesterification react.)	(BuSn(O)OH) _n BuSn(OH) ₂ Cl

In addition there are minor uses, essentially related to industrial activities, including heat stabilization of material other than PVC (transformer and lubricating oils, rubber paints, cellulose acetate, polyethylene and polypropylene) by diorganotin compounds (Thompson et al., 1985), as well as the waterproofing of paper and textiles (Luijten, 1972; UK DOE, 1986).

The biocidal applications are estimated to account for about 30% of total present use. In agriculture some organotin compounds (triphenyl- and tricyclohexyl-derivatives; Worthing and Walker, 1983) are used as fungicides and acaricides. Bis(tributyltin) oxide is used as a wood preservative (Blunden and Chapman, 1982). A minor use, although rapidly increasing in recent years, is as an antifouling agent in water; microorganisms, plants and animals can settle on submerged parts of boats, ships, docks, and in water-cooling pipes of coastal power stations and of industrial plant. Marine fouling of this type represents a serious problem for the shipping industry and also for pleasure boat owners by increasing hull friction, thus reducing vessel speed and increasing fuel consumption. Also, sub-surface fouling accelerates corrosion and makes maintenance more expensive, blocks seawater pipes and ships' valves, and alters signals from immersed acoustic and electronic navigation devices. As reported by Simmonds (1986), in 1952 about 2,000 species of fouling organisms had been identified and the list is now probably much longer. Many antifouling systems have been used in the past to control these organisms, ranging from copper and lead sheeting to the introduction of antifouling paints containing copper, lead, arsenic and mercury (UK DOE, 1986). Because of the high toxic potential to man of arsenic, mercury and lead, and some corrosion problems caused by the use of copper (as cuprous oxide), triorganotin-based antifouling paints were introduced some 20 years ago. These paints have as active ingredients bis(tributyltin) oxide, tributyltin fluoride and other tributyl- and triphenyltin salts (Evans and Smith, 1975).

A schematic representation of the relative weight of the biocidal and nonbiocidal uses of organotin compounds is given in Fig. 2.

2.2 Routes of entry into the marine environment

In principle, contaminants can reach the marine environment both directly via air or water as a result of losses during production and processing, use and disposal, and indirectly as a consequence of biotic and abiotic transformations.

At present little information is available in the current scientific literature on amounts of organotin compounds released into the environment by way of production and processing operations. So far as the marine environment is concerned, taking into account the high toxicity of some organotin derivatives for aquatic organisms, the absence of information on pollution incidents from these sources (except as accidental spills) indicates that they may not be important. However, identification of the major production industries in the Mediterranean basin, and an evaluation of losses of these compounds into their surrounding environment, might be a subject for future research and investigation.

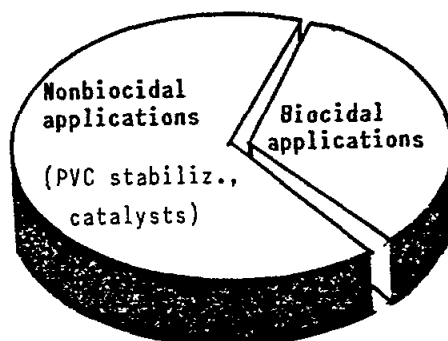


Fig. 2 Uses of organotin compounds (1980)

Non-biocidal uses

As the major use of organotin compounds is as a stabilizer in rigid PVC, the potential of this use as an environmental contamination source must be considered. Organotin compounds used for this purpose are essentially diorganotin (with a minor component of monoorganotin) derivatives (Blunden *et al.*, 1984; Table I). The stabilized PVC is currently used for potable water piping, beverage bottles and food packaging. This indicates that the rate of release of these diorganotin derivatives into water should be very low, in order to avoid contamination of food and beverages for human consumption (Blunden *et al.*, 1984).

Little is known about the environmental fate of diorganotin compounds arising from stabilized PVC, or other materials produced by means of catalysis by organotin derivatives (such as polyurethane foams and silicone elastomers). The incineration of waste containing such material is assumed to transform organotins into inorganic tin (Bock, 1981), but disposal by landfill could result in organotin compounds derived from plastics occurring in the leachate. However, leaching of dibutyltin compounds from PVC and other materials is likely to be minimal because of a low release rate from plastic matrices, and a relatively high affinity for the soil.

The key physico-chemical property regulating these phenomena is water solubility. For diorganotin compounds (excluding dimethyltin derivatives eg. Me_2SnCl_2), the solubility in water is of the order of 10 mg l^{-1} or less, and decreases with the length of the alkyl chains (Table II).

Considering that the locations of the majority of use and disposal sites of these chemicals are inland and relatively far from the marine environment, some time will be taken for them to reach the sea. Taking into account the present knowledge on degradation rates of diorganotin compounds, the actual loads of these contaminants reaching the Mediterranean from land-based sources by way of leaching, runoff and transportation via water, would appear to be negligible. Similar conclusions can be derived for the soil-air route, because of the low volatility and UV light instability of these chemicals.

Table II

Aqueous solubility of some diorganotin compounds
(from Blunden et al., 1984).

compound	solubility in dist. water (mg l ⁻¹)
Me ₂ SnCl ₂	20,000
Bu ₂ SnCl ₂	4-50
Bu ₂ Sn(OAc)	6
Bu ₂ Sn(O.C.Oct ⁱ) ₂	6
Oct ₂ SnCl ₂	<1

In conclusion, the load of diorganotin compounds likely to reach the marine environment, and the Mediterranean in particular, from nonbiocidal applications, by way of water and air transport appears at present to be of secondary importance.

Biocidal uses

Biocidal uses account for about 30% of total organotin manufacture. This is roughly divided equally between uses in agriculture as wood preervatives, and for antifouling treatments.

The compounds involved are mainly triorganotins; about 3-4,000 tonnes/annum are used for each of these categories of use.

Agricultural use is characterized by dispersive application to land, and by leaching into water they could generate many secondary pollution (nonpoint) sources. Because of the absence of accurate information on the actual usage and occurrence of these pesticides (mainly tricyclohexyltin and triphenyltin derivatives) in the Mediterranean area, predictions of their distribution in the environment have to be made by use of a model.

The predicted environmental distribution of fentin hydroxide (Ph₃SnOH, a non-systemic fungicide) applied at 250-450 g/ha (Worthing and Walker, 1983), into Mackay's 'Unit World' (Mackay 1979; Mackay and Paterson, 1981) is shown in Table III.

Table III

The equilibrium environmental distribution (20 °C) of fentin hydroxide, calculated from a fugacity model (Mackay, 1979). Input data: molecular weight 367; melting point 118 °C; water solubility 1 mg l⁻¹; vapour pressure 47 uPa (Worthing and Walker, 1983).

compartment	accessible volume (m ³)	% distribution
air	6X10 ⁹	0.026
water	7X10 ⁶	4.285
soil	4.5X10 ⁴	49.147
aquatic biomass	7	0.015
susp. solids	35	0.077
sediments	2.1X10 ⁴	46.447

This Unit World represents about 1/500,000,000 of the biosphere but assuming no degradation occurs, the chemical should partition in this manner on a global scale at equilibrium. Although this is a very crude model, the calculations do show that fentin hydroxide has a high affinity for soils and sediments, little for water and very weak for air. From these predictions it seems reasonable to conclude that only a very small percentage of this pesticide, when used in inland areas, will reach the sea. Similar conclusions can be reached for other triorganotin pesticides, all of which are characterized by similar high affinities for soil.

An evaluation of the pollution potential for triorganotin compounds in the Mediterranean can be made on the assumption that they are at equilibrium in the total biosphere, so that 5% of the total load is in the water. In a "worst possible case" scenario, if the annual global production for biocidal applications in agriculture and as a wood preservative (ca. 7,000 tonnes) was used in the Mediterranean area, and 5% was transported to the sea (volume 3.5 million km³) then this input would result in an average concentration of 0.1 ng l⁻¹ in the water.

This value is at least one order of magnitude below the "no-observed-effect level", NOEL, for triorganotin compounds (see Section 6.2) and, as it does not take into account degradation rates, it represents an over-estimation of several orders of magnitude over the level which might be obtained from these sources. Although estuaries will contain higher concentrations, these are unlikely to reach the NOEL.

In contrast, the input of organotins into marine environments from the use of antifouling treatments (3-4,000 tonnes per year worldwide, at present) differs from the other biocidal compounds in that their use is in the aquatic environment itself. Therefore, the load from this source will be more important than those from all other uses because although the possibility of large scale effects (eg. throughout the Mediterranean) is extremely remote, there is little doubt that severe contamination problems could occur on a local scale.

In conclusion, an analysis of the properties and uses of organotin compounds indicates that those used in antifoulants represent the priority problem in the marine environment.

3. SOURCES AND INPUTS INTO THE MEDITERRANEAN

At present there is no information on the theoretical or actual load of organotin compounds discharged into the Mediterranean. However, as shown above, it seems likely that the greatest pollution potential for the Mediterranean arises from biocidal use of triorganotin compounds in antifouling compounds, localised around areas where these substances are commonly used.

However, methyltin produced by the methylation of inorganic tin, both by biological and abiotic mechanisms should also be considered as a possible source of these chemicals in the marine ecosystem (Thompson *et al.*, 1985). Such methyl-derivatives (which are much less toxic to aquatic organisms) are often detected in areas contaminated by the more toxic tributyl- and triphenyltin compounds and their presence is more likely to be the result of biodegradation of these substances.

3.1 Organotin compounds as antifouling agents

The main uses of antifouling agents are in cooling-water pipes for electric power plants and other industries such as chemical and steel factories, and in paints for boats, ships, and marine structures. The use of TBT coatings on structures used in mariculture may represent a minor input to the marine environment.

In considering the organotin compounds used as antifoulants for cooling system protection (mainly tributyltin derivatives), more information is needed about the number, location and the treatment programs of the industrial plants which use these chemicals. The potential load to the marine environment originating from this use may not be negligible. For example $7\text{--}10\text{ ug l}^{-1}$ (as active ingredient, eg. bis(tributyltin) oxide) is the effective concentration for protecting pipes against fouling organisms; the water flow in these pipes may range from $10,000$ to $200,000\text{ m}^3\text{ h}^{-1}$.

This means that from these treated pipes, between 1.7 and 48 kg d^{-1} of tributyltin compounds could be discharged into the sea. Such a load could be relatively significant as 15 kg d^{-1} represents the input of tributyltin from 100 large ships (ie. 100 metre in length) with $1,500\text{ m}^2$ of painted surface each, assuming a constant release rate of $10\text{ ug cm}^{-2}\text{ d}$.

As stated above, organotin-based antifouling paints are replacing previous formulations such as those containing only cuprous oxide because they do not promote corrosion (particularly in aluminium vessels) and are said to give longer protection. Also, organotins can be degraded to inorganic tin (Sn IV), which is not considered to be of high toxicological importance.

The main triorganotin compounds used are bis(tributyltin) oxide, tributyltin fluoride, and, to a lesser extent, triphenyltin salts. These compounds may be incorporated into a polymer matrix in the so called "free-association" paints, or they can be directly attached to a polymer ("self-polishing" or "ablativ" paints). The former type of paint is characterized by a shorter life-time (1-2 years) with the leaching of active ingredients following an exponential decay (Fig. 3). The leaching rate becomes more regular in the latter type (Fig. 3) because the active ingredients are released when the organotin-ester linkage is hydrolysed by seawater. The depleted ester layer, which is composed of hydrophilic free carboxylate groups has little integral strength and is eroded by water movement, so exposing a new layer of organotin-containing polymer (Stebbing, 1985).

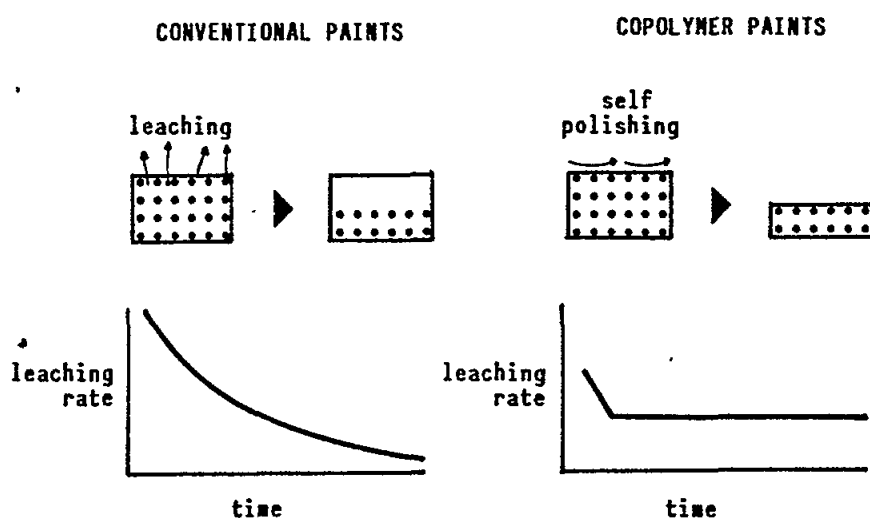


Fig. 3 Schematic representation of the organotin release rate in free association and copolymer paints (from Stebbing, 1985)

The leaching rate represents the input rate of these contaminants into the marine environment. Therefore, the results of quantitative leaching rate tests carried out by the UK Ministry of Agriculture, Fisheries and Food (MAFF) and from the Paintmakers' Association of Great Britain (UK DOE, 1986; Fig. 4) are of considerable relevance in this context.

It is important to note that the free association paints have to provide a leaching rate of $1-5 \text{ ug cm}^{-2} \text{ d}$ in order to give effective protection even after long periods of immersion. Because the leaching rate is an exponential decay, the initial rates are generally much higher at $15-50 \text{ ug cm}^{-2} \text{ d}$ (Fig. 4). According to the UK Paintmakers' Association, the release of tributyl tin from copolymer paints is less than one quarter of that from free association paints over a season (Fig. 4 A; UK DOE, 1986). As shown in Fig. 4, different results were obtained by the UK MAFF using a different experimental protocol; the total emission of organotin compounds from copolymer paints appears to be lower than the input from free association paint in winter, but very similar in summer.

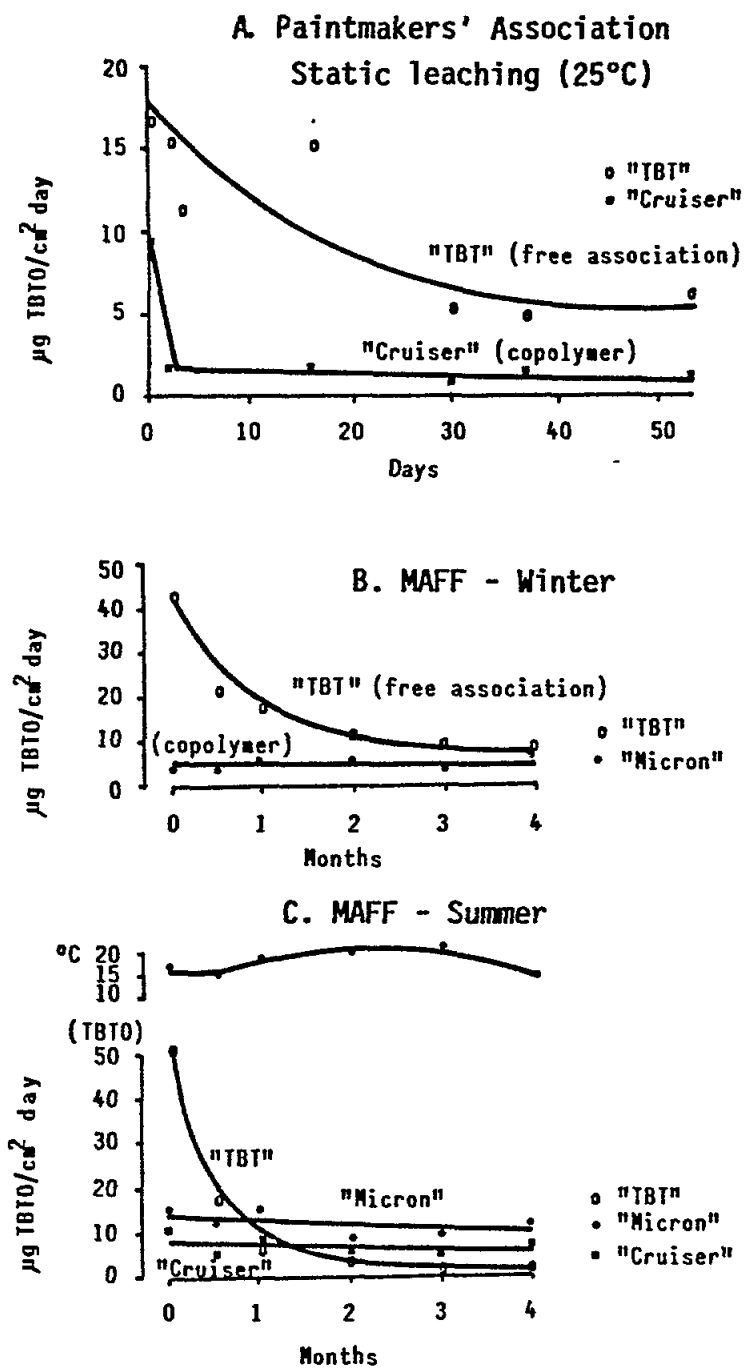


Fig. 4 Results of leaching rate tests (from UK DOE, 1986)

The present use of these paints on small boats and large ships leads to a generally diffuse load of TBT and to a lesser extent TPT, which could probably be assumed as negligible on a "total Mediterranean" basis. On the other hand, experience elsewhere in Europe and N. America indicates that high contamination levels can be expected in particular locations such as marinas, moorings and harbours where a large treated surface is immersed in shallow waters, and where the exchange of water is low. Also, localised inputs can occur from the disposal of unused or spilt paints, old containers in sites where boats are cleaned before repainting, and dry docks where old paint is removed in particulate form and discharged into the sea by wash-out or runoff.

4. ENVIRONMENTAL DISTRIBUTION OF ORGANOTIN COMPOUNDS

The environmental distribution, pathways and fate of contaminants are controlled by both environmental and intrinsic factors. Whilst the environmental factors (eg. temperature, pH, turbulence, advection...) fluctuate within a relatively large range as a function of location and time, intrinsic factors are strictly related to physico-chemical and partition properties of the pollutant. A schematic representation of transport and transformation processes for chemical compounds in environmental compartments is shown in Fig. 5.

4.1 Evaluative approaches

The main trends in transportation and distribution phenomena for chemicals can be calculated from their basic physico-chemical properties, such as water solubility (S) and vapour pressure (v.p.); with a high value of S, the chemical will show considerable affinity for the aqueous phase, whilst a low S value indicates a tendency to migrate away from water. Water solubility is also correlated with uptake by biota and with adsorption-desorption on solid substrates in the water.

The bioaffinity of a chemical substance can be expressed as its bioconcentration factor, BCF, which can be defined as the ratio between the concentration of a chemical in a test organism and the concentration of the same compound in the environmental compartment surrounding the organism, at equilibrium; in aquatic systems for example, it is the ratio between the concentration in a fish or a mollusc and that in the surrounding water.

4.2 Evaluating the environmental distribution of relevant organotin compounds

The main triphenyltin (TPT) compounds used as biocides are the chloride Ph_3SnCl , the acetate $\text{Ph}_3\text{SnOCOCH}_3$, and the hydroxide Ph_3SnOH , which are little used as antifoulants. The principal antifouling agents are the tributyltin compounds; the chloride (Bu_3SnCl ; TBTCl), and the bis(tri-n-butyltin) oxide ($\text{Bu}_3\text{Sn})_2\text{O}$ or TBTO).

There is little consensus in the literature on tributyltin speciation products in seawater: Eng and coworkers (1986) found that the two tributyltin compounds mentioned above were all converted in artificial seawater to the hydroxide analog (TBTOH). On the other hand Laughlin *et al.*, (1986a) found that TBTO dissolved in seawater resulted in an equilibrium mixture of speciation products composed of TBTCl, TBTOH, the hydroxy complex (TBTOH_2), and a tributyltin carbonate species; the equilibrium species composition was dependent on the concentration of Cl ion, dissolved CO_2 and pH. At a pH ca. 8, which is typical of seawater, three butyltin products were found: TBTCl, TBTOH and the carbonate species, where TBTCl accounted for 60% of the tributyltin analogs.

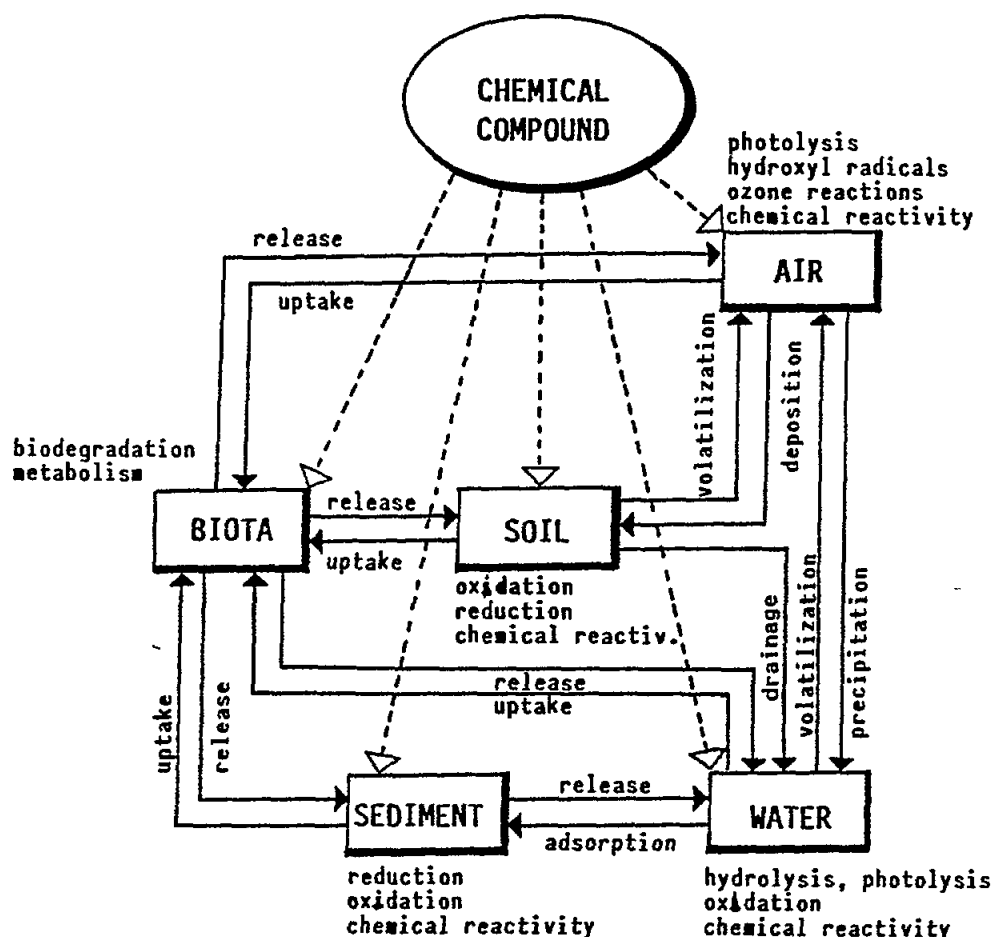


Fig. 5 Transport and transformation processes for chemical compounds in environmental compartments (from Calamari and Bacci, 1987)

As in the case of many other chemicals, information on the main physico-chemical properties is incomplete and sometimes contradictory; water solubilities may range within an order of magnitude and there is little information on vapour pressures. However, from the water solubility and the vapour pressure values of both TPT and TBT analogs, they generally appear to be relatively lipophilic chemicals of low volatility.

The solubility of the TBT compounds in seawater is of the order of 10 mg l^{-1} , while that for TPT derivatives is lower at 1 mg l^{-1} or less (Table IV). However, while TPT analogs are solid, with a m.p. of the order of 100°C (Table IV), TBT analogs are liquids. Nevertheless, the two groups have similar octanol-water partition coefficient (K_{ow}) values; Yalkowsky *et al.* (1983) found that the crystal interaction energy of solids has a significant effect on solubility, but has no effect on partitioning.

Octanol-water partition coefficients for TPTCl and TBTO are given in Table V. These K_{ow} values for TPTCl and TBTO are more similar than their water solubilities (Table IV); a factor of 2 compared with an order of magnitude.

Table IV

Solubilities in water and seawater and vapour pressures of principal TPT and TBT compounds.

compound	solubility (mg l ⁻¹)		m.p. (°C)	v.p. (mmHg)
	water	seawater		
TPTCl	40 (20°C)* 78 (30°C)*	<1 (ca. 20°C)*	105-107*	5X10 ⁻⁴ (150-200°C)* 0.5 (185°C)*
TPTOH	8 (20°C)*	<1 (ca. 20°C)*	118-120*	4X10 ⁻⁷ (20°C)+
TPTOAc	<3.3-28 (20°C)*	<1 (20°C)*	120-124.5*	1,3 10 ⁻⁶ (30°C) ⁱ
TBTCl	17**	5.4-50**	liquid	no data
TBTO	18-19.5**	1.4-10**	liquid	6.4X10 ⁻⁷ (20°C)** ~ 5X10 ⁻⁶ ⁱⁱ 1.2X10 ⁻⁴ (20°C)**

*Bock, 1981; +Worthing and Walker, 1983; ⁱWHO, 1976; **Blunden et al., 1984; ⁱⁱSchweinfurth and Günzel, 1987.

Table V

Octanol-water partition coefficients (K_{OW}) for two organotin compounds.

compound	Log K _{OW}	reference
TPTCl	4.1	Wulf and Byington (1975)
TBTO	3.74-3.85	Laughlin <u>et al.</u> (1986a)

The K_{OW} was shown to be related to salinity, with a minimum value of 5500, at 25‰ and increasing at higher or lower salinities, to a maximum value of 7000 in deionized water (Fig. 6).

According to Laughlin et al. (1986a), the effect of salinity on K_{OW} is negligible within the range 15-32‰ (Fig. 6).

It can be predicted that for a marine sediment containing 4% of organic carbon and a density of 1.5 g cm⁻³, the sediment/water partition coefficient expected for TBTO and TPTCl will be in the order of 10², and the expected BCF value will range from 300 and 600. Higher BCF values for sediments have been obtained from laboratory experiments (Laughlin et al., 1986b).

Concluding this subsection, TBT and TBT derivatives are chemicals which, in marine ecosystems, will tend to accumulate in sediments. Whether this will occur in practice will depend on rates of degradation in water and sediment. (Section 4.5.2).

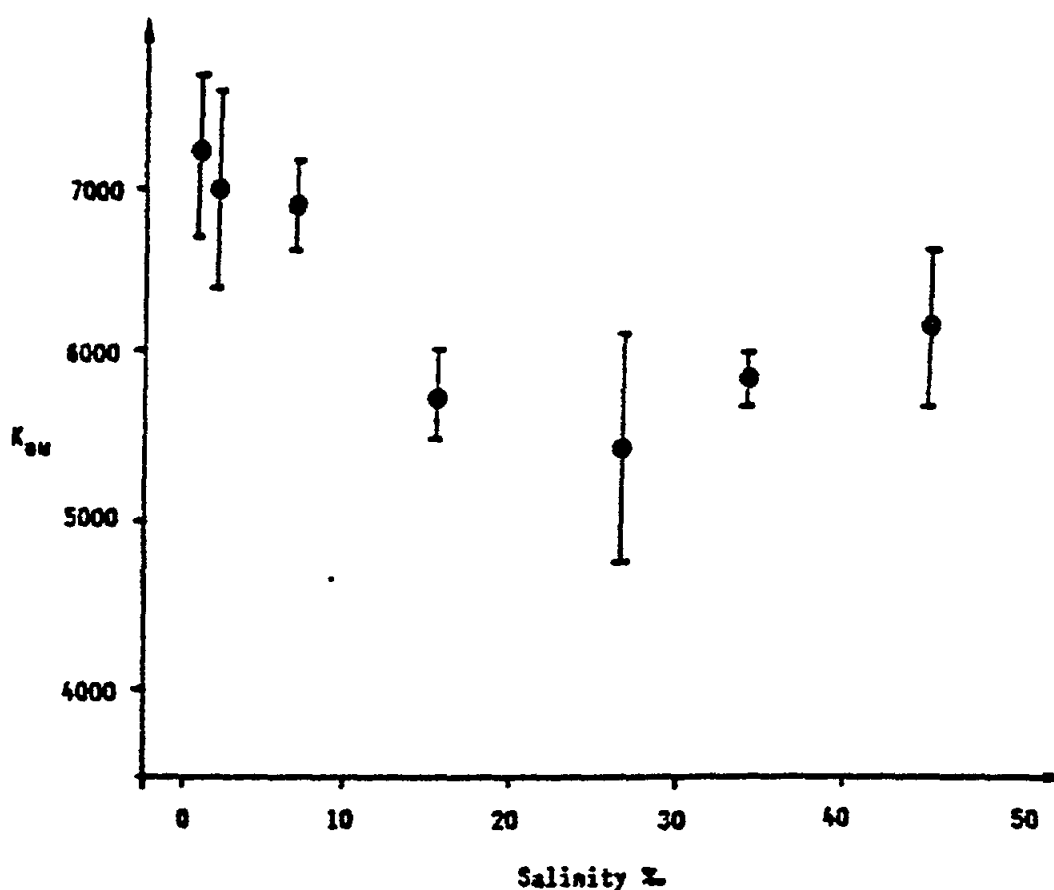


Fig. 6 Trend of the octanol-water partition coefficient, K_{ow} , of TBTO as a function of salinity (from Laughlin et al., 1986a)

4.3 Analytical techniques

Several analytical approaches have been used for the quantitative determination of organotin compounds in environmental matrices. These include spectrophotometry and spectrofluorimetry, electrochemical techniques, atomic absorption spectrometry, liquid chromatography and gas chromatography. Other techniques such as infrared spectrometry, nuclear magnetic resonance and Mossbauer spectrometry can be used to characterise tin compounds and to investigate on their molecular structures (Crompton, 1974), but these have received little attention from environmental chemists because of their low sensitivity.

4.3.1 Spectrophotometry, spectrofluorimetry and electrochemistry

As recently reported by Thompson et al. (1985), the earliest method for the analysis of organotins by spectrophotometry was that of Aldridge and Cremer (1957) for the colorimetric determination of diethyltin and triethyltin compounds. This method is based on the reaction of diethyltin and triethyltin chlorides with dithizone, resulting in coloured complexes; the method differentiates between the dialkyltin and trialkyltin species, without determining the identity of the alkyl groups. Other colorimetric reagents,

such as diphenylcarbazone, dithiol, phenylfluorone and pyrocatechol violet, have been used (Sherman and Carlson, 1980; Omar and Bowen, 1982). The limitation of these methods is that all these reagents form complexes with inorganic tin as well as with many other metals. Therefore, for organotin determinations, the sample must be mineralised to obtain inorganic tin, thus requiring an efficient pretreatment to separate out the different organotin compounds.

Fluorimetric techniques are generally more sensitive. Vernon (1974) used 3-hydroxyflavone in the determination of triphenyltin species in potatoes; a similar technique was used for water samples by Blunden and Chapman (1978). Concentrations as low as 0.004 mg l^{-1} of triphenyltin species can be readily determined.

Electrochemical techniques, such as polarography, anodic stripping voltametry (ASV) and potentiometric titrations, have been used to analyse organotin compounds both in aqueous and nonaqueous media. The ASV technique is generally more sensitive than other electrochemical methods, with detection limits of about 10 nmol l^{-1} .

In natural water samples the expected levels of organotin compounds are of the order of picomols per litre, so that electrochemical methods cannot be considered suitable for environmental analysis.

4.3.2 Atomic absorption spectrometry

Atomic absorption spectrometry (AAS) techniques are, in general, sufficiently sensitive for environmental purposes (part-per- 10^{12} level), particularly when the flame standard atomizer (air-acetylene) is replaced by an electrothermal atomizer (eg graphite furnace, Short, 1987; quartz-tube furnace, Hodge *et al.*, 1979), or provided with a hydride generation system (Hodge *et al.*, 1979). However, this technique in principle is not able to distinguish between the various organotin compounds, but measures only inorganic tin after mineralization of the sample.

To overcome this lack of specificity of AAS methods based on the detection of total (inorganic) tin, a combination of tin hydride generation (by NaBH_4) and cryogenic trap was developed for the separation and determination of inorganic tin and organotin compounds (Braman and Tompkins, 1979; Hodge *et al.*, 1979). According to Hodge *et al.* (1979), stannane (SnH_4) and organotin hydrides (produced by the reaction of NaBH_4 with the corresponding organotin halides present in aqueous solution) can be separated on the basis of their boiling points (-52°C for SnH_4 , and ranging from 1.4 to about 280°C for organotin compounds), by means of a cold trap. By this technique, nanogram or subnanogram amounts of Sn(IV) , and the halides of methyl-, dimethyl- and trimethyltin, diethyl- and triethyltin, n-butyl-, di-n-butyl- and tri-n-butyltin, as well as phenyltin can be determined.

4.3.3 Liquid chromatography

This technique is limited at present by the lack of sufficiently sensitive detectors. However, liquid chromatography can provide the means to separate different organotin compounds, without the need to derivatize the chemicals present in the original sample. For this reason, several attempts have been made in recent years to couple liquid chromatography specificity with AAS sensitivity. Thompson *et al.* (1985), describe the two main approaches in combining an atomic absorption spectrophotometer equipped with a graphite furnace, with a liquid chromatograph:-

- (i) installing a sampling device between the liquid chromatograph and the furnace, to collect the effluent and inject it into the atomizer;
- (ii) converting the analytes on-line to volatile derivatives for continuous feeding to the furnace.

Jewett and Brinckman (1981) used the first method and connected a high-performance liquid chromatograph (HPLC) with a graphite-furnace atomic absorption spectrophotometer (GFAA), in order to study the speciation of di- and triorganotins in water. On-line hydride generation technique has been used by Burns *et al.* (1981) to determine tin tetraalkyls and alkyltin chlorides with a sensitivity suitable for environmental samples.

4.3.4 Gas chromatography

The main requirement for the determination of chemicals by gas chromatography (GC) is that they should be sufficiently volatile to be separated in the chromatographic column. To achieve this, hydrated alkyltin ions and polar congeners are now derivatized to more volatile species.

One of the most used derivatization techniques is alkylation by means of a Grignard reagent (MgRX , where R is an alkyl- or arylgroup and X a halogen). In this way, the mono-, di-, and triorganotin compounds are transformed to the more volatile tetraorganotins by adding new organic radicals (eg. the n-pentyl-, Unger *et al.*, 1986). Generally, there is no rearrangement of the original chemical species, which can then be easily recognised.

Another derivatization technique is hydridization with sodium borohydride (NaBH_4), as for AAS. Organotin hydrides ($\text{R}_n\text{SnH}_{4-n}$) are collected in traps, such as cold traps or "purge and trap" systems (Jackson *et al.*, 1982; Olson *et al.*, 1983), or extracted into an organic solvent (eg. dichloromethane; Matthias *et al.*, 1986).

In conventional GC analysis, mass spectrometers (MS), electron capture (EC) and flame photometric (FP) detectors have been used successfully. Butyltin compounds, in the 1-100 ng Sn l^{-1} range have been detected by GC-MS in estuarine water samples (Unger *et al.*, 1986). A solid-phase extraction method, followed by GC-ECD has recently been proposed by Junk and Richard (1987) for determining tributyltin chloride in seawater.

At present, the most promising detector for gas chromatographic analysis of organotin compounds in environmental samples seems to be the flame photometric detector (FPD), as modified by Aue and Flinn (1980). Sub-picogram quantities of organotin compounds can be determined by the GC-FPD technique (Aue and Flinn, 1977; 1980). Matthias *et al.* (1986) have recently described a comprehensive method for the determination of methyl- and butyltin species in water samples using a simultaneous hydridization/extraction procedure, followed by GC-FPD. A similar procedure was used for the determination of butyltin species in water from UK estuaries (Waldock, Thain and Waite, 1987). However, Maguire and Tkacz (1983) found that residues of SnO_2 produced by the detector flame may cause a decrease in sensitivity; also, this detector can easily be contaminated by tropolone, a complexing agent used in some procedures for the extraction of butyltin species from water and sediments.

Atomic absorption spectrophotometry has been used as a detector for the gas chromatographic analysis of several organometallic compounds. Chau et al. (1982) coupled GC with AAS for the determination of organotin compounds in water. Maguire et al. (1986) studied the occurrence of organotin compounds in water and sediment samples from Canada, using packed column gas chromatography coupled with quartz tube furnace atomic absorption spectrophotometry.

In concluding this section, it should be pointed out that analytical techniques for organotin compounds in environmental samples are rapidly evolving, reflecting the growing concern about the environmental fate and toxicology of these chemicals. At present there are analytical methods available which have a sufficient sensitivity and capability to separate and determine the principal chemical species in water samples. In the past, the lack of suitable and reliable methods for organotin species in matrices other than water has prevented a corresponding data base being established. Nevertheless, the techniques for the determination of organotin compounds in sediments and biota are rapidly improving: an international intercalibration exercise has recently been carried out by 7 different laboratories to analyse butyltins in mussel tissue and sediment sample (Stephenson et al., 1987). Most of the results, although obtained with different pretreatments and detection apparatus (GC-FPD, graphite furnace AAS, and GC-AAS), agreed within a factor of 2 to 3. This indicates that several techniques are now available for analysing environmental samples other than water, with a degree of accuracy which can be considered satisfactory for monitoring purposes.

In order to improve the accuracy of available analytical methods, the US National Bureau of Standards (NBS) distributed an aqueous solution of tributyltin (ca. 1 ug ml⁻¹, as Sn) to an international group of laboratories (Blair et al., 1987) in 1984. Subsequently, an intercomparison program on organotin measurement methods has been established (Blair et al., 1987).

4.4 Levels of organotin compounds in the environment

4.4.1 Inorganic tin in crustal rocks and soils

Crustal rocks and soils contain low concentrations of inorganic tin as shown in Table VI.

4.4.2 Dissolved inorganic tin in waters

Because of the low solubility in water of inorganic Sn(IV) compounds, levels of dissolved inorganic tin in seawater are at the ultra-trace level. As with other trace elements, the concentration of dissolved total inorganic tin in seawater has shown a decreasing trend during the last decades, reflecting an increased accuracy in the analytical methods used (Bruland, 1983). The background level for dissolved inorganic tin is probably within the range 0.1-1 ng l⁻¹.

4.4.3 Inorganic tin and organotin compounds; measured levels in aquatic ecosystems

During the last ten years a considerable research effort has been directed towards evaluating the extent to which freshwater and marine ecosystems are contaminated by tin and organotin compounds.

Table VI

Concentration of tin in crustal rocks and soils.

rock type	Concentration (mg kg ⁻¹)	Reference
Silicic rock	2.5	Smith and Burton (1972)
Basalts	1.7	"
Ultramorphic rocks	0.8	"
Red clays	3.4	"
Shales	6	Iverson and Brinckman (1978)
Soils	5.8	Ure and Berrow (1982)

Table VII shows the order of magnitude and the range of tin and organotin levels found in various components of the aquatic ecosystem. The main data obtained through the MED POL FAO/UNEP/IAEA/WHO pilot survey on organotins in selected Mediterranean areas are shown at the end of the table. This survey was organised to provide data on existing levels of organotins in the Mediterranean which were missing; it concentrated on locations where "hot spots" were likely to be present such as marinas, harbours etc. A detailed report on the survey appears as Annex to this document. Inorganic tin may be present in rainwater, freshwater and seawater at around 1 ng l⁻¹. Methyltin concentration are more varied at <0.01-1090 ng l⁻¹ (as Sn) in water samples, with the higher values at sites heavily contaminated by TBT and its derivatives (Maguire et al., 1982). In estuarine and marine waters no other organic species of tin such as phenyl or cyclohexyl derivatives have been reported (Thomspon et al., 1985).

Different objectives, rather than different analytical techniques, have led to heterogeneous sets of data. In some of these the main aim was to explore the possibility of methylation of inorganic tin, analogous to the methylation of mercury. Tugrul et al. (1983) occasionally found methyltins in some natural waters. They assumed that the methylation in waters was related to seasonal changes in the microorganism population and induced by some physical environmental parameter such as temperature and salinity. The limitation of this hypothesis is that information on the levels of butyltin species in these samples is missing. Most sediment samples collected from the Alexandria coastal area and analysed by Aboul Dahab (1988) contained monomethyltin (31 of 35 samples) and dimethyltin (29 of 35 samples) while trimethyltin was absent from most samples (detected in 6 out of 35 samples). Methyltin compounds may be derived from anthropogenic inputs, from methylation of inorganic tin, or from transformation of other organotin compounds, such as the TBT analogs (Maguire et al., 1986).

In locations where surfaces have been treated with TBT based antifoulants, the levels of TBT can exceed 1000 ng l⁻¹ in water and 10,000 ng g⁻¹ in sediments (Table VII). In a recent study, Waldock, Waite and Thain (1987) reported the concentrations of organotins in some UK rivers and estuaries, in a monitoring programme designed to verify the efficacy of control measures introduced in January 1986 by the UK Government. Fig. 7 shows the monthly variations of MBT, DBT, and TBT in estuarine water of the River Crouch (at the Burnham-on-Crouch sampling site) for the period January 1986-June 1987. The same figure shows the provisional environmental quality target (EQT) set by the UK Department of the Environment for TBT in water (20 ng l⁻¹). Generally TBT is the major component, followed by DBT and a small

Table VII

Inorganic tin and organotin compounds in aquatic ecosystems. Concentrations in water are as ng Sn l^{-1} ; sediments and biota are in ng Sn g^{-1} , dry weight. Q indicates the corresponding anion.

Sample	Location	Inorg.tin	MeSnO_3	Me_2SnO_2	Me_3SnQ	Bu_2SnQ_2	Bu_3SnQ	total tin	References
Seawater*	San Diego Bay, USA	6-38	1-4	8-24					Hodge et al., 1979
Rainwater,	Florida, USA	3-40	0.6-2.2	<0.01-7.4	<0.01-1.1			4-45	Braman and Tompkins, 1979
Rainwater	La Jolla, USA	1-3	nd-5						Tugrul et al., 1983
Freshwater	Lamas River, Turkey	5							"
Seawater	La Jolla, USA	3-6							"
Seawater	Lamas Harbour, Turkey	4-5	0.6-2.2	0.6					"
Seawater	Iskenderun Bay, Turkey	520-7700	13-21	11-22					"
Seawater	Iskenderun Bay, Turkey	7-110		nd-2.7					"
Sediments	Iskenderun Bay, Turkey	800-2100	0.03-0.4	0.1-2.4	0.04-0.4				"
Sediments	San Diego Bay, USA	3600	1-1.3	1.1-1.4	nd-0.12				"
Fish	NE Mediterranean, Turkey		0.4-1.3	1.4-1.6	7-8			86-260	"
Limpet, shell	NE Med., Turkey		0.2-1.4	0.1-0.7	0.4-1.6			13	"
Limpet, soft	NE Med., Turkey		0.6-2.4	1.0-10	0.5-38			50-75	"
Freshwater	Ontario, Canada	10-50100	54-1090	16-320	36	14-5730	5-285	4-1193	Maguire et al., 1982
Sediments (top 2 cm)	Ontario	114-5130				9.5-392	4.6-177	13-221	Maguire, 1984

Table VII (continued)

Sample	Location	Inorg.tin	MeSnO ₃	Me ₂ SnO ₂	Me ₃ SnO	BuSnO ₃	Bu ₂ SnO ₂	Bu ₃ SnO	total tin	References
Freshwater	Canada	nd-37200	nd-120	nd	nd-180	nd-1890	nd-1360	nd-2340		Meguire et al., 1986
Sediments	Canada	10-15500	nd-17190	nd-170	nd-750	nd-4730	nd-8510	nd-10780		"
Seawater	Chesapeake Bay, USA						nd-167	nd-432		Hall et al., 1987
Seawater	San Diego Bay, USA	1-10			nd-50	nd-148	nd-200	nd-200		Valkirs et al., 1986
Seawater	California, USA				nd-155	nd-235	nd-180	nd-180		Stallard et al., 1987
Sediments	California, USA				nd-40	nd-14	nd-9	nd-9		"
Seawater	Turkey	14-319								Salihoglu et al., 1987
Fish	Turkey							160-1460 ⁺		"
Limpet, soft	Turkey		nd-12.4	nd-5.3	nd-5.5			19-450		Yemencioğlu et al., 1987
Seawater	SW England, UK							< 40-3180		Cleary and Stebbing, 1985
Seawater	Crouch, Holford Point, UK				nd-3	3.5-8	0.8-10	0.8-10		Waldock, Thain and Waite, 1987
Seawater	Plymouth, Sutton Marina, UK				nd-130	7-146	34-520	34-520		"
Dogwhelk	Loch Crinan, Scotland							1800-328000 ⁺		Davies et al., 1987
Seawater	Arcachon Bay, France							500-5050		Alzieu et al., 1986
Oyster	Arcachon Bay, France							min300-7000		Alzieu et al., 1986

Table VII (continued)

Sample	Location	Inorg.tin	MeSnO ₃	Me ₂ SnO ₂	Me ₃ SnO	MeSnO ₃	Bu ₂ SnO ₂	Bu ₃ SnO	total tin	References
Sediment	Alexandria coastal belt	310-5200	nd-1200	nd-135	nd-80	nd-450	nd-425	30-1375		Aboul Dahab (1988)
Seawater	Fossi Medicei, Italy					<100	65-385	1125-3180		Bacci and Gaggi (1989) and FAO/UNEP/IAEA/WHO (1988)
Seawater	Leghorn harbour, Italy					<100	<20-340	<20-810		"
Seawater	San Vincenzo marina, Italy					<100	45-170	260-570		"
Seawater	Oscina marina, Italy					<100	90-750	440-3930		"
Seawater	Punta Ala marina, Italy					<100	100-190	505-960		"
Seawater	Marseille harbour, France					20-98	38-141	41-201		FAO/UNEP/IAEA/WHO (1988)
Seawater	Cap d'Agde marina, France					16-56	16-36	34-536		"
Seawater	Bardol marina, France					<1-83	<1-161	10-390		"
Seawater	Thau mariculture area, France					<1-21	<1-38	<2-16		"
Seawater	Marmaris marina, Turkey					<0.5	121-742	11-353		"

* Seawater and freshwater values reported in this table are referring to subsurface samples (no microlayer)
 + To transform the results reported on fresh weight basis, a ratio fresh/dry of 4.5 was used

amount of MBT. The organotin levels are at a minimum in winter, and rise rapidly in April and May, due to the launching of newly painted yachts; levels below the EQT were reached only after the following October. A similar trend, but with levels one order of magnitude as high as those in Fig. 7 have been reported by the same authors for water samples collected at a marina in Sutton Harbour during 1986 (Fig. 8). However, the ratio of TBT:DBT is higher, probably reflecting the proximity to the source of TBT.

Organotin concentrations in seawater and freshwater reported so far are essentially those in subsurface samples. Higher levels of organotin compounds occur in the surface microlayer as shown in Table VIII.

The enhancement of organotin compound concentrations, particularly of TBT, in the surface microlayer is related to their lipophilic properties.

4.4.4 Bioconcentration potential of organotin compounds

The lipophilic nature of some organotin compounds, particularly tributyltin, can cause contamination problems in the marine fish farming industry. These chemicals have been applied to sea pens and marine cages to prevent biofouling; they are then slowly released and can be taken up by the cultivated species. Short and Thrower (1986a) have found 18-65 ng l⁻¹ of TBT in seawater samples collected in sea pens for salmon farming. Muscle tissue of chinook salmon, *Oncorhynchus tshawytscha*, reared for 3 to 19 months in sea pens treated with TBT, contained organotin concentrations of 0.28-0.90 µg g⁻¹ as TBT (Table IX).

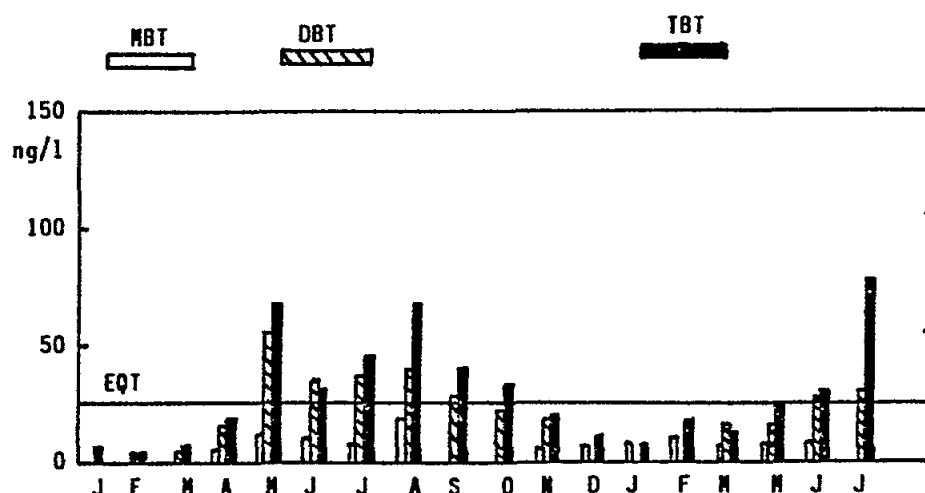


Fig. 7 Organotin compounds in water samples from the River Crouch (Burnham-on-Crouch, 1986-87; from Waldock, Waite and Thain, 1987)

Most of the common cooking practices (such as microwave, pan frying and boiling) were found to destroy or remove from 24 to 45% of butyltins from salmon flesh (Short and Thrower, 1986a).

Blue mussels, *Mytilus edulis*, accumulated bis (tributyltin) oxide (TBTO) when it was either dissolved in water or associated with phytoplankton *Isochrysis galbana*. Higher TBT burdens were found when accumulation occurred via the ingestion of treated phytoplankton (Laughlin *et al.*, 1986b). TBT-exposed mussels returned to clean water, had a depuration half life of about 14 d (Laughlin *et al.*, 1986b).

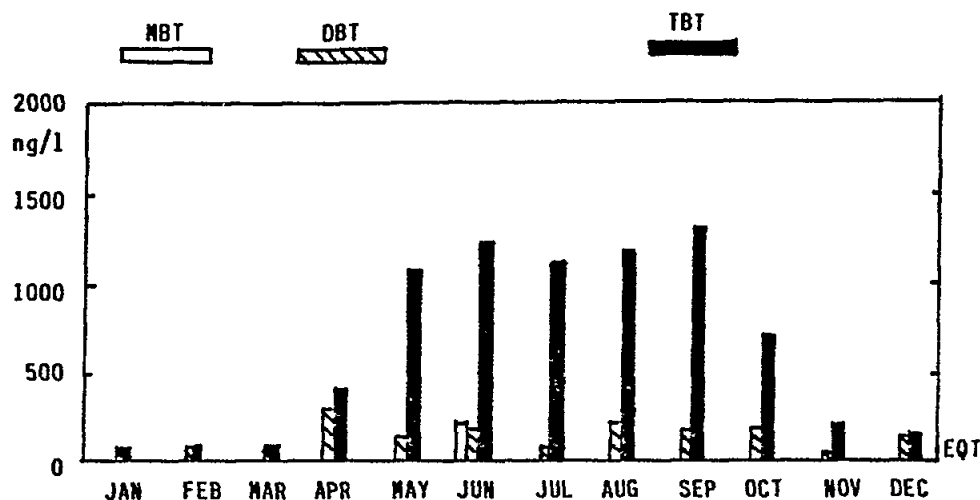


Fig. 8 Organotin compounds in water samples from Sutton Harbour; ns = not sampled. From Waldock, Waite and Thain, 1987).

Table VIII

Concentration of TBT and organotin compounds, ng Sn l⁻¹, in surface microlayer and subsurface water samples.

Sample location	Depth of microlayer (um)	surface microlayer	subsurface	reference
<u>TBT</u>				
Canada				
Great Lakes	-60	<4-24927	<4-1187	Maguire <i>et al.</i> , 1982
USA				
Chesapeake Bay	-30	<8-186	<8-468	Hall <i>et al.</i> , 1986
San Diego Bay		24-100	4-72	Valkirs <i>et al.</i> , 1986
Great Bay estuary	-40-70	306	2	Donard <i>et al.</i> , 1986
<u>Organotin compounds</u>				
UK				
Devon and Cornwall	-280-300	24-1069	<8-289	Cleary and Stebbing, 1987a
Devon and Cornwall	-40-70	119-3620	9-300	Cleary and Stebbing, 1987b
Essex	-280-300	17-91	11-41	"
Essex	-40-70	163-550	17-22	"
Norfolk	-280-300	89-552	8-396	"
Norfolk	-40-70	166-1600	8-396	"

Table IX

Concentrations of butyltins in the muscle tissue of 1981, 1982 and 1983 brood-year chinook salmon reared in TBT-treated and untreated sea pens at Little Port Walter, Alaska. n = number of salmon analysed (in triplicate); 95% C.L. = 95% confidence limits.
From Short and Thrower (1986a).

Brood year	Residence time in TBT-treated sea pens (months)	Mean conc. of Butyltins (as TBT, $\mu\text{g g}^{-1}$)	n	95% C.L.
1981	19	0.90	4	0.80-1.00
1982	13	0.82	8	0.77-0.87
1983	3	0.28	7	0.24-0.32
1983	0	<0.013	12	

Young stages of Pacific oyster, Crassostrea gigas, and the European flat oyster, Ostrea edulis, treated with $0.15 \mu\text{g l}^{-1}$ tributyltin in flow-through experiments, rapidly accumulated tributyltin in their tissues. Near equilibrium was reached within 5-10 d exposure, with BCF values of ca. 1000-1500 for the European flat oyster and ca. 6000 for the Pacific oyster (Waldock et al., 1983). Bioconcentration factors of 10000 and 2000 were obtained by Waldock and Miller (1983) for Crassostrea gigas and Ostrea edulis, respectively.

Waldock and colleagues (1983) found that depuration of TBT from oysters was rapid, with 50% of the body burden being lost in about 6 d; little change was found over a further 20-day elimination period (Fig. 9).

In a contaminated estuary, Pacific oysters (Crassostrea gigas) concentrated organotin compounds, and particularly TBT, up to 16,000-fold in respect to the seawater level. The ratio of organotin compounds in oysters was similar to those of the water, and in contaminated sites the animals show rapid increase in body burden in the spring, and a plateau in summer (Fig. 10). The depuration of these oysters seemed to take a longer time than the disappearance of organotin from water (cf. Figs 7 and 8).

A recent paper (Alzieu et al., 1986) reported that the total tin and the organotin concentrations in the Pacific oyster, Crassostrea gigas, from Arcachon Bay, France, fell rapidly in the period 1982-1984, after the French Government restricted the use of organotin based antifouling paints in January 1982. In this survey the organotins were not individually identified; however the results are relevant as an example of the likely recovery time of marine polluted areas. Some examples of these recovery trends in Pacific oysters from Arcachon Bay are reported in Table X (Alzieu et al., 1986).

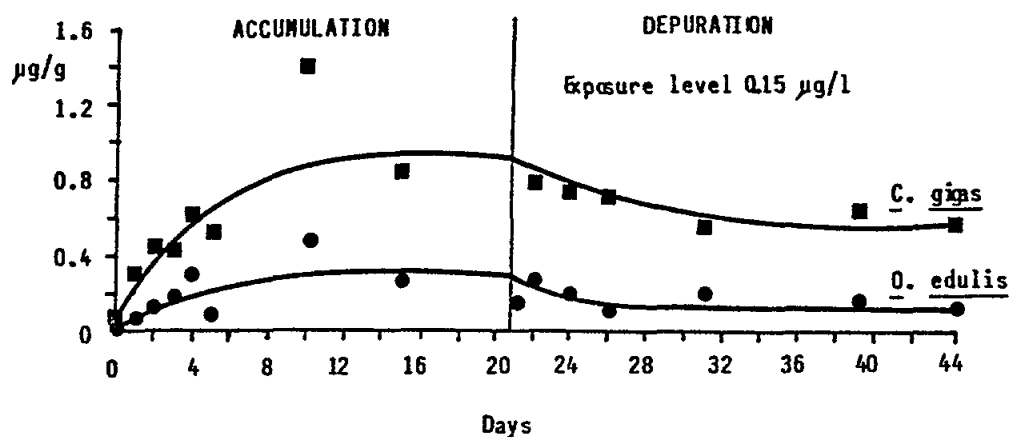


Fig. 9 Accumulation and depuration experiments with TBT in oysters (from Waldock et al., 1983)

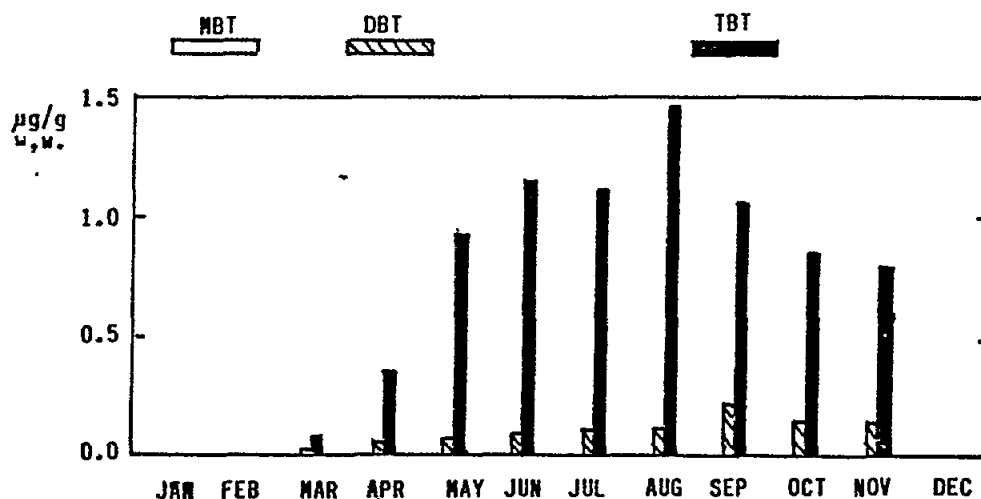


Fig. 10 Organotin residues in *Crassostrea gigas* from the River Crouch, Creeksea, 1986. From Waldock, Waite and Thain (1987)

From the data reported in Table X and elsewhere, it appears that organotin compounds and bioavailable inorganic tin are not very persistent chemicals under natural environmental conditions as in Arcachon Bay. By comparison, much higher persistence was reported for mercury released by a chloralkali plant and then biomethylated, in an open sea area (Northern Tyrrhenian, N.W. Mediterranean) where the water turnover is certainly much higher than in Arcachon Bay (Bacci et al., 1986). The difference in the behaviour between these chemicals essentially depends on their partitioning properties and their degree of resistance to degradation processes.

4.4.5 Measured distribution coefficients of TBT

In the previous sections it has been demonstrated that TBT is the principal organotin contaminant in the aquatic environment. The levels of DBT and MBT probably represent the primary degradation products. In order to define the basic trends of the environmental distribution and fate of TBT, some measurements have been made of relevant partition coefficients such as the sorption coefficient K_p and the BCF (Table XI).

The experimental K_p and BCF values appear to be about one order of magnitude higher than the corresponding calculated values. The main reason for this discrepancy is probably due to the fact that the calculations were based on sorption and bioconcentration phenomena controlled by hydrophobic mechanisms rather than by polar interactions.

Unger *et al.* (1987) found that in different natural sediments, K_p was related not only to the organic carbon (OC) content, but also to the % clay content and salinity. According to these authors the K_p ($l\ kg^{-1}$) values obtained ranged from 0.11×10^3 to 8.2×10^3 (Table XI), ie about 2 orders of magnitude. The corresponding K_{oc} values, calculated from K_p and from the OC content (0.34-4.2%) range from 1.2×10^4 to 2.0×10^5 , ie about 1 order of magnitude, indicating that the organic carbon content probably plays a role in TBT partitioning between sediment and water. However, the influence of clay and salinity on K_p indicates the presence of significant charge-charge and charge-dipole interactions between different dissolved TBT species in solution and the various sediment component surfaces.

As the experimental values of BCF were higher than predictions for TBT, based on a hypothesis of hydrophobic behaviour, it is possible that some mechanism other than lipid partitioning could be involved. As suggested by Laughlin *et al.* (1986b) the chemical conjugation of TBT to biological molecules could be one possible mechanism whereby these higher than predicted BCF values can be explained.

4.5 Environmental transformations of tin and organotin compounds

Previous sections have dealt with the partitioning properties of organotins, particularly TBT, in the environment. From these, estimates can be made of fluxes and environmental reservoirs (ie marine sediments), as well as bioaffinity. However, to calculate the main trends of the environmental behaviour of these chemicals, another relevant intrinsic factor is resistance to degradation and major transformation processes.

4.5.1 Inorganic tin

Inorganic tin can be easily converted from Sn^{2+} to Sn^{4+} , under 'environmental' conditions: the half-life for the oxidation of Sn^{2+} to Sn^{4+} is about 2 d in oxygenated water (Fanchiang and Wood, 1981). The Sn^{4+} species is thermodynamically more stable than the reduced form, so in most of the environmental compartments the inorganic tin can be expected to be present as Sn^{4+} .

In aquatic environments the species of inorganic tin most likely to be present are the hydroxide, $Sn(OH)_4$, and the hydroxyoxides $SnO(OH)_2$ and $SnO(OH)_3$. According to Amdurer *et al.* (1983), the neutral $SnO(OH)_2$ form should be predominant in seawater; Macchi and Pettine (1980) showed that this species was the major form in water, but at pH values lower than 7.

Table X

Recovery trends in Arcachon Bay: 1982-1985 levels of total tin and organotins (ng g⁻¹, dry weight) in Pacific oyster samples (from Alzieu et al., 1986).

Sampling site	Aug. '82	Sept. '82	Mar. '83	Apr. '84	Aug. '84	Oct. '84	Mar. '85	Aug. '85	Oct. '85
Cap Ferret									
total tin	3400	2200	2500	1100	500	<300	<300	<300	<300
organotin	170	160	420	<240	<220	<210	<200	<200	<200
La Vigne (Port)									
total tin	7000		4000	1700	500	500	530	910	780
organotin	1640		840	480		200	250	380	250
La Vigne (Parc)									
total tin	2000		2000	1300	<300	<300	<300	<300	<300
organotin	480		350	<230	<230	<220	<200	<200	<200
Les Jacquets									
total tin		3300	3400	1600	1500	1250	<300	<300	<300
organotin		310	350	230	<220	<220	<200	<200	<200
Comprian									
total tin		1300	1100	650		500	300	<300	<300
organotin		230	340	<240		<230	<200	<200	<200
Les Hosses									
total tin		2500	2700	800		700	<300	<300	<300
organotin		220	340	<240		<240	<200	<200	<200

Table XI

TBT: Kp, BCF and Koc (organic carbon sorption coefficient)
experimental measurements.

partition coefficient and measured value	environmental compartment	references
BCF = ca. 16000	Pacific oyster	Waldock <u>et al.</u> , 1983
BCF from 4100 to 22000	blue mussel	Laughlin <u>et al.</u> , 1986b
Kp (1 kg^{-1})=0.11-8.2X10 ³	Chesapeake Bay sediments*	Unger <u>et al.</u> , 1987
Kp from 6250 to 55439**	Pearl Harbor sediments	Stang and Selingman, 1987
Koc from $1.2 \cdot 10^4$ to $2.0 \cdot 10^5$		Unger <u>et al.</u> , 1987

* Organic carbon ranging from 0.34 to 4.2%

** Kp values have also been reported for DBT, 2069-26078 and MBT, 1758-28750
 1 kg^{-1}

The possibility that inorganic tin can be methylated is of great ecotoxicological importance; by this transformation the inorganic metal can produce more toxic and more mobile species. Byrd and Andreae (1982) found mono-, di- and trimethyltin to be ubiquitous in freshwater samples from Germany and from the southeastern USA; they have suggested that direct anthropogenic inputs may be implicated but nevertheless biomethylation is possibly the major cause.

The biomethylation of inorganic tin was investigated by some research teams using both mixed cultures of microorganisms similar to those in natural sediments, and pure cultures of microorganisms. Di- and trimethyltin compounds were identified in nutrient medium containing SnCl_4 inoculated with sediment from Chesapeake Bay, after 14 d of aerobic incubation; in the same series of experiments, no methyltin compounds were found in sterile or poisoned controls (Cooney et al., 1981; Hallas et al., 1982). Tugrul and colleagues (1983) found monomethyltin as a dominant species in partly anoxic-polluted marine sediments, whereas dimethyltin dominated in oxic-polluted marine sediments; trimethyltin was the main species in oxic-nonpolluted marine sediments.

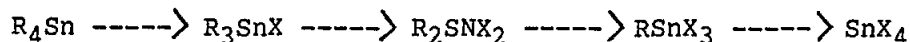
Pure cultures of a *Pseudomonas* were able to transform Sn(IV) and to a lesser extent Sn(II) to trimethyltin species (Jackson et al., 1982). Transmethylation reactions involving methyl cobalamin can occur abiotically (Thayer 1979). SnCl_2 can react, under aerobic conditions, with methyl- B_{12} to yield methyltin trichloride (Fanchiang and Wood, 1981), but the reaction does not occur under anaerobic conditions, indicating that it would not occur in oxygen-deficient sediments. Due to the sensitivity of cobalamins to light, biological and abiotic methylation processes mediated by these compounds would be restricted in those environments which are exposed to bright sunlight.

Therefore, inorganic tin is probably methylated to different forms under various environmental conditions. Sequential mechanisms to yield mono-, di-, tri- and tetramethyltin compounds are possible in principle. However, Ridley et al. (1977) have shown that sequential mechanisms of demethylation of tin from tetramethyltin to tri-, di-, monomethyltin and eventually inorganic Sn(IV), can be activated by the mixed function oxidase system, as present in rat liver microsomes.

In summary, methylation and demethylation of tin can occur under natural conditions in aquatic ecosystems, by way of biological or abiotic processes. However, Thompson and colleagues (1985), suggest that the relative contributions made by the various mechanisms which control the environmental fate of tin and organotin compounds have yet to be determined.

4.5.2 Environmental degradation of TBT and other organotin compounds

The degradation of an organotin compound may be defined as the progressive removal of the organic groups attached to the tin atom (Blunden and Chapman, 1982).



The biological activity of organotin compounds is closely related to their structural properties, particularly the nature and the number of organic groups. Therefore, the stepwise loss of these groups causes a progressive lowering in the potential toxicity of the parent compound. The degradation processes require the breaking of Sn-C bonds. This can be achieved by several methods such as ultra-violet (U.V.) irradiation, biological cleavage, chemical cleavage, thermal cleavage, and gamma irradiation.

Under normal environmental conditions, gamma irradiation is of little importance because of its negligible intensity at the earth's surface. Thermal cleavage can play a significant role in reducing organotin inputs in the environment particularly in the incineration of waste materials containing PVC and other organotin treated materials; however thermal cleavage of organotin compounds seems unlikely in the natural environment because the Sn-C bond is stable at temperatures up to 200 °C (Blunden and Chapman, 1982). Chemical degradation also seems to play a minor role under normal environmental conditions.

In shallow and 'clean' waters a Sn-C bond cleavage due to photolysis appears to be possible. This is in agreement with the finding by Maguire et al. (1983), that tributyltin species do not lose butyl groups in the dark. The experimentally measured half-life of TBT under sunlight irradiation ranges from 18 to more than 89 d (Thomson et al., 1985). Soderquist and Crosby (1980; cited by Blunden and Chapman, 1982) reported that UV light produced a diphenyltin species from triphenyltin hydroxide in water, under simulated environmental conditions; the diphenyltin form underwent further breakdown, probably to a polymeric monophenyltin derivative, but whether or not this species would degrade to inorganic tin was not demonstrated. Studies carried out with methyltin chlorides showed that these species can be degraded to hydrated tin(IV) oxide by means of UV irradiation (see Blunden and Chapman, 1982).

Photolysis is obviously less important as a degradative mechanism in situations where there is no exposure to intense light, such as in subsurface soils and marine sediments, and also in subsurface waters (ie more than 0.5-1 m deep; Maguire, 1986), because of the low penetration of UV light in water. Other degradation processes become of greater importance in such environmental conditions.

Barnes et al. (1973, cited by Blunden and Chapman, 1982) found that triphenyltin acetate is degraded to inorganic tin in soil, with evolution of CO₂; since the break-down did not occur in sterile soil, it was suggested that the degradation was caused by microorganisms. A similar result was reported for bis (tributyltin) oxide in soils (Blunden and Chapman, 1982). There are very few data on the degradation of organotin compounds in freshwater and marine sediments. Unpublished work in the UK suggests that TBT degrades very slowly in anaerobic marine sediments.

Thain et al. (1987) found that TBT in a naturally contaminated sample collected in a freshwater marina had a half-life of 6 d at 20 °C. TBT degradation rates were measured by Seligman and coworkers (1986) in microcosms using spiked ambient waters from San Diego Bay, California, and Skidaway Estuary, Georgia (USA). Half-lives ranging from 7 to 15 d were found for TBT, with DBT as the principal breakdown product and, to a lesser extent, MBT. Biodegradation of TBT by a common alga (Ankistrodesmus falcatus) and by oligochaete worms has been shown by Maguire (1986). Stang and Seligman (1986) obtained a TBT half-life of approximately 162 d in marine sediments collected in San Diego Bay and used in a laboratory tank experiment under aerobic conditions; the main degradation product was MBT, with a minor component of DBT.

In the present state of knowledge, it is difficult to assess the relative importance of photolytic and biological mechanisms for the degradation of TBT. However, these two pathways appear to represent the main routes for the environmental degradation of organotin compounds. A recent study by Lee and colleagues (1987) indicates that under sunlit conditions the TBT half-life was shorter than that in the dark (Table XII); but also, water with a higher phytoplankton population showed higher TBT degradation rates with half-lives in water with chlorophyll concentrations of 3 and 12 µg l⁻¹ being 9 and 4 d respectively (Figs. 11 and 12). These authors conclude that microbial activity, and microalgae when present in high numbers, play a significant role in TBT degradation in estuarine waters.

Table XII

Degradation rates of TBT under light and dark conditions in estuarine water from Skidaway River, and James and Elizabeth Rivers.
From Lee et al. (1987).

Site of water collection	treatment	TBT half-life (d)
Skidaway River	light	4-9
"	dark	9-13
James River	light	12
"	dark	14
Elizabeth River	light	6
"	dark	9

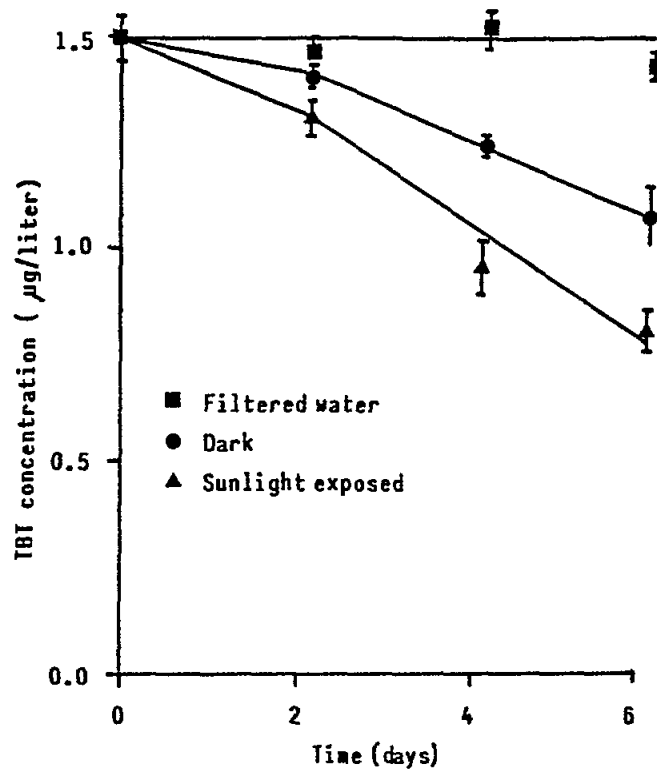


Fig. 11 Degradation of TBT added to river water under light and dark conditions. From Lee et al. (1987)

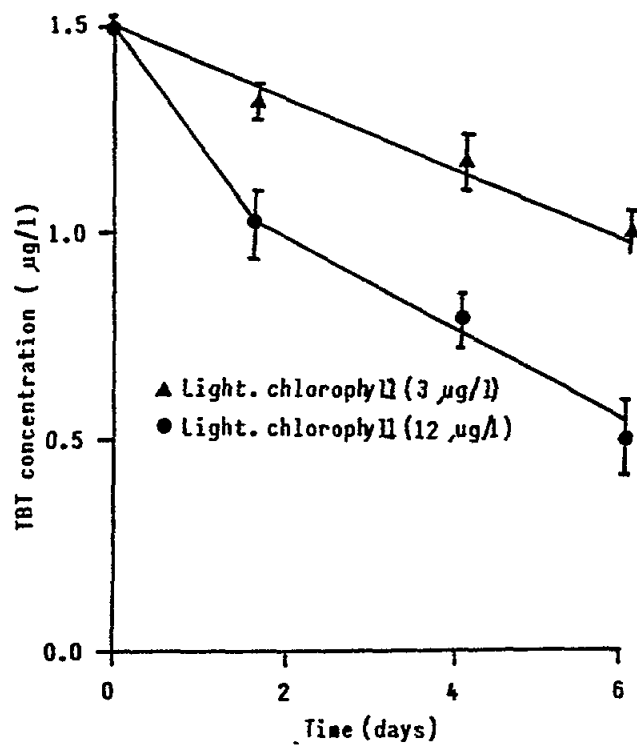


Fig. 12 Degradation of TBT added to river water with different chlorophyll concentrations. From Lee et al. (1987)

4.6 Conclusions

Although much of the information presented is recent and incomplete, some tentative conclusions can be reached on the environmental behaviour of TBT and TPT.

- a) TBT and TPT compounds have a very low potential in principle for distribution in air, because of their low volatility;
- b) TBT and TPT have a higher affinity for soils and sediments than for water; therefore in aquatic environments the sediments will be the main reservoir for these chemicals;
- c) Because of their soil and sediment affinity, TBT and TPT have a low mobility in terrestrial ecosystems;
- d) TBT and TPT are degraded, mainly by biological mechanisms and by photolysis, to di- and monophenyl- or monobutyltin, and then to inorganic tin, within a reasonably short timescale;
- e) In principle TBT and TPT released in terrestrial environments should not seriously contaminate distant marine ecosystems because of their low mobility in air and in sediments, and because of their degradability;
- f) In marine environments, the main organotin species found are tri-, di- and mono- butyltin; methyltins, which are less common, can be formed from the dealkylation of butyl derivatives and from methylation of inorganic tin;
- g) At present, it seems that the major organotin contamination problem in marine ecosystems is from the use of TBT in antifoulants;
- h) Marine organisms (eg fish, molluscs) are able to accumulate TBT to levels considerably greater than those in the surrounding water;
- i) With a cessation of inputs, TBT contamination can be lost in a relatively short time (ie within one year), even in semi-enclosed marine environments. However, there is very little information on the degradation of TBT in anaerobic marine sediments.

5. HUMAN EXPOSURE TO TRIBUTYLTIN AND TRIPHENYLTIN, AND HAZARD ASSESSMENT

5.1 Toxic potential to mammals and man

5.1.1 General considerations

The toxic potential of organotin compounds received considerable attention in the 1950's, and particularly after 1954 when a large scale incident occurred in France (IRPTC, 1978), caused by an oral medication containing diethyltin diiodide ("Stalinon"). There were 210 reported cases of intoxication with 98 deaths (NIOSH, 1976, in IRPTC). Triethyltin derivatives were found to be more toxic than the diethyltins, and were extremely neurotoxic, causing severe edema and destruction of the myelin sheaths (Chang et al., 1983). Human exposure to trimethyltin produced symptoms of headaches, memory defects, loss of vigilance, seizures and disorientation (Fortemps et al., 1978).

The introduction of organic groups to the inorganic tin to obtain R_nSnX_{4-n} derivatives increases the biological activity and the toxic potential, reaching a maximum for $n=3$ for all types of living organisms tested (Evans and Smith, 1975; Laughlin and Linden, 1985). The anionic radical X seems to have little effect on the toxic potential (Maguire and Tkacz, 1985; Schweinfurth and Günzel, 1987).

Within a given series of tri-n-alkyltin derivatives, the biological activity for mammals initially increases with the length of the carbon chain, to a maximum with R=ethyl group, falling off quickly with further lengthening of the R chain: the tri-n-octyltin compounds are almost non-toxic (Evans and Smith, 1975). The tributyltin salts are, in terms of toxicity, located between the two extremes of the highly toxic trimethyl- and triethyltin compounds and the relatively harmless octyl-derivatives.

A schematic representation of the biological activity of a series of tri-n-alkyltin compounds as a function of the length of the alkyl chain and of the type of organism, is given in Fig. 13. There is a striking difference between the toxic potential of tributyltin salts for mammals and insects and for aquatic organisms; it is this that probably led to the development of those compounds as bacteriocides, molluscicides and antifoulants.

Triorganotin compounds can enter the human body directly at the workplace where these chemicals are manufactured or formulated, and where formulations are used or removed after use (as with the removal of old paint). These compounds can also enter the human body indirectly, through residues contained in treated vegetarian food (TPT, Cyhexatin) or in contaminated seafood (TBT). Therefore, a toxicological evaluation is needed both for exposed workers and for the general population.

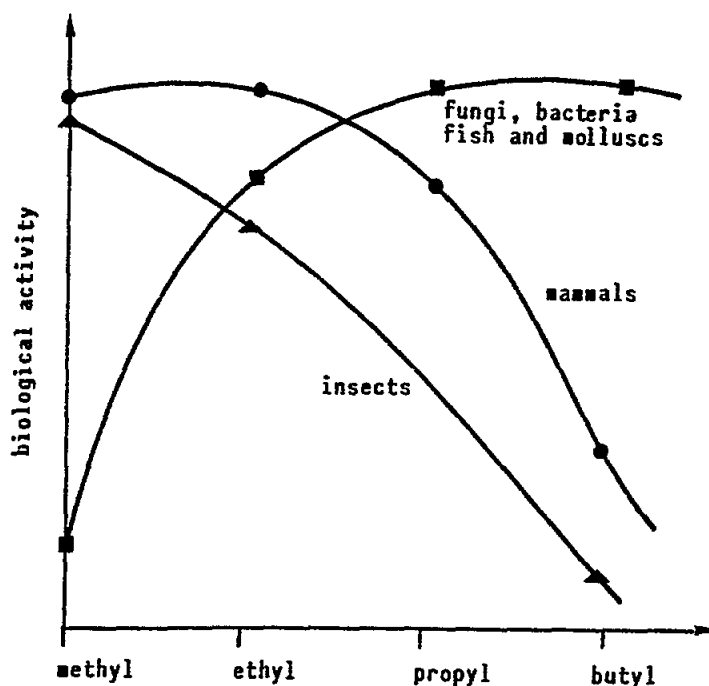


Fig. 13 Schematic representation of the biological activity of the tri-n-alkyltin compounds in relation to the carbon chain length. From Evans and Smith (1975), modified

5.1.2 Acute toxicity of triorganotin compounds

Single dose experiments

Several results of single-dose studies carried out to simulate accidental high doses of these chemicals (from oral ingestion, inhalation or skin contact) have been reported in the literature; LD₅₀ values obtained from single oral doses are shown in Table XIII.

The acute toxicity of TBT and TPT compounds is very similar; in the rat, for example, the LD₅₀ value for an oral single dose is of the order of 100 mg of compound per kg of body weight for TPT and TBT derivatives.

The inhalation route of organotin compounds may be important in those work places where the operational practices (eg pesticide treatments in agriculture, application or removal of antifouling paints) lead to production of aerosols and particles containing these chemicals. Short exposures to TPTOAc contained in technical fungicide formulations were shown to cause headache, nausea, vomiting and unconsciousness in some farmers (Guardascione and Di Bosco, 1967).

Table XIII

Acute toxicity of TPT and TBT compounds to mammals.
Route: oral, single dose. LD₅₀ values are expressed
as mg of TBTX or TPTX per kg of body weight.

Compound	tested species	LD ₅₀	Reference
TPTOAc	mice	81-93	Bock, 1981
TPTCl	"	80-90	"
TPTOH	"	80-510	"
TPTOAc	rat	136-491	"
TPTCl	"	125-135	"
TPTOH	"	110-360	"
TPTOAc	Guinea pig	10-41	"
TBTOAc	mice	46	Pelikan & Cerny, 1968
TBTCl	"	117	Schweinfurth & Günzel, 1987
TBTF	rat	94	"
TBTCl	"	122	"
TBTO	"	127	"

The acute toxic potential of sprayed TBTO was investigated by Schweinfurth (1985): an LC₅₀ (4h) or 77 mg m⁻³ (total particles) or 65 mg m⁻³ (particles with diameter lower than 10 µm) was found for rat. Because of the relatively low vapour pressure of TBTO (ca. 5x10⁻⁶ mmHg, room temperature), more than 99% of the compounds was associated with particulates in these experiments; saturated air at 20 °C contains less than 0.2 mg of TBTO per m³. In an experiment where rats were exposed to air saturated with TBTO vapour (without particles) only minor effects were observed after single 7-hour exposures (Schweinfurth, 1985).

Results from acute dermal toxicity tests in rats indicated LD₅₀ values of 605 and 505 mg kg⁻¹ body wt for TBTO and TBT-benzoate respectively (Klimmer, 1969). A dermal LD₅₀ of ca. 450 mg kg⁻¹ body wt has been reported for TPTOAc in rats (see Bock, 1981).

Repeated dose experiments

Long term toxicity cannot be predicted from information on acute, single dose, experiments. In order to simulate the intake of low doses over long periods, repeated dosing toxicity tests are carried out to obtain an estimation of the "no-observed-effect levels" (NOEL). This represents the concentration which does not cause noxious effects under specific conditions.

Bock (1981), reports an experiment in which groups of 20 rats were supplied with TPTOAc-fortified feed for 4 months. At 100 mg TPTOAc per kg of feed or less, no abnormalities were found in rats, whilst at high loads, growth rate was reduced and at 600 mg kg⁻¹ 30% of the animals died. Gaines and Kimbrough (1968) found that with 400 mg kg⁻¹ in the diet, all rats (10) died; at 200 and 100 mg kg⁻¹ all survived for 14 wk; rats receiving the 100 mg kg⁻¹ dose showed normal behaviour, except for a lower food intake. Guinea pigs showed higher sensitivity; with 12 mg of TPTOAc per kg of food, 5 out of 6 treated animals died within 1 yr. In another experiment, groups of guinea pigs treated with feed containing 1.0 and 5.0 mg of TPTOAc per kg had a mortality rate not significantly higher than the controls over a period of 392 d, although food intake was reduced even when it contained only 1 mg kg⁻¹. The typical damage to the central nervous system caused by triethyltin compounds (ie increased water content, histological damage (Chang *et al.*, 1983) was not found with TPT compounds.

Further studies showed that TBT compounds did not cause damage to the central nervous system as was found for the trimethyl- and triethyltins; the main target for TBT seems to be the lymphatic system. Schweinfurth (1985) found that 100 mg of TBTO per kg of diet was sufficient to reduce thymus weight in juvenile rats after 4- and 13-week treatments; other authors obtained similar effects with 20 mg of TBTO per kg of diet in a 4-week experiment with juvenile rats (Krajnc *et al.*, 1984). A suppression of thymus dependent immune response and of nonspecific resistance was found in rats supplied with 20 mg TBTO per kg of diet and above (see Schweinfurth and Günzel, 1987). Measurements of TBTO toxicity with repeated inhalation exposure have been made by Schweinfurth and Günzel (1987): groups of 20 rats were exposed in "nose-only" chambers over 4 h period a day, 5 times a week, for 29-32 days (ie 21-24 treatments, 4 h each), at concentrations of 0, 0.03 (vapour), 0.16 (vapour) and 2.8 (aerosol) mg m⁻³ TBTO. The concentration of 0.16 mg m⁻³ is, at a first approximation, the equilibrium vapour pressure at room temperature; no effects were noted at this air contamination level. However, with 2.8 mg m⁻³ of aerosol containing TBT, 11 rats died and the remainder showed inflammatory reactions throughout the respiratory tract, and also lymphotoxic effects, apathy, and respiratory distress.

5.1.3 Chronic effects in mammals

Embryotoxic and teratogenic potential

In a recent study with an organ culture system using mouse limb buds, Krowke *et al.* (1986), levels of 0.03 ug l⁻¹ TBTO and above interfered with morphogenetic differentiation processes. An increase in cleft palates occurred in mouse fetuses after TBTO oral doses of 11.7 mg kg⁻¹ and above. Cleft palates were obtained also in rats treated with TBTO at a rate of 18 mg kg⁻¹ (Schweinfurth and Günzel, 1987).

Carcinogenic and mutagenic potential

Studies on these aspects of toxic potential of triorganotin compounds, and particularly TBTO, are in progress.

From preliminary results obtained with 2 yr-treatment periods, TBTO at 50 mg kg⁻¹ in the diet caused an increase in the frequency of those benign tumors with a high background level in rats, such as pituitary adenoma, adrenal medullary adenoma, and, in males only, parathyroid adenoma (Wester et al., 1986). These carcinogenic effects of TBTO may be caused by an interference with the endocrine system, by an enhanced aging process or by immunomodulation; a genotoxic mechanism seems unlikely.

However, Schweinfurth and Günzel (1987) report that there is no evidence of a mutagenic potential for TBTO in that it failed to induce point mutations in Salmonella typhimurium in the Ames test and genetic alterations in the yeast Saccharomyces cerevisiae. In the human lymphocyte test in vitro, no evidence of chromosome mutations was found.

5.1.4 Proposed provisional Acceptable Daily Intake (ADI) of Tributyltin oxide for humans

An Acceptable Daily Intake (ADI) for man was proposed by FAO/WHO in 1971 for TPTOAc, TPTOH and TPTCl at 0.5 ug kg⁻¹ body weight. Although the setting of an ADI is usually difficult because it requires quantification of the maximum dose considered to be safe when taken in by man over a lifetime, a recent attempt has been made to estimate the ADI for TBTO and man; a Committee of the Japanese Ministry of Health and Welfare has proposed an ADI for man of 1.6 ug of TBTO kg⁻¹ body wt and Schweinfurth and Günzel (1987) have calculated a provisional ADI for man of 3.2 ug TBTO kg⁻¹ body wt.

5.2 Levels of TBT in seafood; potential loads and hazard assessment for humans

Assuming an acceptable ADI of 1.6 ug TBT kg⁻¹ body wt, a person with a body weight of 60 kg could ingest 96 ug of TBT per day. Assuming a consumption of 100 g (wet weight) of seafood per day, this ADI corresponds to an "acceptable" contamination level of TBT in fish and shellfish of about 1 mg TBT kg⁻¹ of wet sea food.

The main types of organotin compounds found in fish and shellfish from contaminated environments are the tri-, di- and monobutyltin compounds. TPT contamination of seafood samples has not been reported in the literature and methyltin derivatives are found occasionally and only at relatively low levels (Tugrul et al., 1983). However, levels of TBT in oysters and fish can exceed 1,000 ug (of TBT) kg⁻¹ wet weight (Alzieu et al., 1986; Short and Thrower, 1986) either in highly polluted water or in aquaculture, for example salmon reared in cages of TBT-treated netting. Davies and McKie (1987) found that cultivated Atlantic salmon (Salmo salar) of commercial size from farms using TBT-treated nets normally contained 0.5-1.0 mg TBT kg⁻¹ wet muscle tissue. Short and Thrower (1986a) found that the TBT levels in water from sea cages where salmon had been held for 19 months and accumulated around 1 mg TBT kg⁻¹ wet weight ranged from 18 to 65 ng l⁻¹. These data indicate that a provisional 'safe' level of about 10 ng TBT l⁻¹ in seawater may be appropriate for the protection of seafood consumers.

6. EFFECTS OF TRIALKYLTIN COMPOUNDS ON MARINE BIOTA

Concern about the effect of tributyltin on marine organisms arose when severe shell thickening of the Pacific oyster, *Crassostrea gigas*, was noted in the vicinity of yacht harbours (Alzieu *et al.*, 1982; Alzieu, 1986). Partial evidence for a causal relationship was found at Arcachon Bay, France, and more fully confirmed subsequently by work in the UK and North America. This led to a rapid upsurge of research into the effects of TBT on a wide range of organisms, utilizing short-term acute toxicity tests and also long-term tests to detect sub-lethal effects.

6.1 Acute toxicity

Acute toxicity tests are carried out in order to determine the median lethal concentration (LC_{50}). This value is the concentration of toxicant in the water required to kill 50% of treated organisms in a given time. The exposure time in acute toxicity tests is generally short (eg 1 to 7 days). As discussed previously (section 5.1.1), tributyltin compounds are highly toxic to aquatic life which is why they are good antifoulants but they are similarly toxic to other, nontarget, organisms. Within the tri-n-alkyltin series, the toxicity exponentially increases from trimethyl- to tributyltin compounds (Fig. 13); in Fig. 14 the acute toxicity data (reciprocal of the 24-h LC_{50}) for *Daphnia magna* are plotted against the length of the alkyl chain.

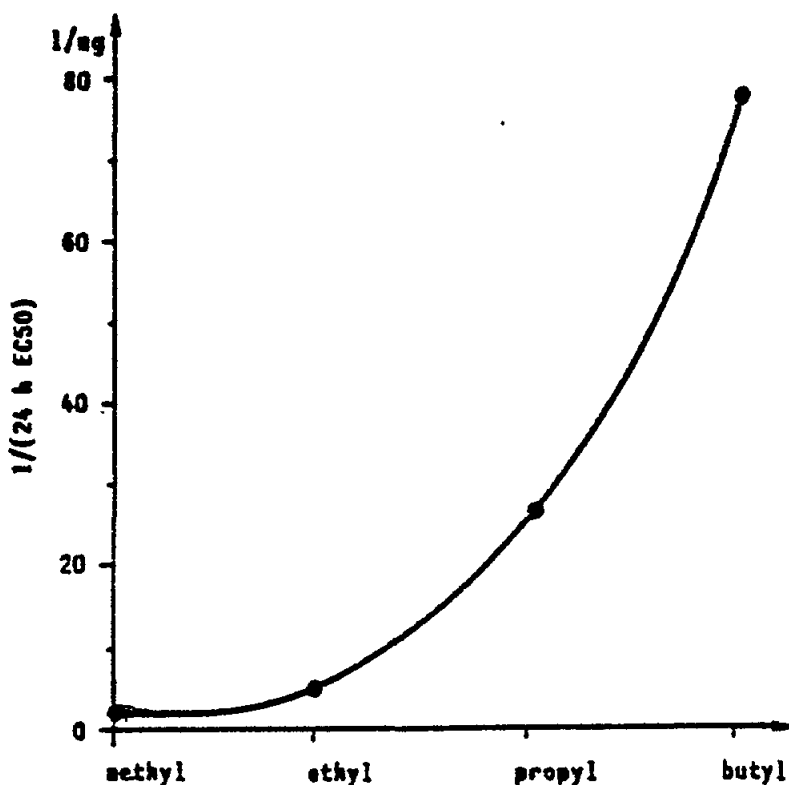


Fig. 14 Toxicity of a tri-n-alkyltin series to *Daphnia magna* (from Vighi and Calamari, 1985)

The toxic activity of a chemical is strictly related, under given environmental conditions, to its structural, physico-chemical and partitioning properties. Recent studies have shown that lethal concentrations may be quantitatively related to the structure of the toxicant (quantitative structure activity relationship, QSAR). Using larvae of the crab *Rhithropanopeus harrisii* exposed to 8 different organotin compounds, Laughlin et al., (1984), found that the LC_{50} s obtained for a 10-12 d exposure (corresponding to the duration of the zoeal development) were related to the Hansch parameter, to the Leo fragment constant, and to the total surface area of the molecule. The toxicity increased from trimethyl- to tricyclohexyltin compounds. Results obtained by Laughlin and Linden (1985) for some di- and triorganotin homologues are shown in Fig. 15.

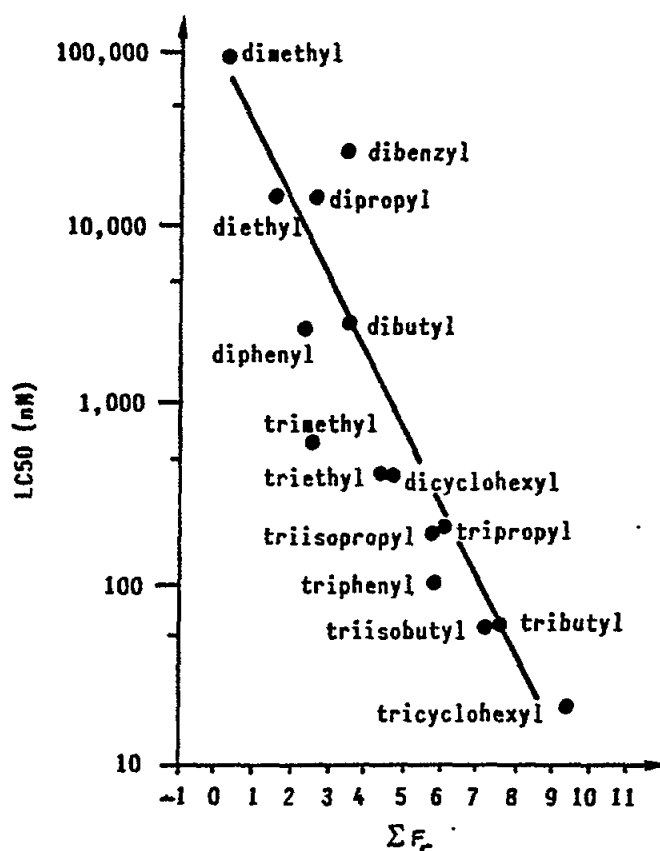


Fig. 15 Correlation between the LC_{50} values from larvae of the crab *Rhithropanopeus harrisii* (10-12 d exposure time) and the Leo Fragment constant (an index of the hydrophobic behaviour) for some di- and triorganotin homologues. From Laughlin and Linden (1985)

Vighi and Calamari (1985) calculated the 24-h LC_{50} ($mg\ l^{-1}$) of organotin compounds for *Daphnia magna* from the n-octanol/water partition coefficient, Kow , and the cologarithm of the acid dissociation constant, pKa , from the equation.

$$\text{Log } 1/24\text{-h } LC_{50} = 0.412 \text{ Log } Kow + 0.523 \text{ pKa} + 0.099$$

where the 24-h LC_{50} is expressed as the reciprocal. In Fig. 16 the relationship between experimental and calculated toxicity data for *Daphnia magna* with some mono-, di- and triorganotin compounds is shown.

QSARS have recently been obtained for several classes of chemicals and have been proved accurate for strictly homologous series of molecules as well as for relatively non-homologous compounds. At present this approach is not yet a substitute for laboratory and field experiments; however, with continuing improvement in their predictive potential, QSARS may greatly help environmental toxicology by reducing (but probably not replacing) the number of experiments carried out.

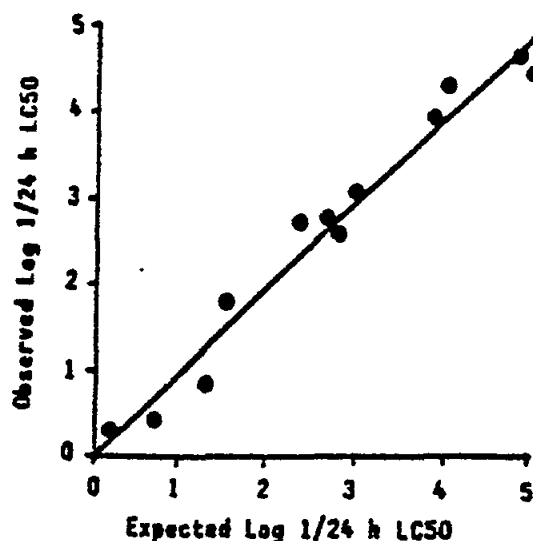


Fig. 16 Relationship between observed and calculated acute toxicity data in Daphnia magna (Vighi and Calamari, 1985). LC₅₀ values in mg l⁻¹

Nevertheless, this combined experimental/theoretical approach confirms that TBT and TPT are among the most toxic of the organotin compounds to aquatic organisms. Table XIV is a compilation of experimentally derived acute toxicity data for triorganotin compounds and nontarget aquatic organisms.

In general, larvae and juveniles are more sensitive than adults to the toxic action of organotin compounds. To illustrate this point, results of parallel toxicity tests on four species (Thain, 1983) are shown in Table XV. These data show clearly that sensitivity of the larvae may not be related to sensitivity in the adult. For example, the adult Pacific oyster is the most resistant to TBTO with a 48-h LC₅₀ value of 1800 µg TBT l⁻¹ whereas the larvae are the most sensitive of the 4 species listed in the Table.

In the context of this report, data on acute toxicity are of value in assessing the comparative sensitivity of a wide range of organisms and their various life stages. They also give an indication of the harmful effects of a chemical spill, or the concentrations required to achieve a total kill of certain pests, such as aquatic snails which are the intermediate hosts of the schistosomiasis parasite. Such data are of limited value in the prediction of the effects of low concentrations which may occur in the aquatic environment over a long period of time.

Table XIV

Acute toxicity values of triorganotin compounds for nontarget aquatic organisms.

Test Organism	Compound	Concentration in water ($\mu\text{g l}^{-1}$)	Effect	Reference
<u>FISH, fresh-water</u>				
<u>Carassius auratus</u> (goldfish)	TBTO	75	24-h LC ₁₀₀	Floch <u>et al.</u> (1964)
<u>Salmo gairdneri</u> (rainbow trout)	TBTO	28	24-h LC ₅₀	Alabaster (1969)
<u>Salmo gairdneri</u> (rainbow trout)	TBTO	21	48-h LC ₅₀	Alabaster (1969)
<u>Lebistes reticulatus</u> (guppy)	TBTO	75	24-h LC ₁₀₀	Floch <u>et al.</u> (1964)
<u>Lebistes reticulatus</u> (guppy)	TBTO	39	7-d LC ₅₀	Polster and Halacka (1971)
<u>Tilapia mossambica</u> (Mozamb. mouthbrooder)	TBTO	28	24-h LC ₅₀	Matthiessen (1974)
<u>Ictalurus punctatus</u> (channel catfish)	TBTO	12	96-h LC ₅₀	M&T Chemical Co. (1976a)
<u>Lepomis macrochirus</u> (bluegill)	TBTO	7.6	96-h LC ₅₀	M&T Chemical Co. (1976b)
<u>Fundulus heteroclitus</u> (mummichog)	TBTO	24	96-h LC ₅₀	M&T Chemical Co. (1976c)
<u>Lebistes reticulatus</u> (guppy) fry	TBTO	10-20	24-h LC ₅₀	Schatzberg & Harris (1978)
<u>Salmo gairdneri</u> (rainbow trout)	TBTO	6.9	96-h LC ₅₀	M&T Chemical Co. (1978)
<u>Lebistes reticulatus</u> (guppy)	TBTCl	21	7-d LC ₅₀	Polster and Halacka (1971)
<u>Lebistes reticulatus</u> (guppy)	TBTOAc	28	7-d LC ₅₀	Polster and Halacka (1971)
<u>Cyprinus carpio</u> (carp)	TPTOAc	521	24-h LC ₅₀	Bock (1981)
<u>Cyprinus carpio</u> (carp)	TPTOAc	320	48-h LC ₅₀	Bock (1981)
<u>Carassius auratus</u> (goldfish)	TPTOAc	75	24-h LC ₁₀₀	Floch <u>et al.</u> (1964)

Table XIV (continued)

Test Organism	Compound	Concentration in water ($\mu\text{g l}^{-1}$)	Effect	Reference
<u>Gambusia affinis</u> (mosquitofish)	TPTOAc	400	24-h LC ₁₀₀	Gras and Rioux (1965)
<u>Anguilla anguilla</u> (eel)	TPTOAc	400	24-h LC ₁₀₀	Gras and Rioux (1965)
<u>Carassius auratus</u> (goldfish)	TPTCl	250	24-h LC ₁₀₀	Floch and Deschiens (1962)
<u>Salmo gairdneri</u> (rainbow trout)	TPTOH	78	24-h LC ₅₀	Tooby <u>et al.</u> (1975)
=====				
FISH, salt-water				
<u>Alburnus alburnus</u> (bleak)	TBTO	13-17	96-h LC ₅₀	Lindén <u>et al.</u> (1979)
<u>Cyprinodon variegatus</u> (sheepshead minnow)	TBTO	18	7-d LC ₅₀	Ward <u>et al.</u> (1981)
<u>Cyprinodon variegatus</u> (sheepshead minnow)	TBTO	1	14-d LC ₅₀	Ward <u>et al.</u> (1981)
<u>Cyprinodon variegatus</u> (sheepshead minnow)	TBTO	0.96	21-d LC ₅₀	Ward <u>et al.</u> (1981)
<u>Solea solea</u> (sole), adult	TBTO	88	48-h LC ₅₀	Thain (1983)
<u>Solea solea</u> (sole), larvae	TBTO	8.5	48-h LC ₅₀	Thain (1983)
<u>Solea solea</u> (sole), adult	TBTO	36	96-h LC ₅₀	Thain (1983)
<u>Solea solea</u> (sole), larvae	TBTO	2.1	96-H LC ₅₀	Thain (1983)
<u>Oncorhynchus tshawytscha</u> (chinook salmon)	TBTO	1.5	96-h LC ₅₀	Short and Thrower (1986b)
=====				
MOLLUSCS				
<u>Crassostrea gigas</u> (Pacific oyster), adult	TBTO	1800	48-h LC ₅₀	Thain (1983)
<u>Mytilus edulis</u> (blue mussel), adult	TBTO	300	48-h LC ₅₀	Thain (1983)
=====				

Table XIV (continued)

Test Organism	Compound	Concentration in water (ug l ⁻¹)	Effect	Reference
<u>CRUSTACEANS</u>				
<u>Daphnia magna</u> (water flea)	TBTO	1.7	48-h LC ₅₀	M&T Chemical Co. (1976d)
<u>Crangon crangon</u> (brown shrimp)	TBTO	41	96-h LC ₅₀	Thain (1983)
<u>Crangon crangon</u> (brown shrimp), larvae	TBTO	1.5	96-h LC ₅₀	Thain (1983)
<u>Acartia tonsa</u> (copepod)	TBTO	1.0	96-h LC ₅₀	U'ren (1983)
<u>Daphnia magna</u> (water flea)	TBTCl	13	24-h LC ₅₀	Vighi and Calamari (1985)
<u>Acartia tonsa</u> (copepod)	TBTCl	1.1	48-h LC ₅₀	Bushong <u>et al.</u> (1987)
<u>Eurytemora affinis</u> (copepod)	TBTCl	0.6	72-h LC ₅₀	Bushong <u>et al.</u> (1987)
<u>Acanthomysis sculpta</u> (mysid shrimp), juveniles	TBT leachate	0.42	96-h LC ₅₀	Davidson <u>et al.</u> (1986)
=====				
<u>ALGAE</u>				
<u>Skeletonema costatum</u> (marine diatom)	TBTO	1-18	algistatic within 5 d	Thain (1983)
<u>Skeletonema costatum</u> (marine diatom)	TBTO <u>magg</u>	18	algicidal within 5 d	Thain (1983)
<u>Skeletonema costatum</u> (marine diatom)	TBTO	0.1	no growth	Beaumont and Newman (1986)

6.2 Chronic and sublethal toxicity

Because the effect of tributyl tin in estuaries was first seen as a shell-thickening of oysters, considerable research has been carried out on sub-lethal effects on these species. At the same time, sub-lethal effects of tributyl tin were also looked for in other species or life stages which are known to be sensitive to pollution. Much of the data has been summarised by Waldock, Thain and Waite (1987) and a selection of the data is presented in this Section.

Table XV

Acute toxic concentrations of bis-(tributyltin) oxide, TBTO, for adults and larvae of four species (Thain, 1983).

Species	48-h LC ₅₀ (ug TBTO l ⁻¹) adult	larvae
<u>Crassostrea gigas</u> (Pacific oyster)	1800	1.6
<u>Mytilus edulis</u> (mussel)	300	2.3
<u>Crangon crangon</u> (brown shrimp)	73	6.5
<u>Solea solea</u> (sole)	88	8.5

Molluscs; bivalves

Alzieu *et al.* (1980; 1982; 1986) and Alzieu and Portmann (1984) found anomalies in the shell calcification of the Pacific oyster, Crassostrea gigas, caused by tributyl tin released from marine antifouling paints. Alzieu *et al.* (1982) recorded shell malformation at 0.2 ug l⁻¹ of TBTF leachate (measured as total tin) after 100 d exposure. Waldock and Thain (1983) found that the Pacific oyster grew poorly and showed significant anomalies in shell growth at tributyl tin concentrations of 0.15 ug l⁻¹, under laboratory conditions. Similarly, tributyl tin concentrations of the order of 1 ug l⁻¹ caused significant decreases in oyster body weight (Valkirs *et al.*, 1987); Gendron (1985) found anomalies in shell calcification of the Pacific oyster exposed to 0.05 ug l⁻¹ tributyl tin.

The effects of exposure to TBT acetate on Pacific oyster spat are shown in Table XVI.

Lawler and Aldrich (1987) exposed spat of the Pacific oyster, Crassostrea gigas, to low levels of TBTO and examined the effects on oxygen consumption, feeding rate, compensation for hypoxia and growth rate. Significant effects were observed at levels of 0.05 ug TBTO l⁻¹ for oxygen consumption and feeding rate, at 0.02 ug l⁻¹ for growth and as low as 0.01 ug l⁻¹ for compensation for hypoxia.

Long-term flow-through microcosm experiments showed that a decreased density of several marine species occurred with exposure to 0.5 to 1.8 ug TBT l⁻¹. Tributyl tin concentrations of 0.1 ug l⁻¹ and higher reduced the condition index of oyster, Crassostrea virginica, caused significant reduction in the number of species and species diversity of organisms that settled on virgin panel surfaces (Henderson, 1986).

Table XVI

Effects of TBT acetate exposure on Pacific oyster spat
(His and Roberts, 1983).

TBT acetate ($\mu\text{g l}^{-1}$)	Effect
1.0	abnormal veligers, malformation of trocophores
0.5	larval anomalies, total mortality in 8 d
0.2	perturbation in food assimilation, total mortality after 12 d
0.1	slow growth, total mortality after 12 d
0.05	slow growth, high mortality after 10 d
0.02	NOEL

Veligers of the clam Mercenaria mercenaria showed a change in growth rate after exposure to $0.05 \mu\text{g l}^{-1}$ and above of TBT (Laughlin et al., 1987).

Stromgren and Bongard (1987) found reduction of the growth of juvenile mussel Mytilus edulis at exposure levels of $0.4 \mu\text{g TBTO l}^{-1}$.

Tributyl tin was found not to be genotoxic to the larvae of mussel Mytilus edulis, from analyses of sister chromatid exchange and chromosomal aberrations (Dixon and Prosser, 1986).

Molluscs: Gasteropods

Organotin compounds have been shown to cause the development of male characteristics (imposex) in the female mud snail, Nassarius obsoletus, and in the female dog-whelk, Nucella lapillus (Smith, 1981; Bryan et al., 1986; Gibbs and Bryan, 1986) at concentrations close to 1 ng l^{-1} . This is the most sensitive effect recorded for TBT and for this reason it has been used as a field bioassay to measure concentration related effects in estuarine and coastal waters. For example, Davies et al. (1987) used the degree of imposex in the dogwhelk as an indicator of tributyl tin pollution in Scottish Sea Lochs originating from small boats and salmon cage farms.

Crustacea

Davidson et al. (1986) observed a reduction in the release of viable juveniles after reproduction of the mysid Acanthomysis sculpta exposed to $0.14 \mu\text{g l}^{-1}$ of TBT leached from panels coated with antifouling paint.

Weis et al. (1987) exposed the fiddler crab, Uca pugilator, to TBTO and found that at 0.5 ug l^{-1} the limb regenerative processes were retarded and deformities occurred.

Echinoderms

Walsh et al. (1986) observed an inhibition in the regeneration of arms in the brittle star, Ophioderma brevispina, after exposure to 0.1 ug l^{-1} of TBTO and TPTO.

Fish

Rainbow trout, Salmo gairdneri, exposed to 0.2 and 1.0 ug l^{-1} of TBTC1 for 110 d showed a dose-related decrease in growth rate. The NOEL was found to be less than 0.2 ug l^{-1} (Seinen et al., 1981).

7. HAZARD ASSESSMENT TO MARINE BIOTA

7.1 Effect concentrations

The previous section summarised a selection of data on the acute lethal and chronic sublethal effects of triorganotin in antifouling paints and coatings. Most of the data relate to TBT; other triorganotins have received much less attention. However, data presented in previous sections of this Report indicate that tributyl tin is probably the most toxic compounds so that effects of triorganic tin on aquatic organisms would probably not occur at concentrations at which TBT has little or no effect.

The most sensitive effect found for TBT is the development of imposex in certain gastropod molluscs at concentrations greater than 1 ng l^{-1} . Effects on other molluscs occur at concentrations of 10 ng l^{-1} and above, and for fish and crustacea at 100 ng l^{-1} and above (Waldock, Thain and Waite, 1987).

7.2 Environmental concentrations

There are no data published on concentrations of triorganotin in Mediterranean waters, although some laboratories have begun to obtain such information. Therefore, concentrations which are likely to be present at predictable 'hot spots' - yacht harbours, marinas - have to be obtained either from calculations based on known usage and physico-chemical properties of tributyl tin compounds, or from monitoring data from countries outside the Mediterranean area.

Predicted concentrations in marinas

If it is assumed that TBTC1 is found in marine waters in the undissociated form (Junk and Richard, 1987), the equilibrium partitioning in a model environment, can be calculated by using the fugacity approach (Mackay and Paterson, 1981).

A 10,000 m² harbour with a mean depth of 3 m (30,000 m³ water volume), with 0.3 m³ of aquatic organisms and 0.45 m³ of suspended solids, with a 10 cm depth of accessible sediment (1,000 m³) is assumed to receive 100 boats with 1,000 m² of painted surfaces, emitting 50 mg m⁻² d⁻¹ (UK DOE, 1986); this corresponds to a daily emission of about 0.15 mol of TBT derivatives. As a first approximation, no allowance is made for dilution by water turnover, degradation or chemical speciation and the exposure period of the marine waters to TBT emissions was assumed to be 20 d. Because TBTC1 is a 'low volatile' chemical (Maguire and Tkacz, 1985), a vapour pressure value of 10⁻⁵ mmHg has been arbitrarily chosen because values of 10⁻³ mmHg or less have very little influence on the partitioning in an aqueous environment (Holysh *et al.*, 1986). Sediment/water (Kp) and organism/water (BCF) partition coefficients have been calculated from the n-octanol/water partition coefficient (Kow), following Karickhoff *et al.* (1979) and Veith *et al.* (1979); the Kow was calculated from water solubility, using the equation proposed by Yalkowsky *et al.* (1983). A water solubility of 50 mg l⁻¹ was selected from the literature (Blunden *et al.*, 1984). The results of this simulation are shown in Table XVII.

This highly simplified simulation shows that concentrations higher than 1 ug l⁻¹ of TBTC1 may be present in "hot spots". Actual values will be lower where significant water exchange or degradation occurs.

Measured environmental concentrations

Concentrations of triorganotin found in seawater have been given in Section 4.4.3. Concentrations in areas of high yacht density can exceed 1 ug l⁻¹, as predicted by the above model. Dilution and degradation will reduce these levels to 10 ng l⁻¹ and less in more open waters.

Table XVII

Equilibrium distribution of TBTC1 in a model environment, with no water turnover or chemical transformations, with an input of 3 mol of TBTC1 in 20 d derived from 1,000 m² painted surface emitting 50 mg m⁻² d⁻¹.

environmental compartment	accessible vol	% distrib.	mol m ⁻³	mg kg ⁻¹
water	30,000	5.82	5.8 10 ⁻⁶	1.9 10 ⁻³
aquatic biota	0.3	0.04	3.7 10 ⁻³	1.2
suspended sed.*	0.45	0.04	2.8 10 ⁻³	0.6
sediments*	1,000	94.10	2.8 10 ⁻³	0.6

* Sediment density = 1.5 kg dm⁻³

7.3 Hazard to marine biota

It is clear that the concentrations found in "hot spots" ($> 1 \text{ ug l}^{-1}$ TBTO) are likely to have an acute toxic effect on sensitive organisms and chronic effects on those with a greater resistance to TBT. These effects will become associated with fewer species as the concentrations reduce, and it is possible that very few effects will occur at concentrations less than 1 ng l^{-1} TBTO. However, this thousand-fold reduction may not readily be achieved in enclosed waters, so it is clear that there will be places where the impact of triorganotin on the local marine biota will be unacceptable. The extent to which protection will need to be given will vary from place to place, but appropriate water quality standards will be in the range of $1 \text{ to } 20 \text{ ng l}^{-1}$ TBTO.

Data presented in Section 5.2 suggest that the ADI for TBT in sea food of $1.6 \text{ ug TBT kg}^{-1}$ body weight would be associated with an ambient water quality standard of 10 ng TBT l^{-1} . Even allowing for errors in some of the assumptions, it is likely that measures taken to protect aquatic life will protect human health also.

8. EXISTING NATIONAL AND INTERNATIONAL PROVISIONS FOR THE PREVENTION OF MARINE POLLUTION

The use of antifouling paints containing organotin compounds was first brought under control by the French Government (January 1982), which banned the use of paints containing more than 3% in weight of these compounds for the protection of hulls of boats less than 25 tons (Alzieu, 1986). This initial action applied to the Atlantic French coast and to the English Channel. A second decree (16 September 1982) extended the ban to the whole French coastal area and to all organotin paints. Present regulations, in force from February 1987, ban the use of antifouling paints containing organotin compounds for all boats and marine craft less than 25 m in length, with the exception of hulls made of alloy.

In January 1986 the United Kingdom prohibited the retail sale and supply of antifouling paints containing organotin compounds at levels exceeding 7.5% by weight of total tin in the dried paint for copolymer paints, and 2.5% of total tin in free association paints (UK DOE, 1986). A new regulation reducing the maximum allowable tin concentration in copolymer paints from 7.5 to 5.5% was introduced in January 1987 (Abel *et al.*, 1987). These regulations were designed to apply to small pleasure craft which can be concentrated in areas of low water exchange, and thereby cause high local contamination. At the same time an upper limit was set for the content of organotin in copolymer paints, and the retail sale of free-association paints containing high concentrations of organotin compounds was banned. The effectiveness of these controls was measured by environmental monitoring, the aim being to reduce concentrations to below a provisional water quality standard of 20 ng l^{-1} TBT. Results approved the total ban of the use of triorganotin compounds on vessels of less than 25 m overall length and on structures used in fish and shellfish farms (Abel *et al.*, 1987).

Switzerland and Germany banned the use of TBT in antifouling paints in fresh waters (Champ and Pugh, 1987). In Italy, organotin biocides were forbidden from May 1985 for use in industrial cooling waters discharged to shellfish farming areas. In other European countries the control of organotin pollution is at present under review.

Canada and USA are considering the registration of antifouling paints. The US EPA, in initiating its Special Review for TBT, identified significant gaps in the information supporting the registration of TBT for antifouling paints. In order to complete the data requirements the EPA has planned the issue of a series of Data-Call-In Notices to the registrants (Champ and Pugh, 1987). At the same time some individual States in the US have approved, or are considering, restrictions and regulations for the use of organotin compounds similar to those recently adopted by the UK government.

At the European Community level, a proposal for a ban on the sale to the general public of paints containing organotins and the use of these paints on boats under 25 m and in fish farm nets and cages is under consideration by member states.

The Commission of the Convention on the Protection of the Marine Environment of the Baltic Sea Area (Helsinki Convention) has recently adopted (February, 1988) the following recommendation:

"RECOMMENDS that the Governments of the Contracting Parties to the Helsinki Convention:

- a) take, as soon as possible, but not later than 1991, effective measures to eliminate such pollution;
- b) include in the measures taken, as a first step, a ban on the retail sale or use of organotin paints for pleasure boats or fish net cages;
- c) consider the need for restrictions on other uses of organotin compounds in anti-fouling paints, for example on sea-going vessels and underwater structures;

RECOMMENDS FURTHER that the Contracting Parties report on measures taken in accordance with this Recommendation, and on organic tin concentrations in the marine environment in areas where organic tin compounds may still be entering the marine environment of the Baltic Sea Area, one year after the adoption of this Recommendation and thereafter every five years."

9. RATIONALE FOR ESTABLISHING CONTROL MEASURES IN THE MEDITERRANEAN REGION

From the information and calculations made in the previous sections of this Report, a number of conclusions emerge. It is clear that, on the basis of organotin production, usage and toxicity, the triorganotins are the most likely to cause environmental harm. Also, it is clear that those uses which introduce significant quantities of organotin compounds into the marine environment are the prime candidates for control measures. In effect, therefore, the first priority is to control the use of triorganotin in antifouling paints and coatings, and secondly to investigate the use of triorganotin as an antifoulant in the cooling water systems of coastal power stations and other industries.

There is a considerable amount of information on the environmental hazards arising from the use of triorganotin antifouling paints (in practice tributyltin and to a much lesser extent triphenyl tin) on boats and mariculture structures. However, although scientifically based water quality standards can be set for different levels of environmental and human protection (Section 7), this information can only be used to define the scale

of the problem which may exist in the Mediterranean. This is because a collection of boats represents a diffuse source of inputs and there is little scope for controlling the emission from each vessel so that the local water quality standard is not exceeded. In theory it might be possible to limit the number of boats in any one area in order to achieve the appropriate water quality standard but in practice this would probably present considerable difficulties. These problems become greater when considering the emission of triorganotins from antifouling paint on large ships, such as naval vessels and freight ships engaged in international trade.

In these circumstances, effective control of triorganotin inputs from these sources can be achieved only by restrictions on the use of products containing such compounds. This is the rationale behind the national control measures outlined in Section 8. As a first step the controls have been applied to boats less than 25 m in length, because this is a sector where the usage of paint can be separately regulated and where some of the more severe environmental problems arise. A ban on the use of triorganotin in antifouling paints for this market will do much to reduce the level of triorganotin in the marine environment. Similarly, a ban on use of triorganotin in antifouling coatings used in mariculture will reduce both the environmental hazard to marine life and seafood consumers. The paint industry is urgently investigating the use of environmentally acceptable biocides for incorporating into paint and coatings.

It is recognised that these controls may leave a residual problem. Environmental monitoring may reveal that larger ships coated with triorganotin antifouling paints leach sufficient TBT into the water to exceed the water quality standard. A recent calculation showed that recreational boats accounted for 66% of the TBT input from all vessels in the US State of Virginia (Schatzberg, 1987), although the larger ships would be located mainly in areas where the water exchange and dilution of inputs is greater than that for small boats. Also, any place where boat hulls are stripped of oil paint and then repainted could be a source of triorganotin pollution. Environmental monitoring should be carried out to determine the extent of this contamination, but immediate advice should be given for the proper disposal of water containing old paint, and of spillages of new paint. A code of practice for this purpose has been published by the UK Dept of the Environment (1986).

It is not known to what extent triorganotin biocides are used as antifoulants in water cooling systems. Data presented in Section 3 of this Report indicates that a treatment of 10 ug l^{-1} TBT would constitute a considerable load on the marine environment, especially where flows of $200,000 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ are used as this would lead to discharges of 48 kg TBT d^{-1} . However, such discharges are point sources and as such are more readily controllable in order to achieve the required water quality standard in the receiving water.

Environmental monitoring for triorganotin is clearly a key element in assessing the scale of the problem and the success of control measures. Water concentrations of 1 ng TBT l^{-1} can be measured by present analytical techniques, but further development is required to improve the sensitivity and reliability of the methods. Also, little is known about the environmental significance of triorganotin sinks in sediments; more work is required on the development of appropriate analytical techniques, and measuring the effects of such contamination on sediment-dwelling organisms, before a decision can be made on the need for further controls and the most appropriate type of regulation.

ANNEX

FAO/UNEP/IAEA/WHO Pilot Survey of Organotins
in Selected Mediterranean Areas

Table of contents

	<u>Page No.</u>
1. INTRODUCTION	54
2. SELECTED AREAS	54
2.1 French Mediterranean coast	54
2.2 Northern Tyrrhenian coast	60
2.3 Southern coast of Turkey	62
2.4 Alexandria coastal area	64
3. METHODOLOGY	64
3.1 Sampling techniques	64
3.1.1 Sea water	64
3.1.2 Sediments	65
3.2 Analytical techniques	65
3.2.1 Sea water	65
3.2.1.1 HG-AAS	66
3.2.1.2 cGC-FPD	66
3.2.2 Sediments	66
3.3 Intercalibration of techniques	67
4. RESULTS AND DISCUSSION	67
4.1 Seawater samples	67
4.2 Sediment samples	69
5. CONCLUSIONS	72

1. INTRODUCTION

The FAO/UNEP/IAEA/WHO Ad-hoc Meeting on Organotin Compounds (Athens, 5-7 October 1987) reviewed the existing information on organotins in the Mediterranean and agreed that a primary requirement would be the provision of data on existing levels of triorganotin compounds in Mediterranean locations where "hot spots" were likely to be present, such as marinas, harbours, etc. It was therefore recommended that, as a first step, two or more laboratories chosen for their geographical location and known analytical competence should undertake a survey of tributyltin and possibly triphenyltin in selected locations of the region.

The pilot survey was undertaken during 1988 and the results are presented in this annex.

2. SELECTED AREAS

The four selected areas are shown in Fig. 1 and they are the Mediterranean coast of France, the North Tyrrhenian coast (Italy), the Southern coast of Turkey and the Alexandria coastal area (Egypt).

2.1 French Mediterranean Coast

The survey in this area was conducted by IFREMER, Nantes, (principal investigator C. ALZIEU) in the following five locations (Figs. 2,3,4,5 and 6).

Marseille

Twelve stations were sampled in the harbour and the adjacent marina. Ten stations were located within the commercial harbour in the vicinity of mooring areas for large ships, i.e. ferries (station 2), cargoships (station 3 to 8), tugboats (station 9). Station 1 (avant-port de la Joliette) and 10 (Passe d'entrée nord du Port de Commerce) represent points of inflowing and outflowing waters. At stations 2 to 9 the water exchange with the open sea is very low. Stations 11 and 12 are located in the Vieux Port marina which has a capacity for 3200 boats. The water is also highly contaminated by various organic inputs.

Bandol marina, near Toulon:

Five stations were sampled in this marina, which has a capacity for 1350 boats. A high density of boats is present throughout the year, and some moored boats are up to 25 m long.

Cap d'Agde marina:

Eight stations were sited in this marina, located on the western part of the French Mediterranean coast. It has a capacity for 1700 boats; station 5 corresponds to the "mixing zone".

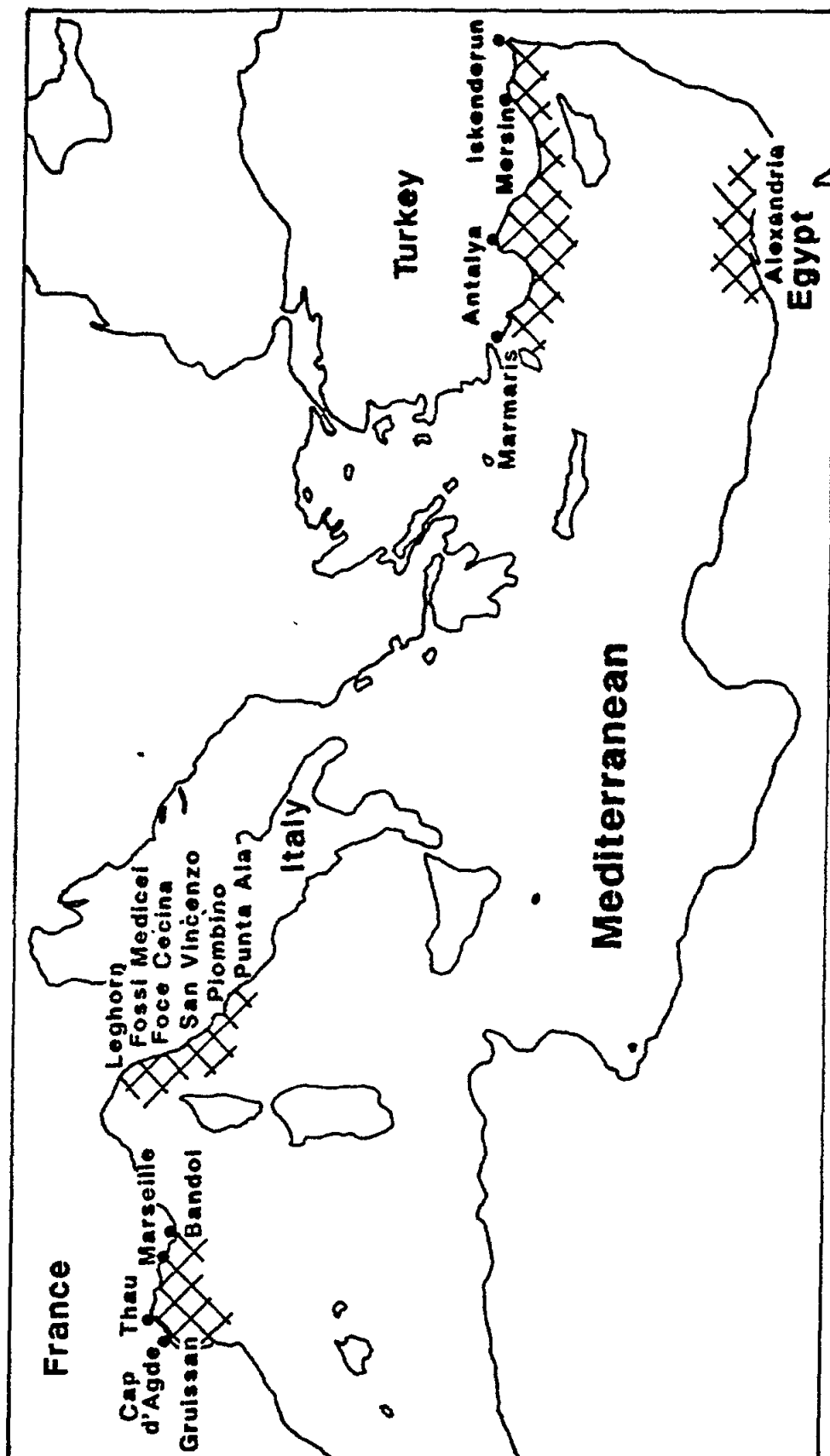


Fig. 1 Mediterranean areas investigated by the organotin pilot survey. Coastlines sampled are shaded by cross-hatching and individual sites are named.

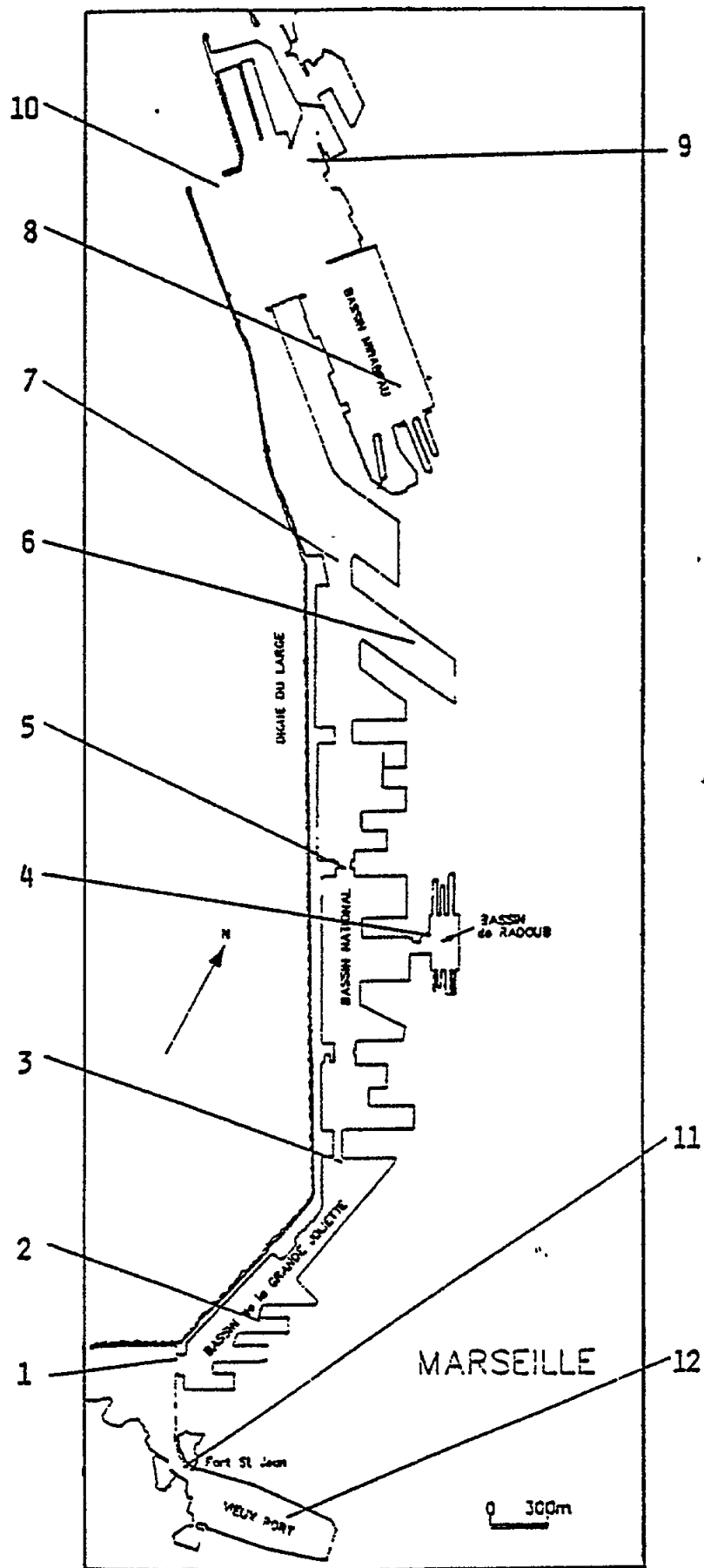


Fig. 2 Stations in Marseille area

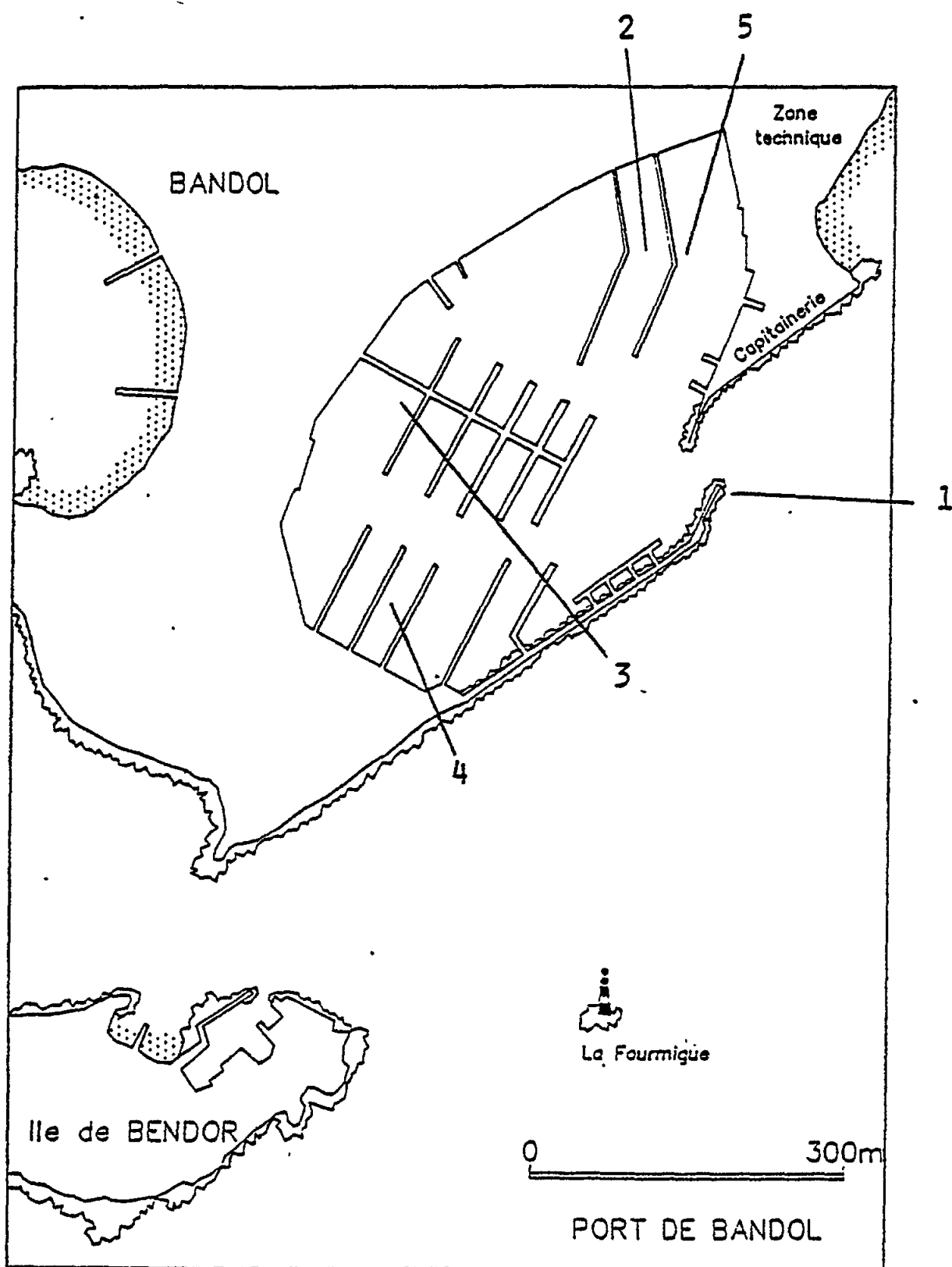


Fig. 3 Stations in the Bandol marina

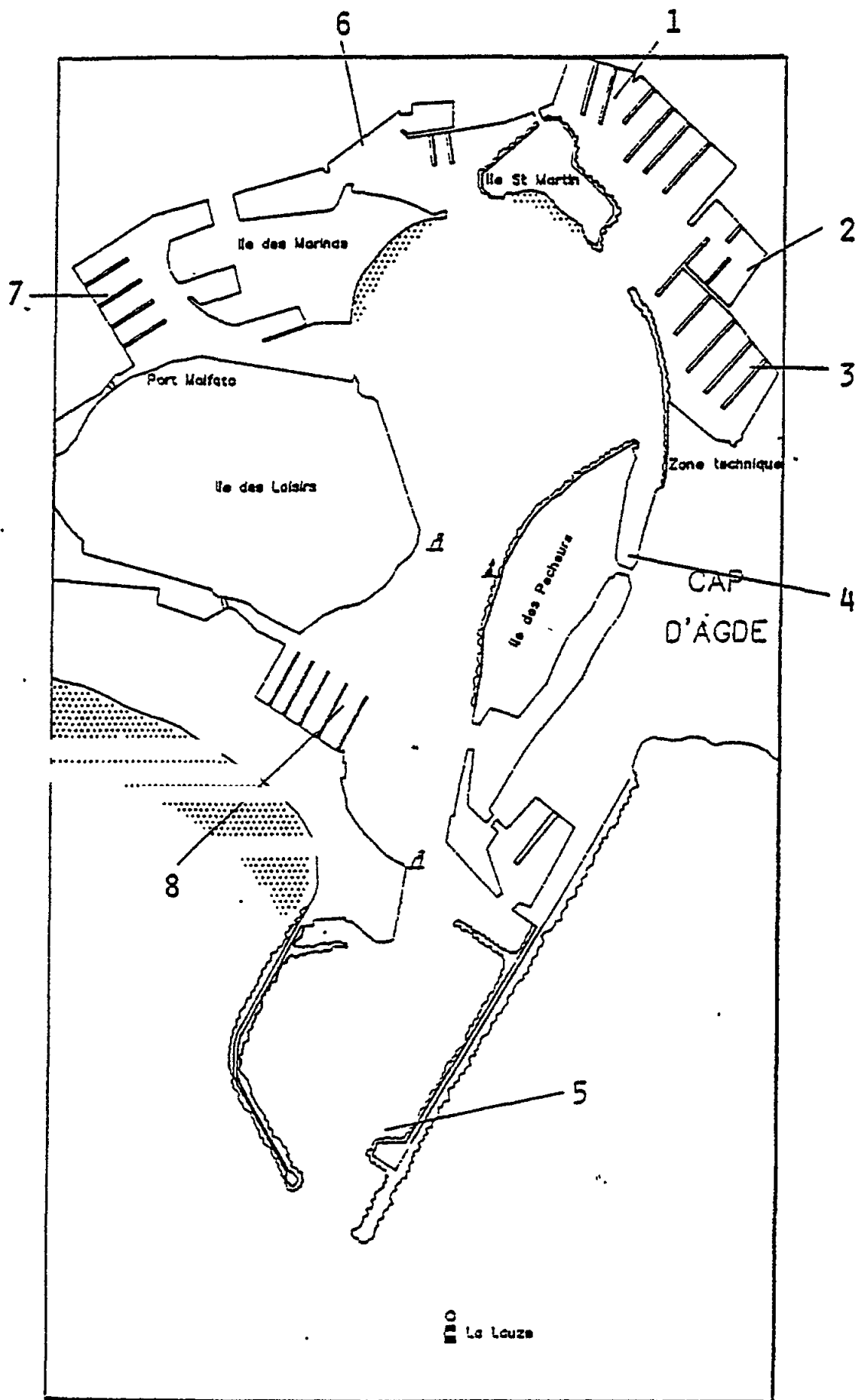


Fig. 4 Stations in the Cap d'Agde

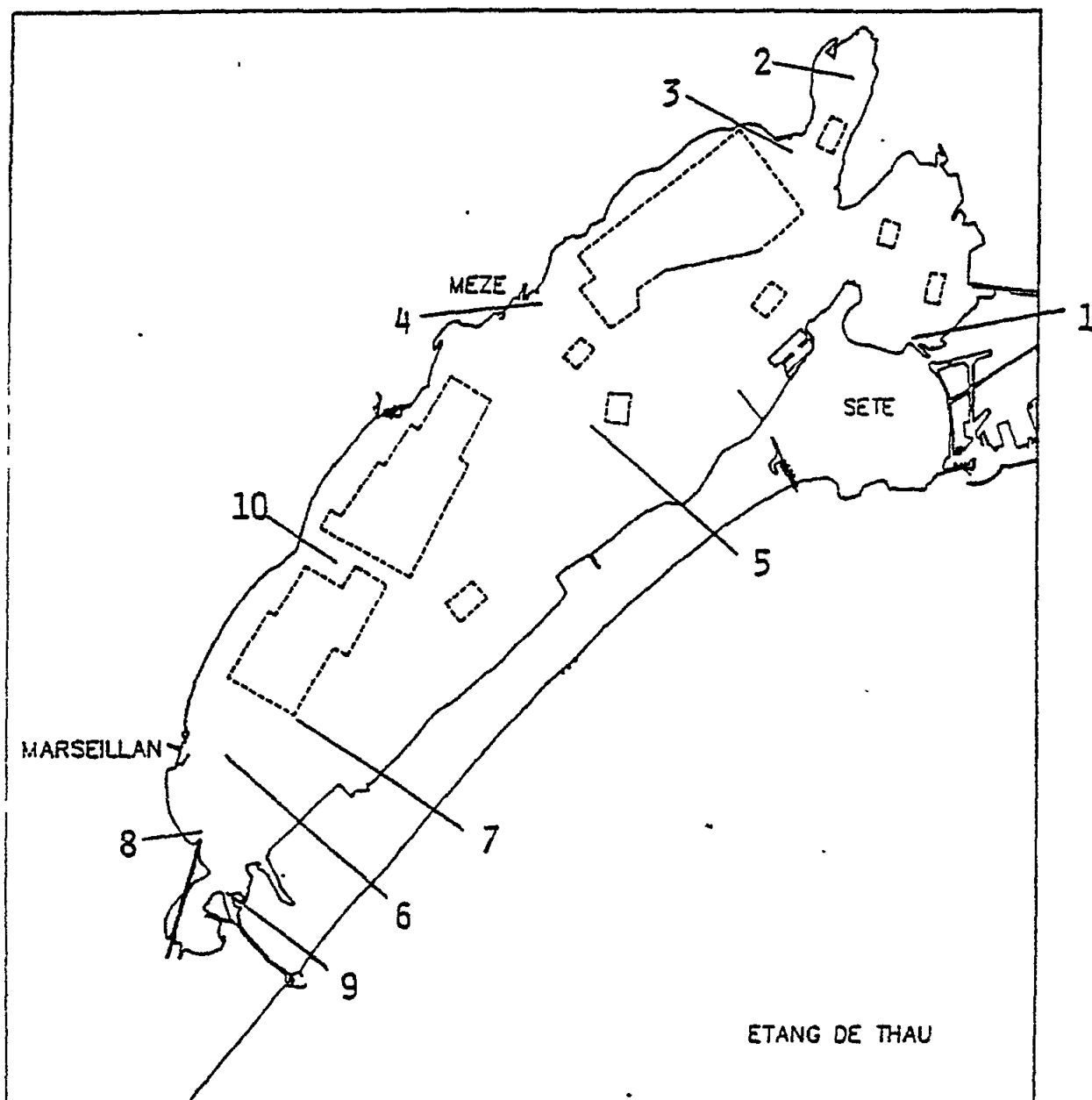


Fig. 5 Stations in the Etang de Thau

Etang de Thau:

This is the largest shellfish culture area on the French Mediterranean coast; the production is in the range of 10000 t/year of mussels and 5000 t/year of oysters. It is a saltwater pond of 20 km long, 5 km wide and 7 m mean depth. Ten stations were sampled. There is only one outlet with the open sea (station 9). At the Northern part there is a link with Sète harbour (station 1). There are about 700 local boats operated by shellfish farmers, and 300 pleasure boats. In 1980, before the ban on organotins in antifouling paints the TBT input in Etang de Thau was estimated at 80 kg/year. Station 3(Bouzigues), 4(Meze) and 7(Marseillan) represent marinas.

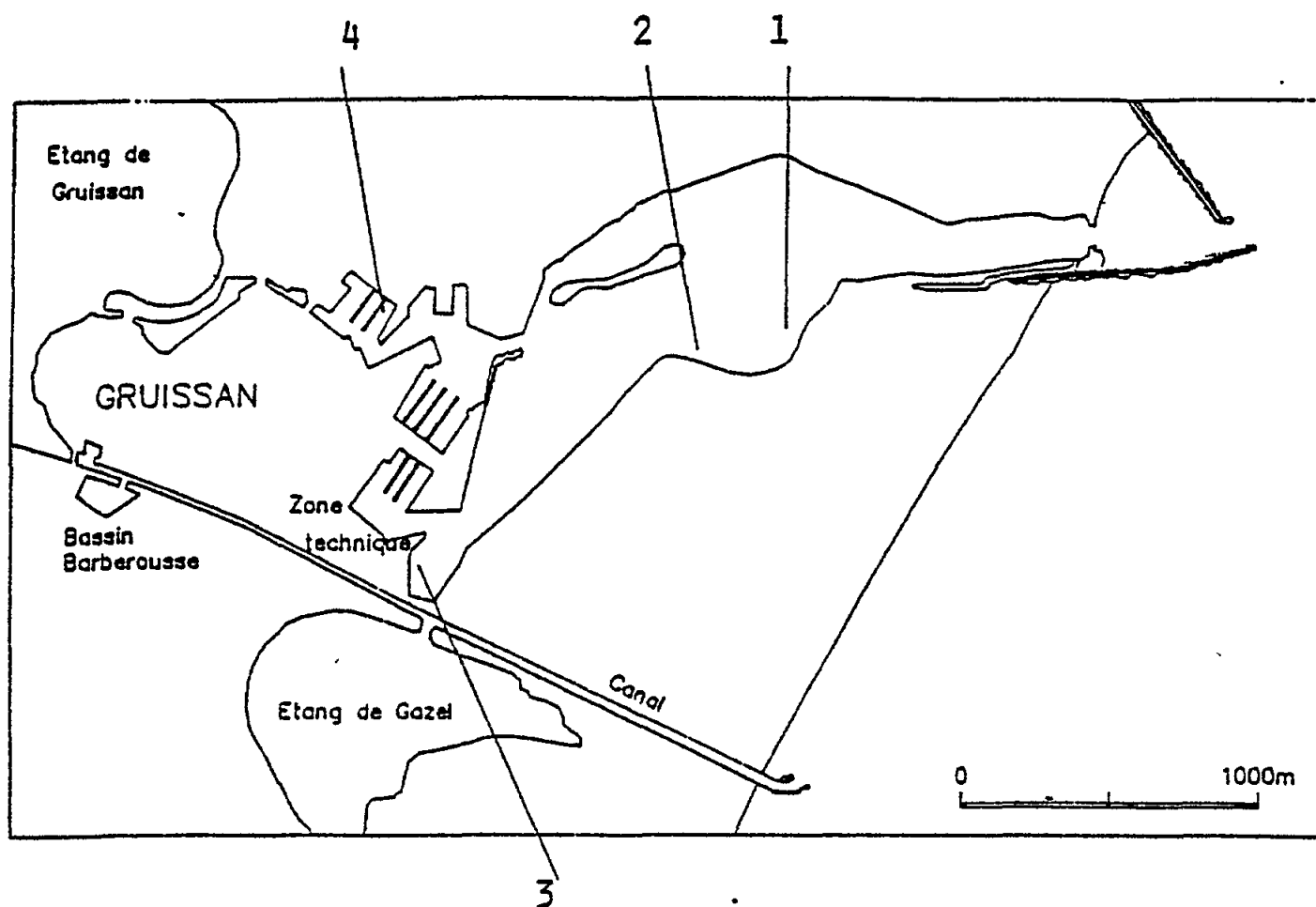


Fig. 6 Stations in the Gruissan

Gruissan:

Four stations were located in this bay where there is a marina for pleasure boats (station 4) and a fishing port (station 3). The shellfish farmers use the mouth of the bay for storing oysters and mussels during winter season.

Bandol marina was sampled in April (station 1 and 2) and September (station 1 to 5). All other samples were taken during April 1988. All seawater samples were analysed for TBT, DBT, MBT and salinity. The temperature of water surface was determined at the time of sampling.

2.2 Northern Tyrrhenian coast

The survey in this area was conducted by the University of SIENA, Dept. of Environmental Biology (principal investigator E. BACCI) in the following five locations (Fig. 7).

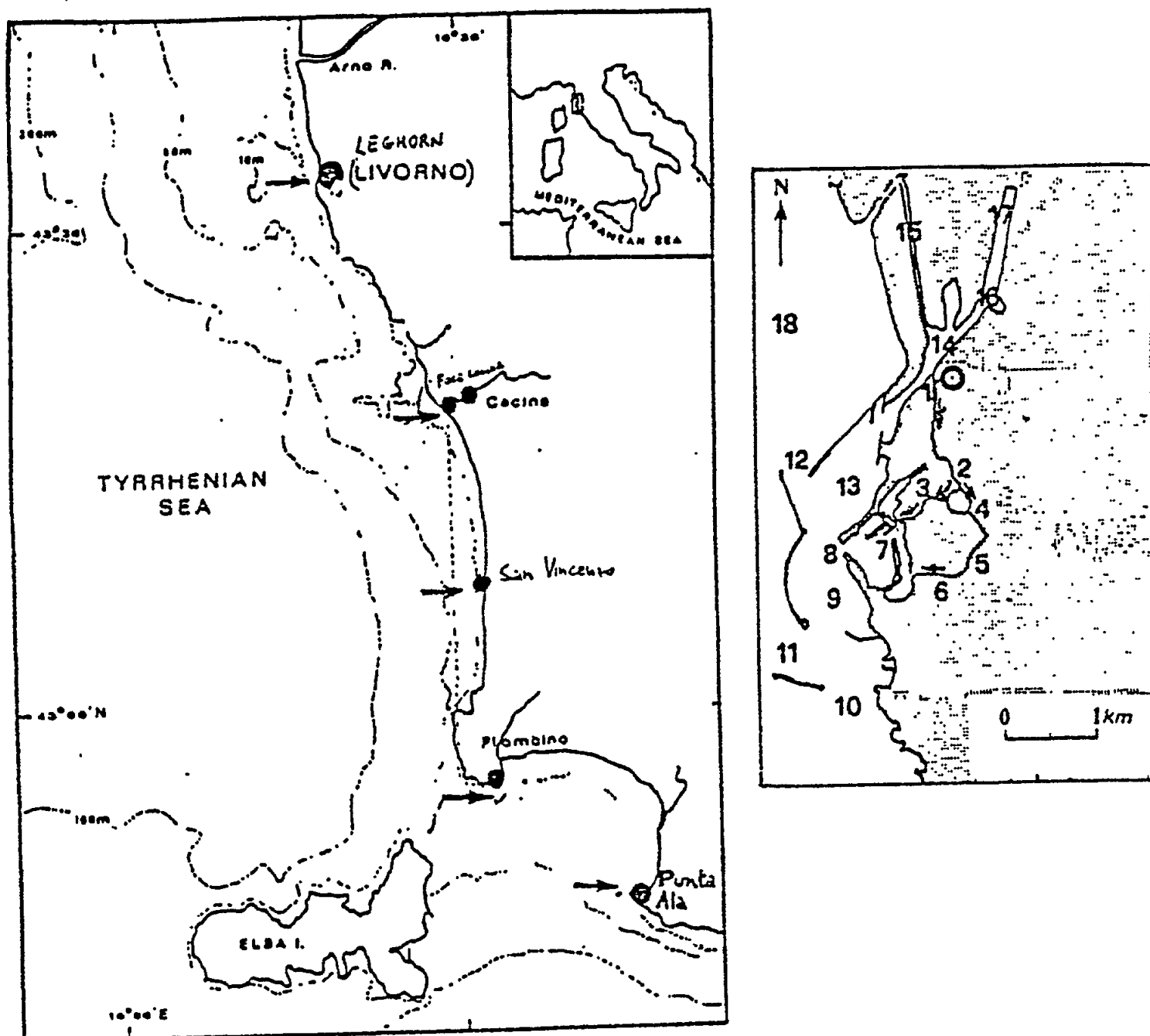


Fig. 7 Sampling locations in the North Tyrrhenian Sea with a detailed plan showing sampling sites in the Leghorn harbour area and in the "Fossi Medicei" (stations 2-6). ⊙ Power plant

Leghorn:

This is one of the most important Italian commercial harbours. A local thermoelectric power plant is using a TBT- based antifoulant in its cooling water at a concentration of $7-8 \text{ ug l}^{-1}$. The flow of contaminated waters reaching the harbour through the Fossi Medicei is about $40,000 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ corresponding to a TBT input in the range of 7 kg per day. The 18 stations of this area were sampled in April, May, June, July and August.

Piombino:

This is minor commercial harbour with a small marina and receives inputs of industrial effluents (TBT free). Sampling was carried out in June and August.

Foce Cecina:

A small harbour for pleasure craft (up to 650), at the mouth of the River Cecina, the majority of boats being 5-7 m long. Sampling was carried out in April, May, June, July and August.

San Vincenzo Marina:

This has a capacity for 520 small pleasure boats; it was sampled in May, June, July and August.

Punta Ala Marina:

This has a capacity for 900 boats of 10-12 m long; sampling was carried out in May, June, July and August.

In Leghorn harbour, sampling was carried out 3 to 6 h after low tide. In other sites samples were collected in the middle of the marina after high tide. Samples were analysed for TBT, DBT and MBT.

2.3 Southern coast of Turkey

The survey of the southern coast of Turkey was conducted by the Middle East Technical University, Institute of Marine Sciences (principal investigator I. SALIHOGLU) in the following five locations (Fig. 8).

Iskenderun harbour:

This is located in a semiclosed bay which receives discharges from industry (agrochemical, petrochemical, textile, food, iron and steel). Next to the harbour there are several small shipyards specialized in the maintenance of boats from throughout the region, with a busy season from April till mid August. The harbour itself receives some domestic and industrial discharges, and is usually occupied by commercial ships.

Mersin harbour:

This is located in a bay with a good water exchange. The bay receives domestic and industrial discharges; dry docks are also a possible source of TBT. The harbour is busy and used by commercial ships including oil tankers, fishing boats and pleasure craft.

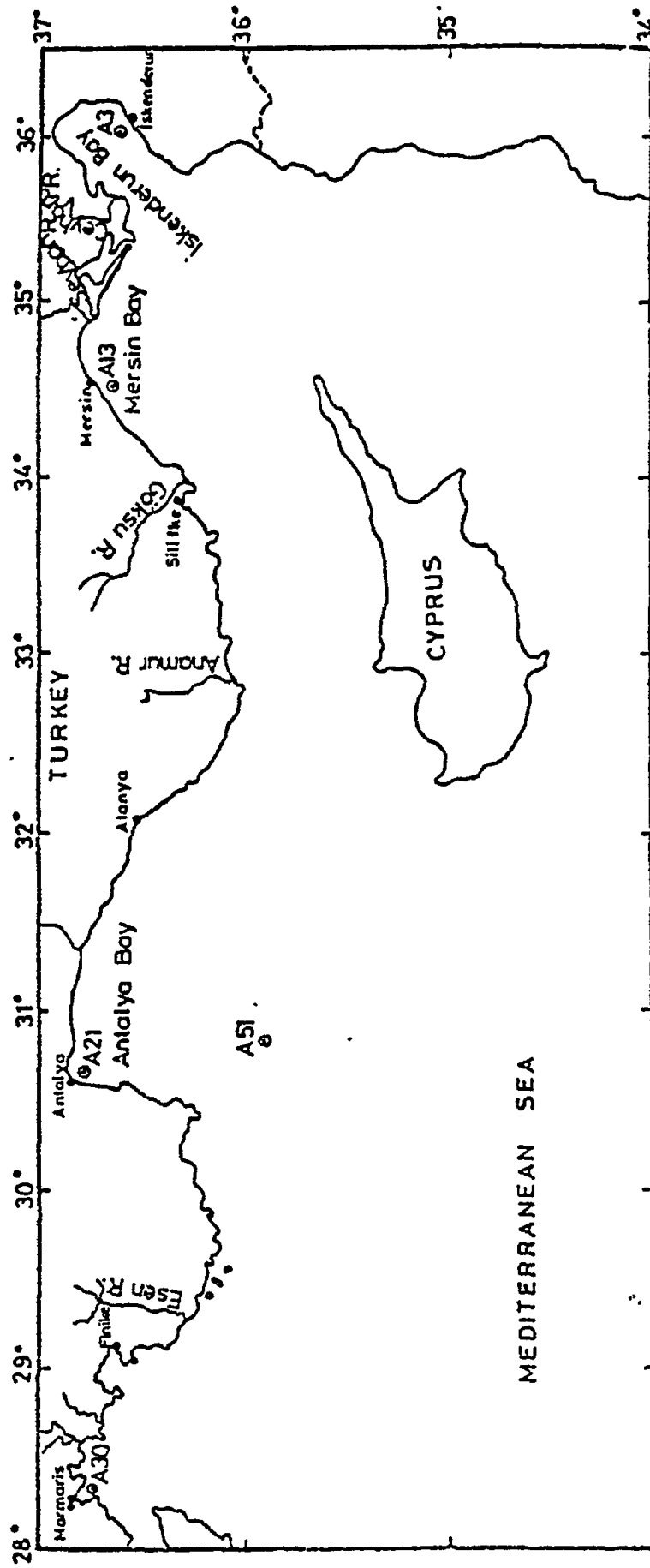


Fig. 8 Sampling locations in the Southern coast of Turkey

Antalya marina:

This small marina is usually occupied by pleasure boats and small fishing boats (excluding trawlers).

Marmaris marina:

This marina is in an enclosed estuary, and is occupied almost completely by pleasure boats. Maintenance of boats is carried out within the marina.

Open sea: subsurface sample

In each location there was only one station which was sampled during May and July except Mersin Harbour which was sampled only in May 1988. Samples were analysed for TBT, DBT and MBT. Additional data were obtained for temperature, salinity, chlorophyll a, total suspended solids and humid material.

2.4 Alexandria coastal area

The survey of sediments in the Alexandria coastal belt was carried out by the University of Alexandria, Department of Oceanography (Principal investigator O. ABOUL DAHAB).

The sampling area extended more than 45 km along the coast from Agamy (West of Alexandria) to Abu Kir Bay (East of Alexandria) and in a seaward direction to a depth of 35 m. The coastal belt includes the major Egyptian commercial harbour (Western harbour), a small fishing harbour (Eastern harbour) and two ecologically important bays, Mex Bay to the west and Abu Kir Bay (another fishing harbour) to the east. Both are used as fishing grounds. Thirty-five sampling stations were selected to evenly cover the area under investigation (Fig. 9).

Surface sediments were sampled in 1986 and analysed for inorganic tin, methyltins and butyltins content. In addition data on granulometry and organic carbon content were obtained.

3. METHODOLOGY

3.1 Sampling techniques

3.1.1 Sea water

Sampling and storage vessels (either glass or teflon bottles) were precleaned by soaking in dilute hydrochloric acid solution (10%) followed by rinsing with distilled water. Sampling/extraction bottles used for cGC-FPD protocols were additionally solvent rinsed using high grade dichloromethane.

Sub-surface water samples were collected either on-shore or from non-TBT treated boats. Sampling bottles were immersed prior to opening and retrieved closed to prevent potential contamination from the surface micro-layer.

Samples collected for AAS analyses were then preserved using glacial acetic acid (>1% final concentration). Those samples collected for cGC-FPD analyses were stored at <4°C in darkness and were analysed within 2 days of collection.

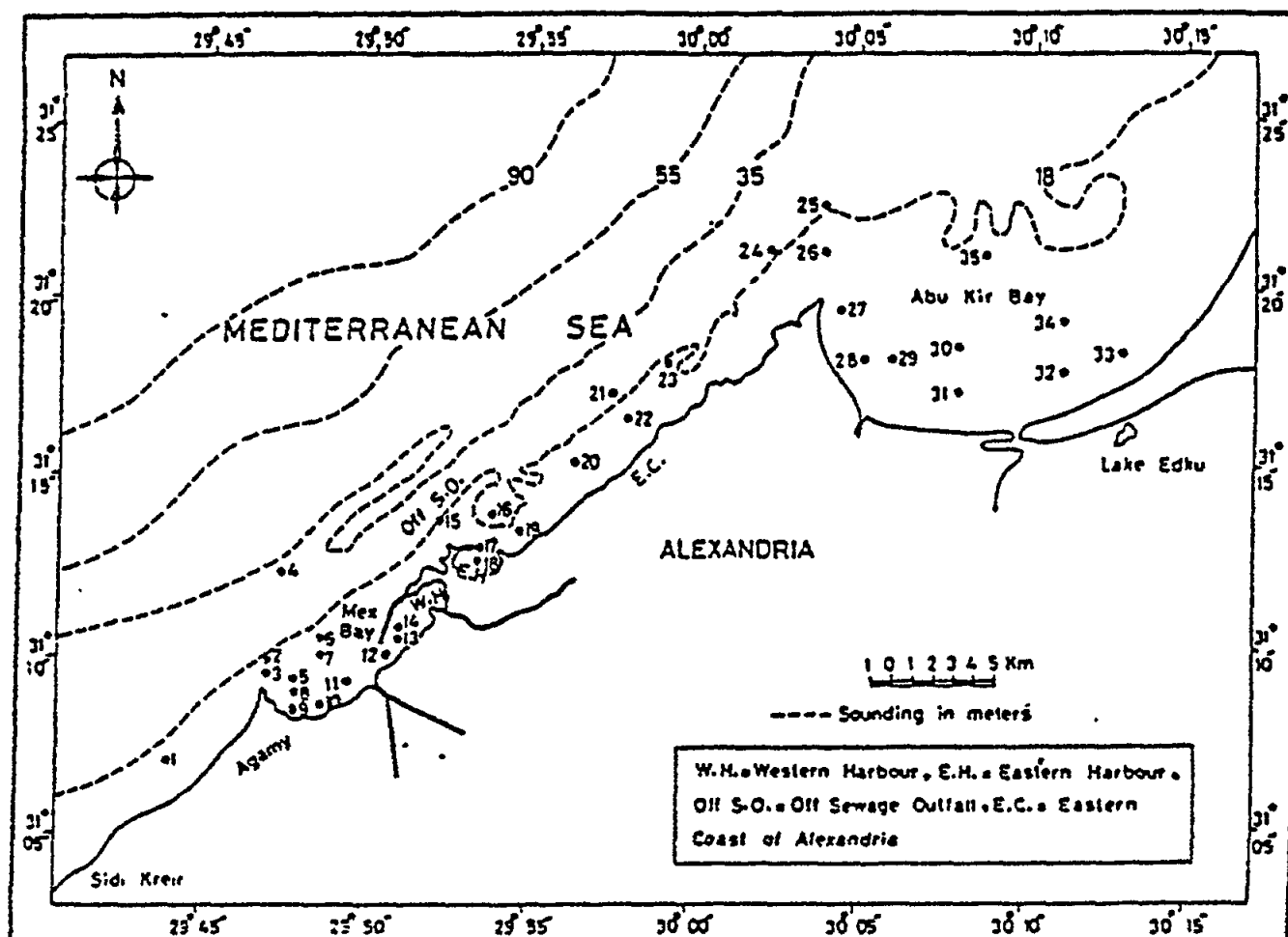


Fig. 9 Area of study and sampling stations (from O. Aboul Dahab, 1988 in press)

3.1.2 Sediments

Samples of surface sediment were collected using a Van Veen Grab. The surface layer (approximately <2 cm depth) of the sediment was then removed using a teflon spatula. Samples were stored frozen in acid pre-cleaned/distilled water rinsed polypropylene bags. After air-drying on a clean laminar flow bench, each sample was ground and sieved (63 um stainless steel mesh) prior to organotin analysis.

3.2 Analytical techniques

3.2.1 Sea water

The following techniques were used to determine butyltins in sea water:

3.2.1.1 Hydride Generation - Atomic Absorption Spectrophotometry (HG- AAS)

HG-AAS techniques used to quantify butyltin species in this pilot survey are derived from the methods described by Braman and Thompkins (1979) and Hodge *et al.* (1979). The technique involves generation of hydrides from acidified sea water samples using sodium borohydride. The butyltin hydrides are then purged and trapped in a liquid nitrogen cooled coil. As the coil is warmed the species are liberated from the trap according to their volatility, and are then quantified by Atomic Absorption Spectrophotometry. This technique was used to quantify butyltins in samples from the Southern coast of Turkey and the French Mediterranean coast, the latter using the automated analytical protocol described by Michel (1987). Each reported French Mediterranean coast concentration was determined from 5 replicate analyses.

Detection limits for the HG-AAS techniques are approximately 1 ng l⁻¹ for DBT and MBT and 2 ng l⁻¹ for TBT using the automated technique (10 ng l⁻¹ for TBT using the manual technique).

3.2.1.2 Capillary Gas Chromatography-Flame Photometric Detection (cGC- FPD)

The samples from the North Tyrrhenian coast were analysed by cGC- FPD using an application of the simultaneous hydridization and extraction procedure introduced by Matthias *et al.* (1986) with minor modifications according to Waldock *et al.* (1987). Glass separating funnels (1.5 l) with teflon stopcocks and glass stoppers were used to simultaneously hydridize (using one pellet of approximately 300 mg of sodium borohydride) and extract (into 25 ml dichloromethane) the butyltins. The apparatus with sample and added reagents was shaken manually for 15 minutes to facilitate the derivatization/extraction. Following phase separation (20 min standing) the dichloromethane layer was collected. The procedure was then repeated using a further 15 ml of dichloromethane. Any water present in the recovered dichloromethane phase was removed by centrifugation. The solvent was then concentrated using a micro-Kuderna-Danish followed by passing a gentle stream of nitrogen over the surface to produce a final sample volume of 100 to 200 μ l. Individual butyltins were then separated by capillary gas chromatography and quantified using a flame photometric detector. The system was calibrated by analysing replicate distilled water samples spiked with known amounts of butyltins and by standard addition analyses of environmental samples. Detection limits of the technique are approximately 20 ng l⁻¹ for tri- and di- butyltins and 100 ng l⁻¹ for monobutyltins.

3.2.2 Sediments

Extraction of sediments was achieved by shaking (15h) sediment (1g), calcium chloride solution (final concentration 2.5M) and HCl (final concentration 2.5M, total volume 10 ml) in a sealed centrifuge tube. Following centrifugation (1500rpm; 10min) the supernatant was filtered (0.4 μ m Nucleopore R polycarbonate filter). The filtrate was diluted to 10.0 ml with double-distilled water, aliquots (0.5 ml) of which were analysed using hydride generation -AAS as described in Section 3.2.1.1. Appropriate reagent and sediment blanks were analysed simultaneously. Detection limits for individual alkyltins were approximately 1 ngSn g⁻¹ dry sediment and 2 ng g⁻¹ (as Sn) dry sediment for inorganic tin. Recovery experiments (8 replicates) demonstrated 79 to 105% recovery of spiked alkyltin species. Triethyltin was used as an internal standard.

3.3 Intercalibration of techniques

The various techniques employed to quantify individual butyltins were intercalibrated through analyses of bulk samples prepared during the IAEA/FAO/UNEP Workshop on the methodology and intercalibration of organotin compounds in the Mediterranean marine environment (Monaco, 18-20 April 1988). Selection of samples suspected of containing negligible contamination, the same sample "spiked" with tributyltin and finally a polluted sample from a marina, were distributed for analysis. Results have indicated that all the laboratories participating in this pilot survey can adequately differentiate "polluted" areas from uncontaminated regions and reasonable agreement was achieved for analyses of the "spiked" sample.

4. RESULTS AND DISCUSSION

The data obtained through this pilot survey represent the first information on butyltin levels in seawater and sediment from different Mediterranean areas.

The survey includes 17 areas from which 113 seawater samples were analysed and one area where 35 sediment samples were analysed. Additional parameters mentioned in Section 2 are not discussed further in this report.

4.1 Seawater samples

Seawater samples were collected at sites selected according to potential inputs of TBT (and relevant compounds) as well as according to differing environmental conditions.

Two shellfish-culture areas (where Pacific oysters and mussels are grown and stored) which are located near marinas in enclosed sites, were included.

Results from this pilot survey can be considered, as a first approximation, representative of the various contaminated sites occurring in the Mediterranean region. Typical TBT contaminated sites can be grouped as follows:

- those receiving industrial discharges, mainly related to the use of TBT as an antifoulant in cooling pipes;
- harbours, where commercial shipping activities and marinas occur, often together with ship maintenance operations, and which receive large quantities of industrial and other effluents;
- marinas, occupied by pleasure boats;
- mariculture areas.

As shown in Table I, extremely high and relatively constant levels of TBT were found in water samples collected at the Leghorn power plant outlet, selected as an example of TBT load from antifouling treatments in cooling pipes. In the same samples DBT and MBT appear as minor components. The TBT contamination in the Fossi Medicei, essentially originated by the power plant outlet, is 4-10 times less, due to dilution, and to a lesser extent, to degradation processes, as some relatively high value of the DBT concentration seems to indicate. From these findings, the TBT contamination of the Leghorn harbour waters, receiving those of Fossi Medicei, appears greatly influenced by the contribution (about 7 kg d⁻¹) from the power plant outlet.

Table I

Range* of butyltins (ng l⁻¹) in seawater samples
from the survey areas.

SITE	TBT	DBT	MBT
<u>INDUSTRIAL DISCHARGES</u>			
<u>LEGHORN (I)</u>			
Power Plant outlet	11930;12150	70;95	<100
Fossi Medicei			
Stations 2 to 6	1125-3180	65-385	<100
<u>HARBOURS</u>			
<u>MARSEILLE (F)</u>			
Stations 1 to 10	41-201	38-141	20-98
<u>LEGHORN (I)</u>			
Stations 7 to 17	<20-810	<20-340	<100
PIOMBINO (I)	<20	<20	<100
<u>ISKENDERUN (T)</u>			
Station A.3	<10;83	56;484	8;2774
<u>MERSIN (T)</u>			
Station A.13	936	266	30
<u>MARINAS</u>			
<u>GRUISSAN (F)</u>			
Stations 3 and 4	16;102	17;26	4;9
<u>THAU (F)</u>			
Stations 4 and 6	54;59	23;25	8;38
<u>CAP D'AGDE (F)</u>			
Stations 1 to 8	34;536	16-36	16-56
<u>BANDOL (F)</u>			
Stations 1 to 5	10-390	<1-161	<1-83
<u>MARSEILLE (F)</u>			
Vieux Port (11;12)	410;736	119;190	78;98
CECINA (I)	440-3930	90-750	<100
SAN VINCENZO (I)	260-570	45-170	<100
PUNTA ALA (I)	505-960	100-190	<100
<u>MARMARIS (T)</u>			
Station A.30	11-353	121-742	<0.5
<u>ANTALYA (T)</u>			
Station A.21	154;184	121;677	<0.5
<u>MARICULTURE</u>			
<u>GRUISSAN (F)</u>			
Stations 1 and 2	13;17	16;16	10;10.5
<u>THAU (F)</u>			
Stations 1 to 10 except 4 and 6	<2-16	<1-38	<1-26

* A single number represents the result from a single sample. Two numbers separated by a semicolon represent the results from two samples. Two numbers separated by a dash represent a range of results of more than 2 samples taken from one or more stations.

As far as harbours are concerned, LEGHORN and MERSIN (936 ng l⁻¹) represent the most contaminated sites; others ranged between 83 ng l⁻¹ (ISKENDERUN) to 210 ng l⁻¹ of TBT (MARSEILLE). At ISKENDERUN the high concentration of MBT (2774 ng l⁻¹) might be explained by degradation. Further research is in progress.

Of the marinas, the highest level of TBT was recorded at CECINA (3930 ng l⁻¹) but the majority of values range between 100 and 1000 ng l⁻¹ of TBT. In some marinas with low capacity for boats or well exchanged water, the level can be less than 100 ng l⁻¹. DBT level was generally lower than 200 ng l⁻¹, with the exception of CECINA. The particularly high TBT and DBT concentrations found at the Foce Cecina marina, probably relate to the high density of boats, the shallow depth (1-2 m), and restricted water exchange.

The mariculture areas, sampled on the French coast exhibited less contamination by TBT with concentrations ranging from <2 to 17 ng l⁻¹. With respect to TBT effects on mollusc larval development the highest concentration approached the No Observed Effect Level (NOEL) of 20 ng l⁻¹.

A few water samples were also collected away from directly impacted areas: about one Km away from the Leghorn harbour and also the open coastal Turkish waters. Concentrations in both samples were below the detection limits of the adopted analytical techniques (10 ng l⁻¹). Although concentrations within the range 1 to 10 ng l⁻¹ are known to be harmful to highly sensitive marine organisms, it is clear that the areas of significant environmental impact will be confined to inshore waters.

The data presented in Table I show that for each type of area sampled, the concentrations of the butyltins vary within a wide range; examples are shown in Figs. 10 and 11 for concentrations of tributyltin in harbours and marinas. Such variations can be caused in part by the location of specific sampling sites, the density of boats present, and the water turnover. It is inappropriate, therefore, to aggregate the data and provide average values for each type of site.

However, the concentrations of the butyltins found are comparable with those found in similar situations outside the Mediterranean area, and therefore there is no evidence that the areas covered by this plot survey present a uniquely different problem to that encountered elsewhere.

4.2 Sediment samples

The spatial concentrations of tin species are given in Table II.

All samples contained inorganic Sn concentrations ranging from 310 to 5200 ng g⁻¹. Monomethyltin was detected in 31 out of 35 samples and the concentrations ranged from undetectable to 1200 ng g⁻¹. Dimethyltin was detected in 29 of 35 samples with concentrations ranging from undetectable to 135 ng g⁻¹. Trimethyltin was present in 6 of 35 samples, ranging from undetectable to 80 ng g⁻¹. Monobutyltin was detected in all samples and ranged from undetectable to 450 ng g⁻¹. Dibutyltin was absent from 6 samples and ranged between undetectable and 425 ng g⁻¹. All samples contained tributyltin with concentrations ranging from 30 to 1375 ng g⁻¹.

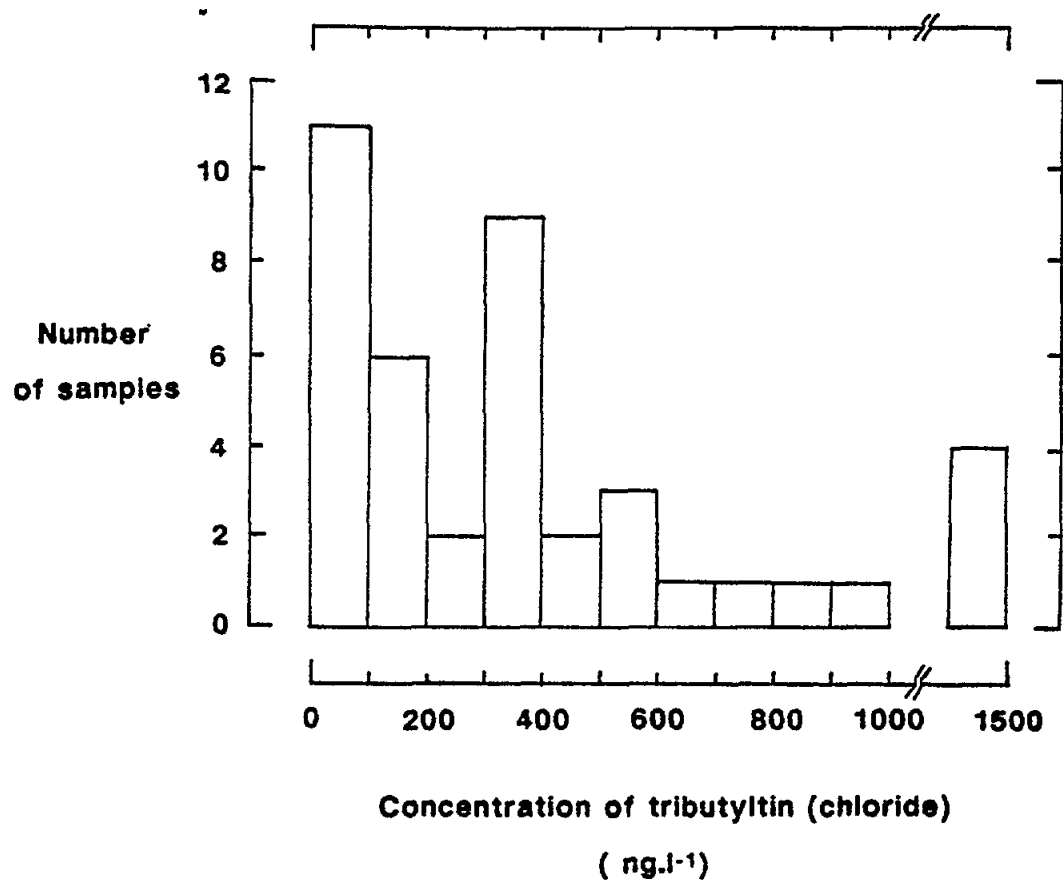


Fig. 10 Frequency histogram of TBT concentrations in water samples from marinas

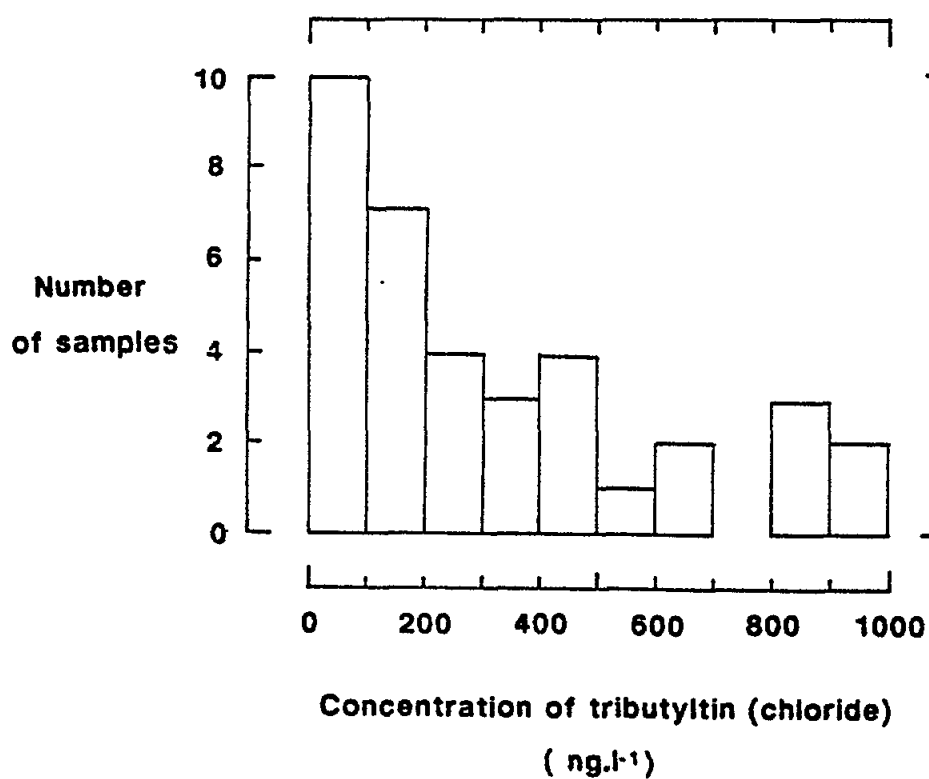


Fig. 11 Frequency histogram of TBT concentrations in water samples from harbours

Table II

Spatial concentrations of tin species in Alexandria coastal belt sediments (ng (as Sn) g⁻¹)
(from O. Aboul Dahab, in press).

Station No.	Ref. St	IX								
		I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX
		Agamy	Mex Bay	Western Harbour	Off Sewage outfall	Off Eastern Harbour coast	Eastern Harbour coast	Eastern Harbour coast	Eastern Harbour coast	Abu Kir
1-3	4	1-3	5-11	12-14	15	16	17-18	19-26	27-35	
No. of samples	1	3	7	3	1	1	2	8	9	
Inorg.Sn	310	488	2147	4720	2430	1080	3645	1075	2252	
MMT	0	20	69	1000	85	0	500	41	127	
DMT	15	12	35	77	70	45	23	23	43	
TMT	0	0	0	60	0	0	23	0	3	
Total MT	15	32	104	1136	155	45	545	64	173	
% MMT/Total MT	0	63	68	88	0	0	91	68	70	
% DMT/Total MT	100	37	32	7	45	100	4	32	30	
% TMT/Total MT	0	0	0	5	0	0	4	0	0	
MBT	0	41	57	330	45	55	138	60	83	
DBT	10	17	49	305	65	60	120	63	67	
TBT	35	40	187	975	185	160	260	63	252	
Total BT	45	97	294	1610	295	275	518	186	401	
% MBT/Total BT	0	38	19	22	15	20	27	32	20	
% DBT/Total BT	22	15	16	19	22	22	23	34	15	
% TBT/Total BT	78	47	65	59	63	58	50	34	65	

The highest levels for all Sn species in any sediment sample from the investigated area, were found in the Western Harbour, the main commercial harbour of Egypt, followed by the Eastern harbour, a small fishing harbour and the lowest at the reference station followed by the adjacent "Agamy" stations. The trend reveals a gradual increase in Sn species concentrations in sediments from the Eastern Alexandria coast to the area off the Eastern harbour to Mex Bay. Abu Kir Bay sediments showed rather higher concentrations of tin species than those of Mex Bay.

Significant variations in tributyltin levels were observed between stations. Tributyltin concentrations in sediments of the Western Harbour was 28 times higher than that of the background station (975 as compared to 35 ng g⁻¹), 7 times greater in Eastern Harbour (260 as compared to 35 ng g⁻¹) and about 7 times greater in Abu Kir Bay (252 as compared to 35 ng g⁻¹). This could indicate that tributyltin release to the coastal area of Alexandria is mainly from the Western Harbour followed to a limited extent by the two fishing harbours, Eastern Harbour and Abu Kir Bay.

This is consistent with its use as an antifouling agent for ships. Tributyltin composed the greater percentage, more than 55% of the total butyltin in sediments of the 28 stations located out of the two main harbours. The overall relative proportions of mono- and dibutyltins to total butyltin were 24 and 21% respectively. This provides an indication that tributyltin is the anthropogenic form and that both mono- and dibutyltins are derivatives. Most sediment samples contained monomethyltin (31 of 35 samples), and dimethyltin (29 of 35 samples) while trimethyltin was absent from most samples (detected in 6 out of 35 samples). It was detected in traces where relative anomalies of tin existed (Western Harbour, Eastern Harbour and Abu Kir Bay).

Finally, there was a large difference in the sediment contamination between harbour (Western) and fishing ground (Abu Kir); Values were in the following ranges (ng_{Sn} g⁻¹).

	HARBOUR	FISHING GROUND
MMT	700 - 1200	45 - 600
DMT	35 - 85	<1 - 135
TMT	30 - 70	<1 - 25
MBT	140 - 400	45 - 150
DBT	120 - 425	<1 - 150
TBT	275 - 1375	<1 - 150

5. CONCLUSIONS

The regulatory action recommended in the Report UNEP(OCA)/MED WG. 1/7 was based in part on the assumption that the use of organotin antifouling products in the Mediterranean would cause the same type of environmental problems known to occur elsewhere in the world. This pilot survey has shown conclusively that there are high concentrations of tributyltin in the vicinity of harbours and marinas where there are high densities of ships and pleasure craft. The range of concentrations found are comparable with those known to be present in similar situations outside the Mediterranean region.

In addition to the well-known source of tributyltin from antifouling paints, its use in industrial cooling water systems has been shown to result in very high concentrations in the locality of the discharge.

Also, this survey has shown that the ratios of tributyltin to the breakdown products di- and monobutyltin found in the Mediterranean are not dissimilar to those found elsewhere. There is no evidence, therefore, that the breakdown of tributyltin occurs at a significantly different rate in the Mediterranean.

Therefore, the environmental effects caused by the use of tributyltin in the Mediterranean are likely to be similar to those known to occur elsewhere. Recent laboratory and field investigations have provided further confirmation that tributyltin is harmful to marine organisms at extremely low concentrations. While there may be differences of opinion about the concentrations which may be regarded as "safe", there is a general consensus that concentrations as low as 20 ng l^{-1} are harmful to a number of sensitive marine organisms, and some may be affected by concentrations as low as 1 ng l^{-1} . It is clear, therefore, that the results of this pilot survey have reinforced the need for the regulatory action outlined in the document UNEP(OCA)/MED WG. 1/7 "Assessment of organotin compounds as marine pollutants and proposed measures for the Mediterranean".

In contrast to the large amount of information on the harmful effects of tributyltin in the water phase, much less is known about contaminated sediments. Such sinks may form a continuing source of pollution after the use of tributyltin has been regulated, especially as the degradation rates in sediments may be very slow. Also, in areas close to shipyards, the tributyltin may be attached to persistent paint fragments. There is a need for continuing research to identify the importance of this potential problem, including studies on the mechanisms of adsorption and desorption, alkylation and de-alkylation and the bio-availability of tributyltin to sediment dwelling organisms, so that appropriate predictive models can be constructed.

The analytical techniques used in this pilot survey were more than adequate to identify areas of high, medium and low contamination by tributyltin. However, as environmental concentrations fall as a result of control and modification of antifouling products, there will be a greater need for accuracy and precision where these levels fall within the range $1\text{--}50 \text{ ng l}^{-1}$. This will be necessary not only for trend analysis but also to allow proper comparisons between data from different areas of the Mediterranean. Co-operative action should continue in order to achieve this aim, and linked with inter-laboratory comparisons carried out by other international organizations.

REFERENCES

- Abel, R., R.A. Hathaway, N.J. King, J.L. Vosser and T.G. Wilkinson (1987), Assessment and regulatory actions for TBT in the UK. In Oceans 87 Proceedings, Vol. 4, International Organotin Symposium, IEEE, New York, pp. 1314-1319.
- Aboul Dahab, O. (1988), Speciation of tin compounds in sediments of the Alexandria coastal belt. Water, Air & Soil Pollution 40:433-441.
- Alabaster, J.S. (1969), Survival of fish in 164 herbicides, insecticides, fungicides, wetting agents and miscellaneous substances. Int.Pest.Control 11:29-35.
- Aldridge, W.N. and J.E. Cremer (1957), Organotin dithizone complexes. The colorimetric determination of diethyltin and triethyltin compounds. Analyst, 82:37-43.
- Alzieu, C. (1986), TBT detrimental effects on oyster culture in France - Evolution since antifouling paint regulation. In Oceans 86 Proceedings, Vol. 4, Organotin Symposium, IEEE, New York, pp. 1130-1134.
- Alzieu, C., M. Heral, Y. Thibaud, M.J. Dardignac and M. Feuillet (1982), Influence des peintures antisalissures à base d'organostanniques sur la calcification de la coquille de l'huitre Crassostrea gigas. Rev.Trav.Inst.Pêches Marit., Nantes, 45:100-116.
- Alzieu, Cl., and J.E. Portmann (1984), The effect of tributyltin on the culture of C. gigas and other species. In Proceedings of the 50th annual shellfish conference, (London, 15-16 May 1984), The Shellfish Association of Great Britain. pp. 87-104.
- Alzieu, Cl., J. Sanjuan, J.P. Deltreil and M. Borel (1986), Tin contamination in Arcachon bay: Effects on oyster shell anomalies. Mar.Pollut.Bull., 17:494-498.
- Alzieu, Cl., Y. Thibaud, M. Heral and B. Boutier (1980), Evaluation des risques des à l'emploi des peintures antisalissures dans les zones conchylicoles. Rev.Trav.Inst.Pêches Marit., Nantes, 44:301-348.
- Amdurer, M., D. Adler and P.H. Santschi (1983), Studies of the chemical forms of trace elements in sea water using radio tracers. In Trace metals in sea water (NATO Conf. Ser. 4:9), C.S. Wong, E. Boyle, K.W. Bruland, J.D. Burton, E.D. Goldberg (eds), Plenum Press, New York, pp. 537-562.
- Aue, W.A. and C.G. Flinn (1977), A photometric tin detector for gas chromatography. J.Chromatogr., 142:145-154.
- Aue, W.A. and C.G. Flinn (1980), Modification of a conventional flame photometric detector for increased tin response. Anal.Chem., 52:1537-1538.
- Bacci, E and C. Gaggi (1989), Organotin compounds in harbour and marina waters from the Northern Tyrrhenian Sea. Mar.Pollut.Bull., 20:290-292.

- Bacci, E., F. Baldi, R. Bargagli and C. Gaggi (1986), Recovery trends in a mercury-polluted marine area. In Papers presented at the FAO/UNEP/WHO/IOC/IAEA meeting on the biogeochemical cycle of mercury in the Mediterranean. (Siena, Italy, 27-31 August 1984). FAO Fish.Rep. No 325 Suppl., pp. 20-28.
- Beaumont, A.R. and M.D. Newman (1986), Low levels of tributyltin reduce growth of marine microalgae. Mar.Pollut.Bull., 17:457-461.
- Blair, W.R., K.L. Jewett, G.J. Olson and F.E. Brinckman (1987), Design and progress of a comprehensive international laboratory speciation intercalibration study of multispecies butyltin reference material: significance for new analytical methods and biofilm testing. Oceans 87 Proceedings, Vol. 4, International Organotin Symposium, IEEE, New York, p. 1339 only.
- Blunden, S.J. and A.H. Chapman (1978), Fluorimetric determination of triphenyltin compounds in water. Analyst, 103:1266-1269.
- Blunden, S.J. and A.H. Chapman (1982), The Environmental degradation of organotin compounds - A review. Environ.Technol.Letters, 3:267-272.
- Blunden, S.J. L.A. Hobbs and P.J. Smith (1984), The environmental chemistry of organotin compounds. In Environmental chemistry, H.J.M. Bowen (ed.), The Royal Society of Chemistry, London. pp. 49-77.
- Bock, R (1981), Triphenyltin compounds and their degradation products. Res.Rev., 79:1-262.
- Braman, R.S. and M.A. Tompkins (1979), Separation and determination of nanogram amounts of inorganic tin and methyltin compounds in the environment. Anal.Chem., 51:12-19.
- Bruland, K.W. (1983), Trace elements in sea water. In Chemical oceanography, J.P. Riley, R. Chester (eds). Academic Press, London, 2nd ed., Vol. 8, pp. 157-221.
- Bushong, S.J., W.S. Hall, W.E. Johnson and L.W. Hall, Jr (1987), Toxicity of tributyltin to selected Chesapeake bay biota. In Oceans 87, Proceedings, Vol. 4, International Organotin Symposium, IEEE, New York, pp. 1499-1503.
- Bryan, G.W., P.E. Gibbs, L.G. Hummerstone and G.R. Burt (1986), The decline of the gastropod Nucella lapillus around south-west England: evidence for the effect of tributyltin from antifouling paints. J.Mar.Biol.Assoc.U.K., 66:611-640.
- Burns, D.T., F. Glockling and M. Harriott (1981), Investigation of the determination of tin tetraalkyls and alkyltin chlorides by atomic absorption spectrometry after separation by gas-liquid or high-performance liquid-liquid chromatography. Analyst, 106:921-930.
- Byrd, J.T. and M.O. Andreae (1982), Tin and methyltin species in seawater: concentrations and fluxes. Science, 218:565-569.
- Calamari, D. and E. Bacci (1987), Environmental distribution and fate of pesticides. A predictive approach. In Toxicology of pesticides: Experimental, clinical and regulatory aspects. L.G. Costa, C.L. Galli, S.D. Murphy (eds), NATO ASI Series, Vol. H13, Springer-Verlag, Berlin, pp. 171-184.

- Cardwell, R.D. and A.W. Sheldon (1986), A risk assessment concerning the fate and effects of tributyltins in the aquatic environment. In Oceans '86 proceedings, vol. 4, Organotin symposium pp.1117-1119. IEEE, New York.
- Champ, M.A. and W.L. Pugh (1987), Tributyltin antifouling paints: Introduction and overview for the Ocean's '87 International Organotin Symposium. In Oceans 87 Proceedings, Vol. 4, International Organotin Symposium, IEEE, New York, pp. 1296-1308.
- Chang, L.W., T.M. Tiemeyer, G.R. Wenger and D.E. McMillan (1983), Neuropathology of trimethyltin intoxication. III Changes in the brain stem neurons. Environ.Res., 30:399-411.
- Chau, Y.K., P.T.S. Wong and G.A. Bengert (1982), Determination of methyltin(IV) and tin(IV) species in water by gas chromatography/atomic absorption spectrophotometry. Anal.Chem., 54:246-249.
- Cleary, J.J. and A.R.D. Stebbing (1985), Organotin and total tin in coastal waters of southwest England. Mar.Pollut.Bull., 16:350-355.
- Cleary, J.J. and A.R.D. Stebbing (1987a), Organotin in the surface microlayers and subsurface waters of southwest England. Mar.Pollut.Bull., 18:238-246.
- Cleary, J.J. and A.R.D. Stebbing (1987b), Organotins in the water column - Enhancement in the surface microlayer. In Oceans 87 Proceedings, Vol. 4, International Organotin Symposium, IEEE, New York, pp. 1405-1410.
- Cooney, J.J., L.E. Hallas and J.C. Means (1981), Tin and microbes in the Chesapeake bay, U.S.A. In Proc. 3rd Int. Conf. Heavy metals in the environment, Amsterdam, The Netherlands, September 14-18 1981. CEP Consultants Ltd., Edinburgh, pp. 243-245.
- Crompton, T.R. (1974), The analysis of organic materials. 4. Chemical analysis of organometallic compounds. Vol. 3. Ch. 9. Academic Press, New York.
- Davidson, B.M., A.O. Valkier and P.F. Seligman (1986), Acute and chronic effects of tributyltin on the mysid Acanthomysis sculpta. In Oceans 86 Proceedings, Vol. 4, Organotin Symposium, IEEE, New York, pp. 1219-1225.
- Davies, I.M., S.K. Bailey and D.C. Moore (1987), Tributyltin in Scottish sea lochs, as indicated by degree of imposex in the dogwhelk, Nucella lapillus (L.). Mar.Pollut.Bull., 18:400-404.
- Davies, I.M. and J.C. Mckie (1987), Accumulation of total tin and tributyltin in muscle tissue of farmed Atlantic salmon. Mar.Pollut.Bull., 18:405-407.
- Dixon, D.R. and H. Prosser (1986), An investigation on the genotoxic effects of an organotin antifouling compounds (bis(tributyltin) oxide) on the chromosomes of the edible mussel, Mytilus edulis. Aquat.Toxicol., 8:185-195.
- Donard, O.F.X., S. Rapsomanikis and J.H. Weber (1986), Speciation of inorganic tin and alkyltin compounds by atomic absorption spectrometry using electrothermal quartz furnace after hydride generation. Anal.Chem., 54:772-777.

- Eng, G., O. Bathersfield and L. May (1986), Mössbauer studies of the speciation of tributyltin compounds in seawater and sediment samples. Water Air Soil Pollut., 27:191-197.
- Evans, C.J. (1974), Developments in the organotin industry. 2. Di-organotin compounds. Tin and its uses, 101:12-15.
- Evans, C.J. and P.J. Smith (1975), Organotin-based antifouling systems. J.Oil Col.Chem.Assoc., 58:160-168.
- Fanchiang, Y.T. and J.M. Wood (1981), Alkylation of tin by alkylcobalamins. Kinetics and mechanism. J.Am.Chem.Soc., 103:5100-5103.
- FAO/UNEP/IAEA/WHO (1987), Report of the FAO/UNEP/IAEA/WHO ad-hoc meeting on organotin compounds. Athens, 5-7 October 1987; FAO/OT/4, 14 p. (mimeo).
- FAO/UNEP/IAEA/WHO (1988), Report of the FAO/UNEP/IAEA/WHO review meeting on the organotin pilot survey. Erdemli, Turkey, 7-9 November 1988; FIR/MEDPOL/OT/5, 62 p. (mimeo).
- Floch, H. and R. Deschiens (1962), Etude comparée de l'action molluscicide du 5,2'-dichloro-4'-nitro-salicylanilide (Bayer 73) et des sels (acétate et chlorure) de triphényl-étain. Bull.Soc.Pathol.Exot., 55:816-831.
- Floch, H., R. Deschiens and T. Floch (1964), Sur les propriétés molluscicides de l'oxide et de l'acétate de tributyl-étain (prophylaxie des bilharzioses). Bull.Soc.Pathol.Exot., 57:454-465.
- Fortemps, E., G. Amand, A. Bomboir, R. Lauwerys and E.C. Laterre (1978), Trimethyltin poisoning: Report of two cases. Int.Arch.Occup.Environ. Health, 41:1-6.
- Gaines, T.B. and R.D. Kimbrough (1968), Toxicity of fentin hydroxide to rats. Toxicol.Appl.Pharmacol., 12:397.
- Gendron, F. (1985), Recherches sur la toxicité des peintures antisalissures à base d'organostanniques et de l'oxide de tributylétain vis-à-vis de l'huitre Crassostrea gigas. Cited by Alzieu et al., 1986.
- Gibbs, P.E. and G.W. Bryan (1986), Reproductive failure in populations of the dog-whelk, Nucella lapillus, caused by imposex induced by tributyltin from antifouling paints. J.Mar.Biol.Assoc.U.K., 66:767-777.
- Gras, G. and J.A. Rioux (1965), Relation entre la structure chimique et l'activité insecticide des composés organiques de l'étain (essai sur les larves de Culex pipiens pipiens L.). Arch.Inst.Pasteur Tunis, 42:9-22.
- Guardascione, V. and M.M. Di Bosco (1967), Contribution to the study of occupational pathology caused by pesticides - Three cases of triphenyltin acetate fungicide poisoning., Lav.Um., 19:307-313 (Ital).
- Hall, L.W., Jr, M.J. Lenkevich, W.S. Hall, A.E. Pinkney and S.J. Bushong (1987), Evaluation of butyltin compounds in Maryland waters of Chesapeake bay. Mar.Pollut.Bull., 18:78-83.
- Hallas, L.E., J.C. Means and J.J. Cooney (1982), Methylation of tin by estuarine microorganisms. Science, 215:1505-1507.

- Henderson, R.S. (1986), Effects of organotin antifouling paint leachates on Pearl Harbor organisms: a site specific flowthrough bioassay. In Oceans 86 Proceedings, Vol. 4, Organotin Symposium, IEEE, New York, pp. 1226-1233.
- His, E. and R. Robert (1983), Développement des véligères de Crassostrea gigas dans le bassin d'Arcachon. Etudes sur les mortalités larvaires. Rev.Trav.Inst.Pêches Marit., Nantes, 4:63-88.
- Hodge, V.F., S.L. Seidel and E.D. Goldberg (1979), Determination of tin(VI) and organotin compounds in natural waters, coastal sediments and macro algae by atomic absorption spectrometry. Anal.Chem., 51:1256-1259.
- Holysh, M., S. Paterson and D. Mackay (1986), Assessment of the environmental fate of linear alkylbenzenesulphonates. Chemosphere, 15:3-20.
- IRPTC (1978), Mediterranean data profiles: organotins. Data profiles for chemicals for the evaluation of their hazards to the environment of the Mediterranean sea. Annex C, UNEP, Geneva, pp.173-217.
- Iverson, W.P. and F.E. Brinckman (1978), Microbial metabolism of heavy metals. In Water pollution microbiology. Vol. 2. R. Mitchell (ed), J. Wiley & Sons, New York, pp. 201-232.
- Jackson, J.A., W.R. Blair, F.E. Brinckman and W.P. Iverson (1982), Gas-chromatographic speciation of methylstannanes in the Chesapeake bay using purge and trap sampling with a tin-selective detector. Environ.Sci.Technol., 16:110-119.
- Jewett, K.L. and F.E. Brinckman (1981), Speciation of trace di- and triorganotins in water by ion-exchange HPLC-GFAA. J.Chromatogr.Sci., 19:583-593.
- Junk, G.A. and J.J. Richard (1987), Solid phase extraction, GC separation and EC detection of tributyltin chloride. Chemosphere, 16:61-68.
- Karickhoff, S.W., D.S. Brown and T.A. Scott (1979), Sorption of hydrophobic pollutants on natural sediments. Water Res., 13:241-248.
- Klimmer, O.R. (1969), Die anwendung von organozinn-verbindungen in experimentell-toxicologischer. Sicht.Arzneim.Forsch., 19:934-939.
- Krajnc, E.I., P.W. Wester and J.G. Loeber et al. (1984), Toxicity of bis(trin-n-butyltin)oxide in the Rat.Toxicol.Appl.Pharmacol., 75:363-386. Quoted by Schweinfurth and Günzel, 1987.
- Krowke R., U. Bluth and D. Neubert (1986), In vitro studies on the embriotoxic potential of (bis(tributyltin))oxide in a limb bud organ culture system. Arch.Toxicol., 58:125-129.
- Laughlin, R.B., Jr, W. French, R.B. Johannesen, H.E. Guard and F.E. Brinkman (1984), Predicting toxicity using computed molecular topologies: the examples of triorganotin compounds. Chemosphere, 13:575-584.
- Laughlin, R.B., Jr, H.E. Guard and W.M. Coleman, III (1986a), Tributyltin in seawater: Speciation and octanol-water partition coefficient. Environ.Sci.Technol., 20:201-204.

- Laughlin, R.B., Jr, W. French and H.E. Guard (1986b), Accumulation of bis(tributyltin)oxide by the marine mussel Mytilus edulis. Environ.Sci.Technol., 20:884-890.
- Laughlin, R.B., Jr and O. Linden (1985), Fate and effects of organotin compounds. Ambio, 14:88-94.
- Laughlin, R.B., Jr, P. Pendoley and R.G. Gustafson (1987), Sublethal effects of tributyltin on the hard shell clam, Mercenaria mercenaria. In Oceans 87 Proceedings, Vol. 4, International Organotin Symposium, IEEE, New York, pp. 1494-1498.
- Lawler, I.F. and J.C. Aldrich (1987), Sublethal effects of bis (tri-n-butyltin)oxide on Crassostrea gigas Spat. Mar.Pollut.Bull., 18:274-278.
- Lee, R.F., A.O. Valkirs and P.F. Seligman (1987), Fate of tributyltin in estuarine waters. In Oceans 87 Proceedings, Vol. 4, International Organotin Symposium, IEEE, New York, pp. 1411-1415.
- Lindén, E., B.E. Bengtsson, O. Svanberg and G. Sundström (1979), The acute toxicity of 78 chemicals and pesticide formulations against two brackish water organisms, the bleak (Alburnus alburnus) and the harpacticoid Nicotra spinipes. Chemosphere, 8:843-851.
- Luijten, J.G.A. (1972), Applications and biological effects of organotin compounds. In Organotin compounds. Vol. 3, (A.K. Sawyer ed.) Marcel Dekker, New York, pp. 931-974.
- Macchi, G. and M. Pettine (1980), Voltammetric characterization and chemical behavior of inorganic tin in natural waters. Environ.Sci.Technol., 14:815-818.
- Mackay, D. (1979), Finding fugacity feasible. Environ.Sci.Technol., 13:1218-1223.
- Mackay, D. and S. Paterson (1981), Calculating fugacity. Environ.Sci. Technol., 15:1006-1014.
- Maguire, R.J. (1984), Butyltin compounds and inorganic tin in sediments in Ontario. Environ.Sci.Technol., 18:291-294.
- Maguire, R.J. (1986), Review of the occurrence, persistence and degradation of tributyltin in fresh water ecosystems in Canada. In Oceans 86 Proceedings, Vol. 4, Organotin Symposium, IEEE, New York, pp. 1252-1255.
- Maguire, R.J., J.H. Carey and E.J. Hale (1983), Degradation of the tri-n-butyltin species in water. J.Agric.Food Chem., 31:1060-1065.
- Maguire, R.J., Y.K. Chau, G.A. Bengert, E.J. Hale, P.T.S. Wong and O. Kramar (1982), Occurrence of organotin compounds in Ontario lakes and rivers. Environ.Sci.Technol., 16:698-702.
- Maguire, R.J. and R.J. Tkacz (1983), Analysis of butyltin compounds by gas chromatography: comparison of flame photometric and atomic absorption spectrophotometric detectors. J.Chromatogr., 268:99-101.

- Maguire, R.J. and R.J. Tkacz (1985), Degradation of the tri-n-butyltin species in water and sediment from Toronto harbor. J.Agric.Food Chem., 33:947-953.
- Maguire, R.J., R.J. Tkacz, Y.K. Chau, G.A. Bengert and P.T.S. Wong (1986), Occurrence of organotin compounds in water and sediment in Canada. Chemosphere, 15:253-274.
- Matthias, C.L., J.M. Bellama, G.J. Olson and F.E. Brinkman (1986), Comprehensive method for determination of aquatic butyltin and butylmethyltin species at ultratrace levels using simultaneous hydridization/extraction with gas chromatography-flame photometric detection. Environ.Sci.Technol., 20:609-615.
- Matthiessen, P. (1974), Some effects of bis (tri-n-butyltin) oxide on the tropical food fish, Tilapia mossambica Peters. Proc. Int. Controlled Release Pestic. Symp., Akron (Ohio), Sept. 16-18, 1974, pp. 25.1-25.17.
- Michel, P. (1987), Automatization of a hydride generation/AAS system. An improvement for organotin analysis. In Oceans '87 proceedings, vol. 4, International Organotin symposium pp.1340-1343.IEEE. New York.
- M & T Chemical Co. (1976a, 1976b, 1976c, 1976d, 1978), Taken from Rexrode M. (1987).
- NIOSH (1986), Criteria for a recommended standard: Occupational exposure to organotin compounds. Criteria document no. 77-115. National Institute for Occupational Safety and Health. US Dept. of Health, Washington, D.C., 198 p.
- Olson, G.J., F.E. Brinckman and J.A. Jackson (1983), Purge and trap flame photometric gas chromatography technique for the speciation of trace organotin and organosulfur compounds in a human urine standard reference material (SRM). Int.J.Environ.Anal.Chem., 15:249-261.
- Omar, M. and H.J.M. Bowen (1982), Preconcentration of environmental tin and its determination using catechol violet. Analyst, 107:654-658.
- Pelikan, Z. and E. Cerny (1968), Die toxische wirkung von tri-n-butyl-zinn-verbindungen auf weisse Mäuse. Arch.Toxicol., 23:283-292.
- Polster, von M. and K. Halacka (1971), Beitrag zur hygienisch-toxicologischen problematik einiger antimikrobiell gebrauchter organozinnverbindungen. Ernähringsforschung, 16:527-535.
- Rexrode, M. (1987), Ecotoxicity of tributyltin. In Oceans 87 Proceedings, Vol. 4, International Organotin Symposium, IEEE, New York, pp. 1443-1455.
- Ridley, W.P., L.J. Dizikes and J.M. Wood (1977), Biomethylation of toxic elements in the environment. Science, 197:329-332.
- Salihoglu, I., C. Saydam and S. Yemenicioglu (1987), Two toxicants, mercury and tin in the Gulf of Iskenderun. Chemosphere, 16:445-453.
- Schatzberg, P. (1987), Organotin antifouling paints and the U.S. Navy. A historical perspective. In Oceans 87 Proceedings, Vol. 4, International Organotin Symposium, IEEE, New York, pp. 1324-1333.

- Schatzberg, P. and L. Harris (1978), Organotin detoxification. In Report of the organotin workshop. M. Good (ed). University of New Orleans, New Orleans, pp. 95-107.
- Schweinfurth, H.A. (1985), Toxicology of tributyltin compounds. Tin and its uses, 143:9-12.
- Schweinfurth, H.A. and P. Günzel (1987), The tributyltins: mammalian toxicity and risk evaluation for humans. In Oceans 87 Proceedings. Vol. 4, International Organotin Symposium, IEEE, New York, pp. 1421-1431.
- Seinen, W., T. Helder, H. Vernij, A. Penninks and P. Leeuwangh (1981), Short term toxicity of tri-n-butyltin chloride in rainbow trout (Salmo gairdneri Richardson) yolk sac fry. Sci.Total Environ., 19:155-166.
- Seligman, P.F., A.O. Valkirs and R.F. Lee (1986), Degradation of tributyltin in marine and estuarine waters. In Oceans 86 Proceedings, Vol. 4, Organotin Symposium, IEEE, New York, pp. 1189-1195.
- Sherman, L.R. and T.L. Carlson (1980), A modified phenylfluorone method for determining organotin compounds in the ppb and sub-ppb range. J.Anal.Toxicol., 4:31-33.
- Short, J.W. (1987), Measuring tri-n-butyltin in salmon by atomic absorption: Analysis with and without gas chromatography. Bull.Environ.Contam. Toxicol., 39:412-416.
- Short, J.W. and F.P. Thrower (1986a), Accumulation of butyltins in muscle tissue of chinook salmon reared in sea pens treated with tri-n-butyltin. Mar.Pollut.Bull., 17:542-545.
- Short, J.W. and F.P. Thrower (1986b), Tri-n-butyltin caused mortality of chinook salmon, Oncorhynchus tshawytscha, on transfer to a TBT-treated marine net pen. In Oceans 86 Proceedings, Vol. 4, Organotin Symposium, IEEE, New York, pp. 1202-1205.
- Simmonds, M. (1986), The case against tributyltin. Oryx, 20:217-220.
- Smith, B.S. (1981), Tributyltin compounds induce male characteristics on female mud snails, Nassarius obsoletus = Ilyanassa obsoleta. J.Appl.Toxicol., 1:141-144.
- Smith, J.D. and J.D. Burton (1972), The occurrence and distribution of tin with particular reference to marine environments. Geochim.Cosmochim.Acta, 36:621-629.
- Stallard, M., V. Hodge and E.D. Goldberg (1987), TBT in California coastal waters: Monitoring and assessment. Environ.Monit.Assess., 9:195-220.
- Stang, P.M. and P.F. Seligman (1986), Distribution and fate of butyltin compounds in the sediment of San Diego bay. In Oceans 86 Proceedings, Vol. 4, Organotin Symposium, IEEE, New York, pp. 1256-1261.
- Stang, P.M. and P.F. Seligman (1987), In situ adsorption and desorption of butyltin compounds from Pearl Harbor Hawaii sediment. In Oceans 87 Proceedings, Vol. 4, International Organotin Symposium, IEEE, New York, pp. 1386-1391.

- Stebbing, A.R.D. (1985), Organotins and water quality - some lessons to be learned. Mar.Pollut.Bull., 16:383-390.
- Stephenson, M.D., D.R. Smith, L.W. Hall, Jr, W.E. Johnson, P, Michel, J. Short, M. Waldock, R.G. Huggett, P. Seligman and S. Kola (1987), An international intercomparison of butyltin determinations in mussel tissue and sediments. In Oceans 87 Proceedings, Vol. 4, International Organotin Symposium, IEEE, New York, pp. 1334-1338.
- Stromgren T. and T. Bongard (1987), The effect of tributyltin oxide on growth of Mytilus edulis. Mar.Pollut.Bull., 18:30-31.
- Thain, J.E. (1983), The acute toxicity of bis(tributyltin) oxide to the adults and larvae of some marine organisms. ICES, (Mar.Env.Qual.Comm.) CM 1983/E:13.
- Thain, J.E., M.J. Waldock and M.E. Waite (1987), Toxicity and degradation studies of tributyltin (TBT) and dibutyltin (DBT) in the aquatic environment. In Oceans 87 Proceedings, Vol. 4, International Organotin Symposium, IEEE, New York, pp. 1398-1404.
- Thayer, J.S. (1979), Transmethylation of methylmetal compounds by methylcobalamin. Inorg.Chem., 18:1171-1172.
- Thompson, J.A.J., M.G. Sheffer, R.C. Pierce, Y.K. Chau, J.J. Cooney, W.R. Cullen and R.J. Maguire (1985), Organotin compounds in the aquatic environment: Scientific criteria for assessing their effects on environmental quality. NRCC no. 22494. National Research Council of Canada (NRCC), Ottawa, 284 p.
- Tooby, T.E., P.A. Hursey and J.S. Alabaster (1975), The acute toxicity of 102 pesticides and miscellaneous substances to fish. Chem.Ind., 12:523-526.
- Tugrul, S., T.I. Balkas and E.D. Goldberg (1983), Methyltins in the marine environment. Mar.Pollut.Bull., 14:297-303.
- U.K. DOE (Department of the Environment) (1986), Organotin in antifouling paints environmental considerations. Pollution Paper No 25, London, 82 p.
- UNEP (1982), Convention for the protection of the Mediterranean sea against pollution and its related protocols. United Nations, New York, 45 p.
- Unger, M.A., W.G. MacIntyre, J. Greaves and R.J. Huggett (1986), GC determination of butyltins in natural waters by flame photometric detection of hexyl derivatives with mass spectrometric confirmation. Chemosphere, 15:461-470.
- Unger, M.A., W.G. MacIntyre and R.J. Huggett (1987), Equilibrium sorption of tributyltin chloride by Chesapeake bay sediments. In Oceans 87 Proceedings, Vol. 4, International Organotin Symposium, IEEE, New York, pp. 1381-1385.
- Ure, A.M. and M.L. Berrow (1982), The chemical constituents of soils. In Bowen H.J.M. (ed) Environmental Chemistry. R.Soc.Chem., Burlington House, London, 2:94-202.
- U'ren, S.C. (1983), Acute toxicity of bis(tributyltin) oxide to a marine copepod. Mar.Pollut.Bull., 14:303-306.

- U.S. EPA (1982), Federal Register, 47, 54624
- Valkiers, A.O., B.M. Davidson and P.F. Seligman (1987), Sublethal growth effects and mortality to marine bivalves from long-term exposure to tributyltin. Chemosphere, 16:201-220.
- Valkirs, A.O., P.S. Seligman, P.M. Stang, V.Homer, S.H. Lieberman, G. Vafa and C.A. Dooley (1986), Measurements of butyltin compounds in San Diego bay. Mar.Pollut.Bull., 17:319-324.
- Veith, G.D., D.L. De Foe and B.V. Bergsted (1979), Measuring and estimating bioconcentration factor of chemicals in fish. J.Fish.Res.Board Can., 36:1048-1058.
- Vernon, F. (1974), The fluorimetric determination of triphenyltin compounds. Anal.Chim.Acta, 71:192-195.
- Vighi, M. and D. Calamari (1985), QSARs for organotin compounds on Daphnia magna. Chemosphere, 14:1925-1932.
- Waldock, M.J. and D. Miller (1983), The determination of total and tributyl tin in seawater and oysters in areas of high pleasure craft activity. Cited by Thompson et al., 1985.
- Waldock, M.J. and J.E. Thain (1983), Shell thickening in Crassostrea gigas: organotin antifouling or sediment induced? Mar.Pollut.Bull., 14:411-415.
- Waldock, M.J., J.E. Thain and D. Miller (1983), The accumulation and depuration of tributyl tin in oysters. A comparison between the Pacific Oyster (Crassostrea gigas) and the European flat oyster (Ostrea edulis). Cited by U.K. DOE (1986).
- Waldock, M.J., J.E. Thain and M.E. Waite (1987), The distribution and potential toxic effects of TBT in UK estuaries during 1986. Appl.Organomet.Chem., 1:287-301.
- Waldock, M.J., M.E. Waite and J.E. Thain (1987), Changes in concentrations of organotins in U.K. rivers and estuaries following legislation in 1986. In Oceans 87 Proceedings, Vol. 4, International Organotin Symposium, IEEE, New York, pp. 1352-1356.
- Waldock, M.J., J.E. Thain and M.E. Waite (1987), The distribution and potential toxic effects of TBT in UK estuaries during 1986. Appl.Organomet.Chem., 1:287-301.
- Walsh, G.E., L.L. McLaughlin, M.K. Louie, C.H. Deans and E.M. Lores (1986), Inhibition of arm regeneration by Ophioderma brevispina (Echinodermata, Ophiuroidea) by tributyltin oxide and triphenyltin oxide. Ecotoxicol.Environ.Saf., 12:95-100.
- Ward, G.S., G.C. Cramm, P.R. Parrish, H. Trachman and A. Sclesinger (1981), Bioaccumulation and chronic toxicity of bis(tributyltin) oxide (TBTO): test with saltwater fish. In Aquatic toxicology and hazard assessment: fourth conf., ASTM STP 737. D.R. Branson, K.L. Dikson (eds), American Society for Testing Materials, pp. 183-200.

- Weis, J.S., J. Gottlieb and J. Kwiatkowski (1987), Tributyltin retards regeneration and produces deformities of limbs in the fiddler crab, Uca pugilator. Arch.Environ.Contam.Toxicol., 16:321-326.
- Wester, P.W., E.I. Krajnc and C.A. van der Heijden (1986), Chronic toxicity and carcinogenicity study with bis(tri-n-butyltin)oxide (TBTO) in rats. Paper presented at the ORTEPA Workshop "Toxicology and analytics of the tributyltin - The present status". Berlin, May 15-16, 1986.
- WHO (1976), Data sheets on pesticides No 22. Fentin compounds. VBC/DS/77.22.
- WHO (1980), Tin and organotin compounds. Environmental health criteria No 15, Geneva, 109 p.
- Wong, P.T.S., Y.K. Chan, O. Kramar and G.A. Bengert (1982), Structure toxicity relationship of tin compounds on algae. Can.J.Fish.Aquat.Sci., 39:483-488.
- Worthing, C.R. and S.B. Walker (1983), The pesticide manual (seventh edition). British Crop Protection Council, Croydon, U.K.
- Wulf, R.G. and K.H. Byington (1975), On the structure-activity relations and mechanisms of organotin induced, nonenergy dependent swelling of liver mitochondria. Arch.Biochem.Biophys., 167:176-185.
- Yalkowsky, S.H., S.C. Valvani and D. Mackay (1983), Estimation of the aqueous solubility of some aromatic compounds. Res.Rev., 85:43-55.
- Yemenicioglu, S., C. Saydam and I. Salihoglu (1987), Distribution of tin in the northeastern Mediterranean. Chemosphere, 16:429-443.

EVALUATION DES COMPOSES ORGANOSTANNIQUES EN TANT QUE
POLLUANTS DU MILIEU MARIN EN MEDITERRANEE

1. HISTORIQUE

Le Protocole relatif à la protection de la mer Méditerranée contre la pollution d'origine tellurique constitue le troisième protocole à la Convention pour la protection de la mer Méditerranée contre la pollution (Convention de Barcelone); il a été signé en mai 1980 et est entré en vigueur en juin 1983.

Aux termes de ce Protocole, les Parties contractantes prennent toutes mesures appropriées pour prévenir, réduire, combattre et maîtriser la pollution dans la zone de la mer Méditerranée due aux déversements par les fleuves, les établissements côtiers ou les émissaires, ou émanant de toute autre source terrestre située sur leur territoire.

L'article 5 de ce Protocole stipule que:

- les Parties s'engagent à éliminer la pollution d'origine tellurique de la zone du Protocole par les substances énumérées à l'annexe I du présent Protocole;
- A cette fin, elles élaborent et mettent en oeuvre, conjointement ou individuellement selon le cas, les programmes et les mesures nécessaires;
- ces programmes et mesures comprennent notamment des normes communes d'émission et des normes d'usage.

Les composés organostanniques et substances qui peuvent donner naissance à de tels composés dans le milieu marin (à l'exception de ceux qui sont biologiquement inoffensifs ou qui se transforment rapidement en substances biologiquement inoffensives) sont inclus dans l'annexe I au susdit Protocole.

La réunion d'experts pour l'application technique du Protocole relatif à la pollution d'origine tellurique (décembre 1985) a proposé que les mesures à recommander aux Parties contractantes pour chaque groupe de substances devraient se fonder sur un "document d'évaluation" établi par le secrétariat. Selon cette proposition, qui a été adoptée par la Cinquième réunion ordinaire des Parties contractantes à la Convention de Barcelone (septembre 1987), ces documents d'évaluation devaient notamment comporter des chapitres sur les sujets suivants:

- sources, points d'entrée et quantités de polluants industriels, urbains et autres, déversés dans la mer Méditerranée;
- niveaux de pollution;
- effets de la pollution;
- mesures législatives, administratives et techniques actuellement appliquées aux échelons national et international.

Préalablement à l'élaboration de ce document, une réunion spéciale restreinte sur les composés organostanniques a été organisée à Athènes en octobre 1987 (FAO/PNUE/AIEA/OMS, 1987). La réunion est convenue d'une ébauche annotée du document d'évaluation et elle a recommandé des propositions pour des mesures antipollution et pour des travaux de recherche et de surveillance continue plus poussés.

Le présent document, qui a été rédigé par le secrétariat avec le concours de consultants et en étroite coopération avec la FAO, l'OMS et l'AIEA, évalue les renseignements disponibles sur la contamination du milieu marin par les composés organostanniques, les incidences de cette contamination sur le plan écologique et sur celui de la santé humaine, et les mesures proposées en vue de les maîtriser dans la zone méditerranéenne.

2. COMPOSÉS ORGANOSTANNIQUES NOCIFS

L'utilisation croissante des composés organostanniques à l'échelle mondiale et le potentiel toxique notoire de certains d'entre eux ont suscité, au cours des dernières années, une préoccupation de plus en plus marquée quant à l'écotoxicologie de ces produits chimiques. Cette préoccupation s'est traduite par l'inscription du groupe des composés organostanniques à l'annexe I du Protocole relatif à la protection de la mer Méditerranée contre la pollution d'origine tellurique (PNUE, 1982) et sur la "liste prioritaire" des contaminants de l'environnement établie aux termes du Toxic Substances Control Act (ToSCA) par l'Environmental Protection Agency (EPA) des Etats-Unis (US EPA, 1982). Les composés organostanniques sont des produits chimiques renfermant des liaisons étain-carbone et dont la formule générale s'écrit: R_nSnX_{4-n} , où $n = 1-4$; R = groupe alkyle ou aryle; X = halogène, OR' etc.

2.1 Production et divers types d'utilisation

A partir du très faible niveau qu'elle enregistrait à la fin des années 1940 (UK DOE' 1986), la production mondiale de composés organostanniques a atteint 5.000 tonnes en 1955, 24.000 tonnes en 1975 et plus de 30.000 tonnes par an à l'heure actuelle (OMS, 1980; Blunden et al., 1984; fig. 1).

A la fin des années 1940, les dérivés diorganostanniques ont été introduits comme inhibiteurs de la dégradation du chlorure de polyvinyle (PVC). Au cours de la décennie 1950, les composés triorganostanniques ont été largement utilisés comme biocides dans l'agriculture et, pendant les années 1960, ils ont commencé à être utilisés comme agents de préservation du bois ainsi que dans les peintures antisalissures (antifouling). Les usages spécifiques des divers composés organostanniques figurent sur le tableau I.

Les usages des composés organostanniques peuvent être classés en deux grandes catégories: non biocides et biocides.

Les usages non biocides représentent environ 70% de l'utilisation mondiale effective des organostanniques (Blunden et al., 1984; Thompson et al., 1985). Le principal usage non biocide (environ 60 à 65% de l'utilisation totale et comportant pour l'essentiel des dérivés diorganostanniques, cf. tableau I) concerne la stabilisation du PVC; sur les 30.000 tonnes utilisées en 1980, on a estimé qu'environ 20.000 l'ont été à cette fin (UK DOE, 1986). Les dérivés diorganostanniques, à des concentrations variant de 0,5 à 2% sur la base du poids polymère, sont efficaces pour empêcher la dégradation du PVC induite par la lumière UV, une exposition prolongée ou le chauffage (Evans, 1974; Blunden et al., 1984). Les composés mercaptides contenant du soufre, comme le dibutylétain bis (isooctyl mercaptoacétate) sont efficaces comme thermo-stabilisants; les composés ne contenant pas de soufre, comme le dilaurate de dibutylétain, sont surtout employés comme protection contre la rayonnement UV (Thompson et al., 1985).

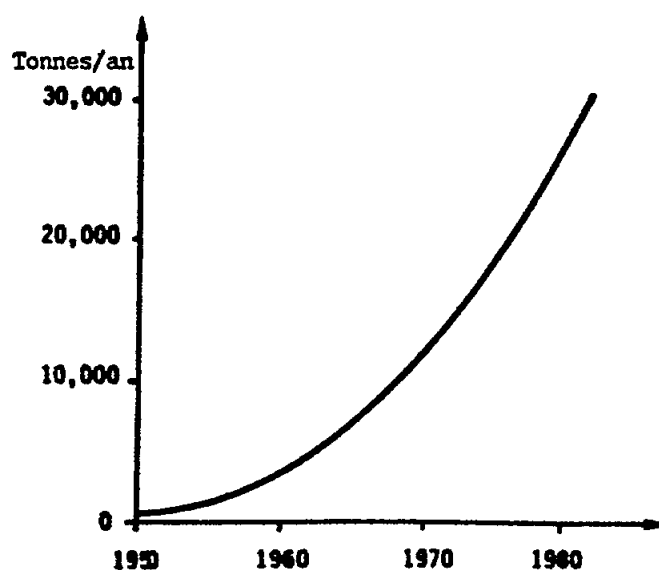


Fig. 1 Utilisation mondiale de composés organostanniques

Tableau I

Usages des composés organostanniques (d'après Blunden et al., 1984).

Usage	Composé
	R_3SnX
Agriculture (fongicides, etc.)	Ph_3SnX ($X=OH, OAc$)
(acaricides)	$(cyclo-C_6H_{11})_3SnX$
	$(X=OH, \overline{\begin{matrix} -N-C=N-C=N- \\ \quad \\ H \quad H \end{matrix}})$
	$((PhMe_2CCH_2)_3Sn)_2O$
Peintures antisallisures (antifouling)	Ph_3SnX ($X=OH, OAc, F, Cl..$)
	$Ph_3SnO.CO.CH_2CBr_2.CO.OSnPh_3$
	Bu_3SnX ($X=F, Cl, OAc$)
	$(Bu_3Sn)_2O$
	$Bu_3SnO.CO.CH_2CBr_2.CO.OSnBu_3$
	$Bu_3SnO.CO.(CH_2)_4.CO.OSnBu_3$
	$(-CH_2CMe(CO.OSnBu_3)-)_n$

Tableau I (suite)

Usage	Composé
Fongicides pour la préservation du bois	$(\text{Bu}_3\text{Sn})_2\text{O}$
	$\text{Bu}_3\text{Sn}(\text{naphthenate})$
	$(\text{Bu}_3\text{Sn})_3\text{PO}_4$
Préservation de la pierre	$(\text{Bu}_3\text{Sn})_2\text{O}$
Désinfectants	$\text{Bu}_3\text{SnO} \cdot \text{CO} \cdot \text{Ph}$
	$(\text{Bu}_3\text{Sn})_2\text{O}$
Molluscicides	Bu_3SnF
	$(\text{Bu}_3\text{Sn})_2\text{O}$
Thermo-stabilisants et photo-stabilisants (PVC)	R_2SnX_2 $\text{R}_2\text{Sn}(\text{SCH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{OOct}^i)_2$ $(\text{R}=\text{Me}, \text{Bu}, \text{Oct}, \text{BuO} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2\text{CH}_2)$ $(\text{R}_2\text{SnO} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}:\text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{O})_n$ $(\text{R}=\text{Bu}, \text{Oct})$ $\text{R}_2\text{Sn}(\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}:\text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{OR}')_2$ $(\text{R}=\text{Bu}; \text{R}'=\text{Oct})$ $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_{11}\text{H}_{23})_2$ $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_2$
Catalyseurs (silicones, mousses de polyuréthane, réactions de transestérification)	$\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{R}')_2$ $(\text{R}'=\text{Me}, \text{Oct}, \text{C}_{11}\text{H}_{23})$ $(\text{Bu}_2\text{SnO})_n$
Antihelminthiques (pour la volaille)	$\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_{11}\text{H}_{23})_2$
Thermo-stabilisants (PVC)	RSnX_3 $\text{RSn}(\text{SCH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{OOct}^i)_3$ $(\text{R}=\text{Me}, \text{Bu}, \text{Oct}, \text{BuO} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_2\text{H}_4)$ $(\text{BuSnS}_{1.5})_4$
Catalyseurs (réactions de transestérification)	$(\text{BuSn}(\text{O})\text{OH})_n$ $\text{BuSn}(\text{OH})_2\text{Cl}$

Un autre usage non biocide important des organostanniques est celui de catalyseurs; les dérivés du dibutylétain (par exemple, dilaurate de dibutylétain, diacétate de dibutylétain) sont employés à cette fin dans la fabrication des mousses de polyuréthane (Evans, 1974).

Il existe également des usages beaucoup moins importants, essentiellement liés aux activités industrielles, et notamment la thermo-stabilisation de matières autres que le PVC (huiles de transformateur et huiles lubrifiantes, peintures aux caoutchoucs, acétate de cellulose, polyéthylène et polypropylène) par les composés diorganostanniques (Thompson *et al.*, 1985), ainsi que l'imperméabilisation du papier et des textiles (Luijten, 1972; UK DOE, 1986).

On estime que les applications biocides représentent environ 30% de l'utilisation totale actuelle. Dans l'agriculture, certains composés organostanniques (dérivés triphényl- et tricyclohexyl-; Worthing et Walker, 1983) sont utilisés comme fongicides et ascaricides. L'oxyde de bis(tributylétain) sert d'agent de préservation du bois (Blunden et Chapman, 1982). Un usage mineur, bien qu'il enregistre en essor rapide depuis quelques années, est lié à l'action antisalissures dans l'eau; des microorganismes, des organismes végétaux et animaux peuvent se fixer sur les surfaces immergées des embarcations, navires, bassins de radoub, ainsi que sur la paroi interne des canalisations de refroidissement par eau des centrales et des usines côtières. Ces salissures marines posent un problème important dans les transports maritimes ainsi que dans la navigation de plaisance car elles renforcent la friction le long des carènes, réduisant ainsi la vitesse et augmentant la consommation de carburant. De plus, les salissures se produisant sous la surface accélèrent la corrosion et rendent l'entretien plus onéreux, elles obstruent les canalisations d'eau de mer et les valves à bord des navires, et elles altèrent les signaux émis par les appareils de navigation acoustiques et électroniques. Comme l'a relevé Simmonds (1986), en 1952 environ deux mille espèces d'organismes salissants ont été identifiées et la liste s'est vraisemblablement beaucoup étoffée depuis. De nombreux procédés antisalissures ont été utilisés dans le passé pour lutter contre ces organismes, depuis les revêtements de cuivre et de plomb jusqu'à l'introduction de peintures antisalissures contenant du cuivre, du plomb, de l'arsenic et du mercure (UK DOE, 1986). En raison du potentiel toxique élevé de l'arsenic, du mercure et du plomb vis-à-vis de l'homme ainsi que de certains problèmes de corrosion occasionnés par l'emploi du cuivre (comme l'oxyde cuivreux), des peintures antisalissures à base de composés organostanniques ont été introduites sur le marché voici quelque vingt ans. Ces peintures ont pour matières actives l'oxyde de bis(tributylétain), le fluorure de tributylétain et d'autres sels du tributylétain et du triphénylétain (Evans et Smith, 1975).

Une représentation schématique de l'importance respective des usages biocides et non biocides des composés organostanniques est donnée sur la figure 2.

2.2 Voies d'entrée dans le milieu marin

Théoriquement, des contaminants peuvent atteindre le milieu marin aussi bien directement par l'atmosphère ou l'eau, par suite des pertes survenant au cours de la production et du traitement, de l'emploi et de l'élimination, qu'indirectement par suite de transformations biotiques et abiotiques.

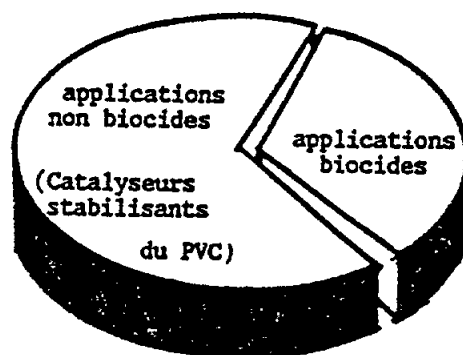


Fig. 2 Usages des composés organostanniques (1980)

A l'heure actuelle, la bibliographie internationale n'offre guère de données sur les quantités de composés organostanniques libérées dans l'environnement par les opérations de production et de traitement. S'agissant du milieu marin et en tenant compte de la toxicité élevée de certains composés organostanniques vis-à-vis des organismes aquatiques, l'absence d'informations sur des cas majeurs de pollution due à ces sources (hormis les déversements accidentels) indique qu'ils pourraient ne pas être importants. Toutefois, l'identification des principales usines de production dans le bassin méditerranéen et une évaluation des fuites de ces composés dans le milieu environnant pourrait à l'avenir faire l'objet de recherches et d'investigations.

Usages non biocides

Comme le principal usage des composés organostanniques tient à leur pouvoir stabilisant dans le PVC rigide, on doit envisager les risques de contamination qu'il comporte pour l'environnement. Les composés organostanniques utilisés à cette fin sont essentiellement des dérivés diorganostanniques (avec une composante monoorganostannique minime) (Blunden *et al.*, 1984; tableau I). Le PVC stabilisé est actuellement employé pour les canalisations d'eau potable et pour le conditionnement des boissons et des aliments. Il importe donc d'avoir un très faible taux de libération de ces diorganostanniques dans l'eau si l'on veut éviter une contamination des aliments et boissons destinés à la consommation (Blunden *et al.* 1984).

On possède peu de données sur le devenir dans l'environnement des composés organostanniques émanant du PVC stabilisé ainsi que d'autres produits obtenus au moyen d'une catalyse par des dérivés organostanniques (tels que les mousses de polyuréthane et les élastomères de silicones). Il est admis que l'incinération des déchets renfermant ces produits transforme les organostanniques en étain inorganique (Bock, 1981), mais l'élimination par remblayages sanitaires pourrait aboutir à des composés organostanniques provenant des plastiques présents dans le lixiviat. Cependant, il est probable que la lixiviation des composés dibutylstanniques à partir du PVC et d'autres produits est minime en raison d'un faible taux de libération à partir des matrices plastiques et d'une affinité relativement élevée pour le sol.

La principale propriété physico-chimique régulant ces phénomènes est la solubilité dans l'eau. S'agissant des composés diorganostanniques (hormis les dérivés diméthylstanniques comme Me_2SnCl_2) la solubilité dans l'eau est de l'ordre de 10 mg l^{-1} ou moins, et elle décroît en fonction de la longueur des chaînes alkyles (tableau II).

Si l'on tient compte de ce que les emplacements de la majeure partie de leurs utilisations ainsi que les sites de leur élimination se trouvent à l'intérieur des terres et sont relativement éloignés du milieu marin, il faut donc à ces produits un certain temps pour atteindre la mer. Vu ce qu'on sait actuellement des taux de dégradation des composés organostanniques, les charges effectives de ces contaminants atteignant la Méditerranée à partir des sources terrestres en raison de la lixiviation, du ruissellement et du transfert par l'eau devraient s'avérer négligeables. On peut tirer des conclusions analogues pour la voie sol-atmosphère en raison de la faible volatilité et de l'instabilité à la lumière ultra-violette de ces produits chimiques.

Tableau II

Solubilité de quelques composés organostanniques
en milieu aqueux (d'après Blunden et al., 1984).

Composé	Solubilité dans l'eau distillée (en mg l^{-1})
Me_2SnCl_2	20.000
Bu_2SnCl_2	4-50
$\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OAc})$	6
$\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{O.C.Oct}^i)_2$	6
$\text{Oct}_2\text{SnCl}_2$	<1

En conclusion, la charge de composés diorganostanniques susceptibles d'atteindre le milieu marin, et notamment celui de la Méditerranée, par suite des applications non biocides, aussi bien par voie du transfert aquatique que par celle du transfert atmosphérique semble, à l'heure actuelle, être d'une importance secondaire.

Usages biocides

Les usages biocides représentent environ 30% de la production totale des composés organostanniques. Ils se répartissent de manière approximativement égale en usages agricoles, en agents de préservation du bois et en traitements aux peintures antisalissures.

Les composés en question sont principalement des triorganostanniques; environ 3.000 à 4.000 tonnes/an sont utilisées dans chacune des catégories d'usage précitées.

Les usages agricoles se caractérisent par une application dispersive au sol, et par la lixiviation dans l'eau ils pourraient engendrer de nombreuses sources secondaires de pollution (non ponctuelles). Du fait de l'absence de données précises sur l'usage effectif et la présence de ces pesticides (qui sont surtout des dérivés du tricyclohexylétain et du triphénylétain) les prévisions de leur répartition dans l'environnement doivent être opérées en recourant à un modèle.

La répartition prévue dans l'environnement de l'hydroxyde de triphénylétain (Ph_3SnOH , un fongicide à diffusion non systémique) appliqué à raison de 250-450 g/ha (Worthing et Walker, 1983), en recourant à l'"unité monde de Mackay" (Mackay 1979; Mackay et Paterson, 1981) est indiquée sur le tableau III.

Tableau III

La répartition dans l'environnement à l'équilibre (20 °C) de l'hydroxyde de triphénylétain, calculée à l'aide d'un modèle de fugacité (Mackay, 1979).

Données d'entrée: poids moléculaire 367; point de fusion: 118 °C;

solubilité dans l'eau: 1 mg l⁻¹; tension de vapeur: 47 uPA

(Worthing et Walker, 1983).

Compartiment	Volume accessible (m ³)	Répartition en %
Air	6X10 ⁹	0,026
Eau	7X10 ⁶	4,285
Sol	4,5X10 ⁴	49,147
Biomasse aquatique	7	0,015
Matières solides en suspension	35	0,077
Sédiments	2,1X10 ⁴	46,447

Cette "unité monde" représente environ 1/500.000.000 de la biosphère, mais si l'on admet qu'aucune dégradation ne se produit, le produit chimique devrait se partager de cette manière sur une échelle mondiale à l'équilibre. Bien qu'il s'agisse là d'un modèle très grossier, les calculs indiquent que l'hydroxyde de triphénylétain possède une affinité élevée pour les sols et les sédiments, faible pour l'eau et très faible pour l'air. A partir de ces prévisions, il semble plausible de conclure que seul un très faible pourcentage de ce pesticide doit atteindre la mer quand il est utilisé dans des zones de l'intérieur. On peut tirer des conclusions analogues pour d'autres pesticides triorganostanniques qui se caractérisent tous par des affinités élevées comparables pour le sol.

On peut procéder à une évaluation du potentiel de pollution des composés triorganostanniques en Méditerranée en admettant qu'ils sont à l'équilibre dans la biosphère totale, de sorte que 5% de la charge totale se trouve dans l'eau. Dans un scénario du "pire cas possible", si la production mondiale annuelle pour les applications dans l'agriculture et la préservation du bois (approximativement 7.000 tonnes) était utilisée dans la zone méditerranéenne et si 5% de cette production était transféré à la mer Méditerranée (dont le volume occupe 3,5 millions de km³), cet apport aboutirait alors à une concentration moyenne de 0,1 ng l⁻¹ dans l'eau.

Cette valeur est inférieure d'au moins un ordre de grandeur au "niveau dénué de tout effet observé" (niveau NOEL ou "no-observed-effect level") pour les composés triorganostanniques (voir section 6.2) et, comme elle ne prend pas en compte les taux de dégradation, elle représente une surestimation de plusieurs ordres de grandeur par rapport au niveau qui pourrait résulter de ces sources. Bien que les estuaires doivent contenir des concentrations plus élevées, il est peu probable que celles-ci atteignent le niveau NOEL.

Par contre, l'apport dans les milieux marins de composés organostanniques provenant de l'emploi des traitements antisalissures (3-4.000 tonnes par an dans l'ensemble du monde à l'heure actuelle) diffère de celui des autres composés biocides en ce que leur utilisation a lieu dans le milieu aquatique lui-même. Ainsi, la charge due à cette source doit être plus importante que celle due à toutes les autres sources car, bien que les risques d'effets à vaste échelle (par exemple sur l'ensemble de la méditerranée) soient extrêmement faibles, il n'est guère douteux que des problèmes graves de contamination peuvent se poser à l'échelon local.

En conclusion, une analyse des propriétés et des utilisations des composés organostanniques indique que ceux qui sont employés dans les traitements antisalissures représentent le problème prioritaire dans le milieu marin.

3. SOURCES ET APPORTS DANS LA MEDITERRANEE

A l'heure actuelle, on ne dispose pas de renseignements sur la charge théorique ou effective de composés organostanniques déversée en Méditerranée. Toutefois, comme on l'a indiqué plus haut, il semble probable que le plus fort potentiel de pollution provient de l'utilisation biocide des composés organostanniques dans les produits antisalissures et qu'il se situe autour des zones où ces produits sont couramment employés.

Cependant, le méthylétain obtenu par méthylation de l'étain inorganique devrait être considéré comme une source possible de ces produits chimiques dans l'écosystème marin sous l'effet de mécanismes tant biologiques qu'abiotiques (Thompson et al., 1985). Ces dérivés méthylés (qui sont beaucoup moins toxiques vis-à-vis des organismes aquatiques) sont souvent décelés dans des zones contaminées par les composés plus toxiques du triéthylétain et du triphénylétain et leur présence résulte très vraisemblablement de la dégradation de ces derniers.

3.1 Composés organostanniques utilisés comme agents antisalissures

Les agents antisalissures servent principalement au revêtement interne des canalisations de refroidissement par eau des centrales électriques et d'autres secteurs d'activités industrielles tels que les usines chimiques et métallurgiques ainsi que dans la composition des peintures utilisées pour les embarcations, navires et ouvrages maritimes. L'application de revêtements au TBT sur les ouvrages employés dans les cultures marines peut représenter un apport minime dans le milieu marin.

S'agissant des composés organostanniques utilisés comme agents antisalissures pour la protection des systèmes de refroidissement (dérivés du tributylétain principalement), il convient de recueillir davantage d'informations sur le nombre, l'emplacement et les programmes de traitement des usines qui utilisent ces produits chimiques. La charge potentielle due à

cet usage pour le milieu marin pourrait ne pas être négligeable. Par exemple, une valeur de 7 à 10 $\mu\text{g l}^{-1}$ (en tant qu'ingrédient actif, comme l'oxyde de bis(tributylétain)) représente la concentration efficace pour protéger les canalisations contre les organismes salissants; le débit de l'eau dans ces canalisations peut varier de 10.000 à 200.000 $\text{m}^3 \text{h}^{-1}$.

Il s'ensuit donc que, à partir de ces canalisations dont la paroi interne a été traitée, entre 1,7 et 48 kg j^{-1} de composés tributylstanniques pourraient être déversés dans la mer. Une telle charge pourrait être relativement importante puisque 15 kg j^{-1} représentent l'apport en tributylétain de 100 navires d'une taille appréciable (c'est-à-dire d'une longueur de 100 mètres) chacun avec une surface peinte de 1500 m^2 si l'on admet un taux constant de libération équivalant à 10 $\mu\text{g cm}^{-2} \text{j}$.

Comme on l'a vu plus haut, les peintures antisalissures à base d'organostanniques remplacent les anciennes formulations chimiques, telles que celles qui contiennent seulement de l'oxyde cuivreux, car elles ne favorisent pas la corrosion. De plus, les organostanniques peuvent être dégradés en étain inorganique (Sn IV) que l'on n'estime pas doté d'effets toxicologiques marqués.

Les principaux composés triorganostanniques utilisés sont l'oxyde de bis(tributylétain), le fluorure de tributylétain et, dans une moindre mesure, les sels de triphénylétain. Ces composés peuvent être incorporés dans un liant à base de polymères dans les peintures dites "de libre association" ou ils peuvent être directement liés à un polymère (peintures dites "auto-polissantes" ou "ablatives"). Le premier type de peintures se caractérise par une demi-vie plus courte (1 à 2 ans), la lixiviation des ingrédients actifs se produisant selon une décroissance exponentielle (fig. 3). Dans le deuxième type de peintures, on a affaire à un taux de lixiviation plus régulier (fig. 3) car les ingrédients actifs sont libérés quand la liaison organoétain-ester est hydrolysée par l'eau de mer. La couche d'ester appauvrie que se compose de groupes carboxylate libre hydrophiles possède peu de force cohésive et elle est érodée par le mouvement de l'eau, exposant ainsi une nouvelle couche de polymère contenant de l'organoétain (Stebbing, 1985).

Le taux de lixiviation représente le taux d'apport de ces contaminants dans le milieu marin. Par conséquent, les résultats des épreuves de détermination quantitative du taux de lixiviation qui ont été réalisées par le ministère britannique de l'Agriculture, des Pêches et de l'Alimentation (MAFF) ainsi que par l'Association des fabricants de peintures de Grande-Bretagne (UK DOE, 1986; fig. 4) offrent un intérêt considérable dans ce contexte.

Il convient de noter que les peintures de libre association doivent comporter un taux de lixiviation de 1 à 5 $\mu\text{g cm}^{-2} \text{j}$ pour assurer une protection encore efficace après un long délai d'immersion. Du fait que le taux de lixiviation suit une courbe de décroissance exponentielle, les taux initiaux sont généralement beaucoup plus élevés, se situant à 15-50 $\mu\text{g cm}^{-2} \text{j}$ (fig. 4). Selon l'Association des fabricants de peintures, la libération de tributylétain à partir des peintures à copolymères est inférieure au quart de celle due aux peintures de libre association sur une saison (fig. 4 A; UK DOE, 1986). Comme il ressort de la figure 4, différents résultats ont été obtenus par le ministère britannique de l'Agriculture en recourant à divers protocoles d'expérience; l'émission totale de composés organostanniques à partir des peintures à copolymères semble être plus faible que l'apport dû aux peintures de libre association en hiver mais être très voisine en été.

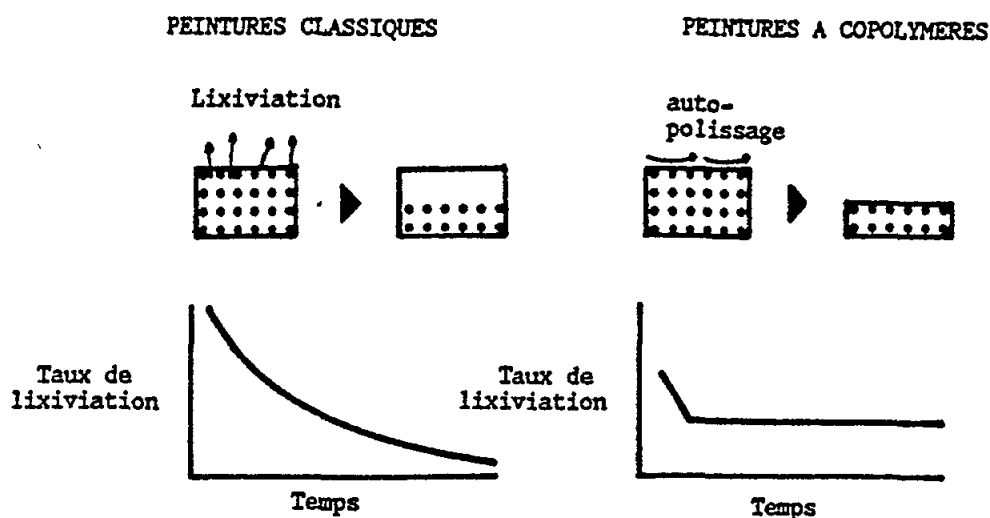


Fig. 3 Représentation schématique du taux de libération de l'organostannique dans les peintures de libre association et dans les peintures à copolymères (d'après Stebbing, 1985)

L'usage actuel de ces peintures pour les embarcations et pour les gros navires aboutit à une charge, de TBT avant tout et de TPT dans une moindre mesure, généralement diffuse que l'on peut tenir pour vraisemblablement négligeable si l'on envisage la Méditerranée dans son ensemble. Par contre, les enseignements tirés d'autres régions d'Europe et de l'Amérique du Nord indiquent que l'on peut s'attendre à des niveaux élevés de contamination en des sites particuliers tels que les marinas, les mouillages et les ports où une importante surface traitée aux organostanniques est immergée dans des eaux peu profondes et aux échanges d'eau réduits. De plus, des apports localisés peuvent se produire en diverses occasions: quand des récipients de peinture et leur contenu sont jetés dans l'eau, quand des carènes sont repeintes après décapage ou que, sur les bassins de radoub, l'ancienne couche de peinture est ôtée sous une forme particulière et éliminée dans la mer par rinçage ou ruissellement.

A. ASSOCIATION DES FABRICANTS DE PEINTURES

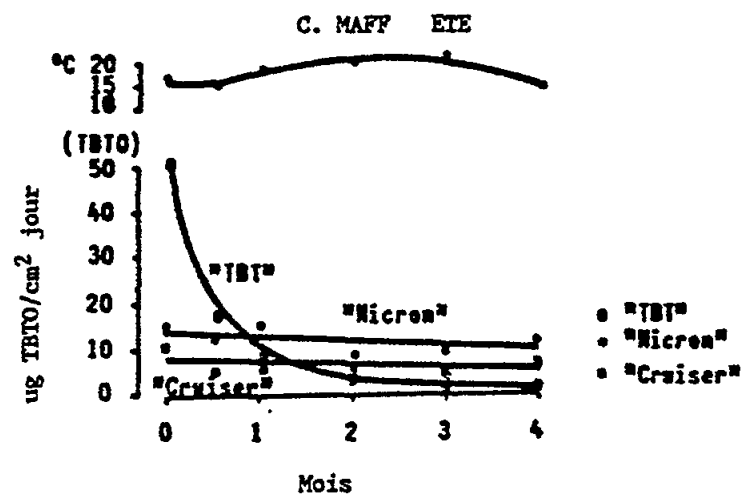
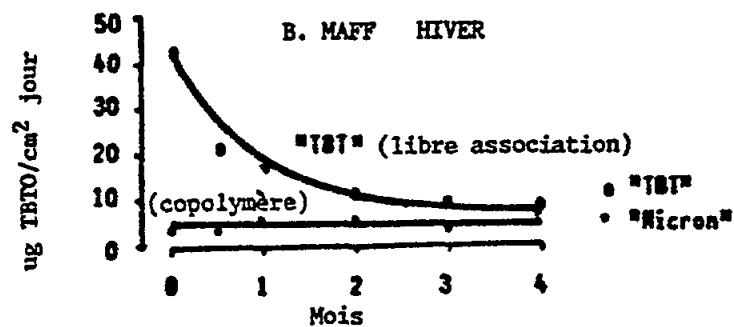
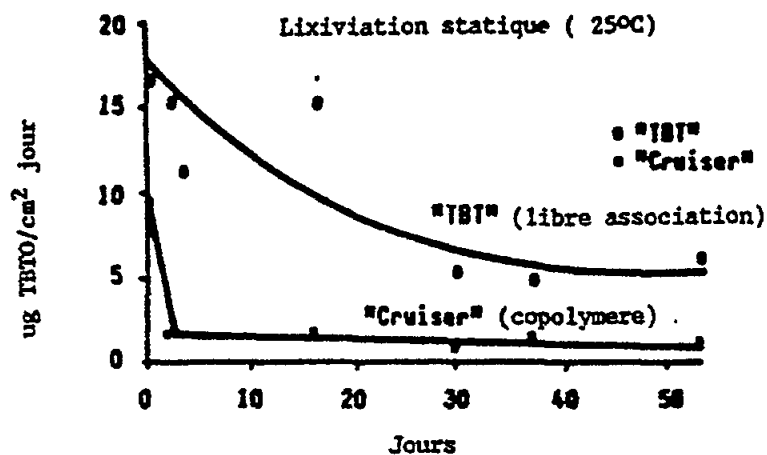


Fig. 4 Résultats des épreuves de détermination du taux de lixiviation (d'après UK DOE, 1986)

4. REPARTITION DES COMPOSES ORGANOSTANNIQUES DANS L'ENVIRONNEMENT

La répartition, les voies de cheminement et le devenir des contaminants dans l'environnement sont régis par des facteurs tant environnementaux qu'intrinsèques. Alors que les facteurs environnementaux (température, pH, turbulence, advection, etc.) varient dans une gamme relativement large en fonction de l'emplacement et du temps, les facteurs intrinsèques sont rigoureusement liés aux propriétés physico-chimiques et aux propriétés de partage du polluant concerné. La figure 5 illustre schématiquement les processus de transfert et de transformation des produits chimiques dans les divers compartiments de l'environnement.

4.1 Modes d'évaluation

Pour apprécier les grandes tendances des produits chimiques quant à leur transfert et leur répartition, on peut se baser sur leurs propriétés physico-chimiques telles que la solubilité dans l'eau (S) et la tension de vapeur (t.v.). Si l'on enregistre une valeur élevée de S, le produit chimique présentera une très forte affinité pour la phase aqueuse, alors qu'une valeur faible indique une tendance à migrer hors de l'eau. La solubilité dans l'eau est aussi en rapport avec la fixation par les biotes et avec l'adsorption-désorption sur des substrats solides dans l'eau.

La bioaffinité d'une substance chimique peut s'exprimer par son facteur de bioconcentration FBC, lequel peut être défini comme le rapport entre la concentration d'un produit chimique au sein d'un organisme test et la concentration de ce même produit dans le compartiment de l'environnement où se trouve l'organisme, à l'équilibre; par exemple, dans les systèmes aquatiques, c'est le rapport entre la concentration dans un poisson ou un mollusque et la concentration dans l'eau environnante.

4.2 Evaluation de la répartition des composés organostanniques pertinents dans l'environnement

Les principaux dérivés du triphénylétain (TPT) utilisés comme biocides sont le chlorure Ph_3SnCl , l'acétate $\text{Ph}_3\text{SnOCOCH}_3$, et l'hydroxyde Ph_3SnOH , qui ne sont guère employés comme agents antisalissures. Les principaux agents antisalissures sont des dérivés du tributylétain: le chlorure (Bu_3SnCl ou TBTCI), et l'oxyde de bis (tri-n-butylétain) ($\text{Bu}_3\text{Sn})_2\text{O}$ ou TBTO).

Dans la bibliographie, les auteurs ne s'accordent guère sur les produits de la spéciation du tributylétain dans l'eau de mer: Eng et ses collaborateurs (1986) ont constaté que les deux composés tributylstanniques précités étaient l'un et l'autre convertis dans l'eau de mer artificielle en l'analogue hydroxyde (TBTOH). De leur côté, Laughlin et al., (1986a) ont constaté que le TBTO dissous dans l'eau de mer aboutissait à un mélange à l'équilibre des produits de la spéciation, à savoir de TBTCI , TBTOH , du complexe hydroxy- (TBTOH_2) et d'une espèce chimique carbonate de tributylétain; la composition des espèces chimiques à l'équilibre dépendait de la concentration de l'ion Cl , du CO_2 dissous et du pH. A un pH d'environ 8 qui est caractéristique de l'eau de mer, on décelait trois produits butylstanniques: TBTCI , TBTOH et l'espèce carbonate, où TBTCI représentait 60% des analogues tributylstanniques.

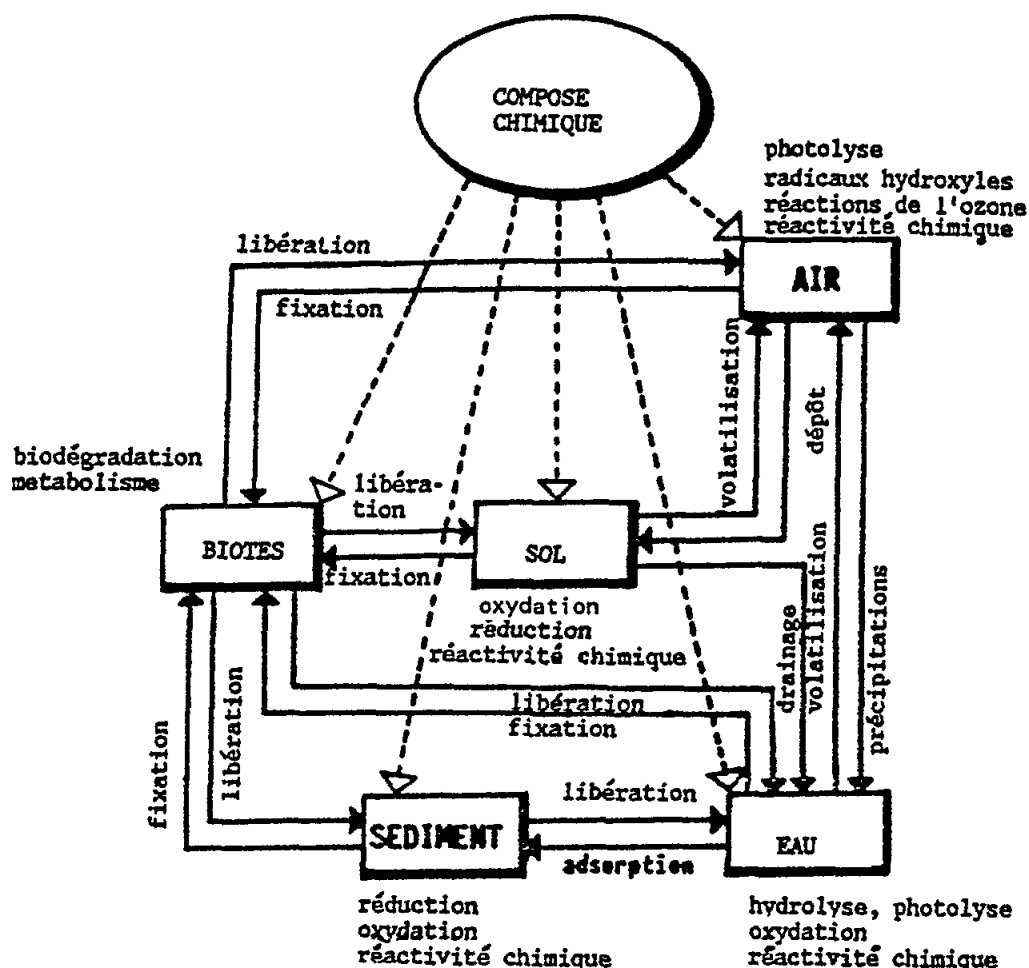


Fig. 5 Processus de transfert et de transformation des composés chimiques dans les compartiments de l'environnement (d'après Calamari et Bacci, 1987)

Comme dans le cas de nombreux autres produits chimiques, les données sur les principales propriétés physico-chimiques sont incomplètes et parfois contradictoires; les solubilités dans l'eau peuvent varier d'un ordre de grandeur et on possède peu de données sur les tensions de vapeur. Toutefois, à partir des valeurs de la solubilité dans l'eau et de la tension de vapeur des analogues TPT et TBT, ceux-ci semblent généralement être des produits chimiques assez lipophiles de faible volatilité.

La solubilité des composés TBT dans l'eau de mer est de l'ordre de 10 mg l^{-1} , alors que celle des dérivés TPT est plus faible, soit 1 mg l^{-1} ou moins (tableau IV). Cependant, alors que les analogues TPT sont solides, avec un point de fusion de l'ordre de 100°C (tableau IV), les analogues TBT sont liquides. Néanmoins, les deux groupes ont des valeurs similaires du coefficient de partage octanol-eau (K_{oe}); Yalkowsky et al. (1983) ont constaté que l'énergie d'interaction des cristaux de solides exerce un effet important sur la solubilité mais qu'elle n'a aucun effet sur le partage.

Les coefficients de partage octanol-eau pour le TPTCl et le TBTO sont fournis sur le tableau V. Ces valeurs de K_{oe} pour ces deux produits sont plus voisines que leurs solubilités dans l'eau (tableau IV), soit un facteur de 2 comparé avec un ordre de grandeur.

Tableau IV

Solubilités dans l'eau et l'eau de mer, et tensions de vapeur des principaux composés TPT et TBT.

Composé	Solubilité (mg l ⁻¹)		Point de	Tension de vapeur
	eau	eau de mer	fusion (°C)	(mmHg)
TPTCl	40 (20°C)* 78 (30°C)*	<1 (ca. 20°C)*	105-107*	5x10 ⁻⁴ (150-200°C)* 0,5 (185°C)*
TPTOH	8 (20°C)*	<1 (ca. 20°C)*	118-120*	4x10 ⁻⁷ (20°C)+
TPTOAc	<3,3-28 (20°C)*	<1 (20°C)*	120-124.5*	1,3 10 ⁻⁶ (30°C) ⁱ
TBTCl	17**	5,4-50**	liquide	pas de données
TBTO	18-19,5**	1,4-10**	liquide	6,4x10 ⁻⁷ (20°C)** ~ 5x10 ⁻⁶ ⁱⁱ 1,2x10 ⁻⁴ (20°C)**

*Bock, 1981; +Worthing et Walker, 1983; ⁱOMS, 1976; **Blunden et al., 1984; ⁱⁱSchweinfurth et Günzel, 1987.

Tableau V

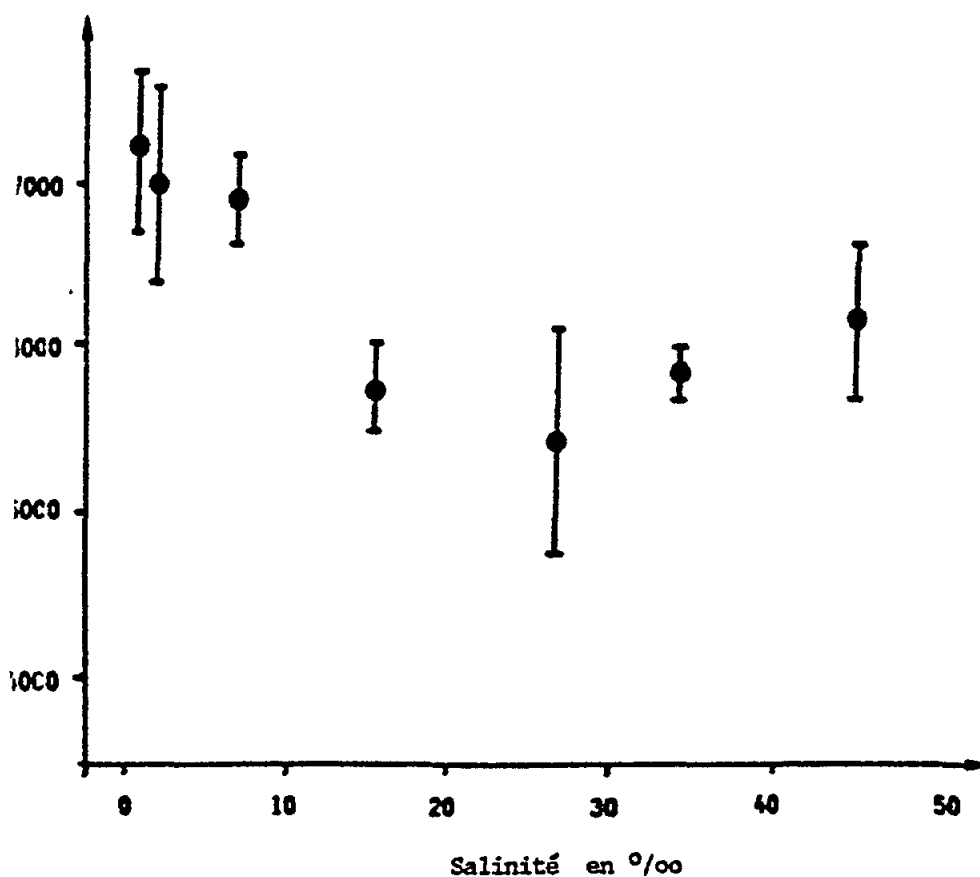
Coefficients de partage octanol-eau (K_{oe}) pour deux composés organostanniques.

Composé	Log K_{oe}	Référence
TPTCl	4,1	Wulf et Byington (1975)
TBTO	3,74-3,85	Laughlin <u>et al.</u> (1986a)

On a montré que le K_{oe} était en rapport avec la salinité, soit une valeur minimale de 5500 à 25°/oo qui croît ensuite à des salinités plus faibles ou plus fortes, jusqu'à un maximum de 7000 dans l'eau désionisée (fig. 6).

Selon Laughlin et al. (1986a), l'effet de la salinité sur le K_{oe} est négligeable dans la gamme de salinités 15-32°/oo (fig. 6).

On peut prévoir que pour un sédiment marin contenant 4% de carbone organique et ayant une densité de 1,5 g cm⁻³, le coefficient de partage sédiment/eau pour TBTO et TPTCl sera de l'ordre de 10², et que la valeur du FBC sera comprise entre 300 et 600. Des valeurs du FBC plus élevées pour les sédiments ont été obtenues à partir d'expériences de laboratoire (Laughlin et al., 1986b).



dance du coefficient de partage octanol-eau, K_{oe} , de TBTO en fonction de la salinité (d'après Laughlin et al., 1986a)

Conclusion de ce paragraphe, il s'avère que les dérivés TBT et TPT sont des produits chimiques qui, dans les écosystèmes marins, ont tendance à se fixer dans les sédiments. Il doit dépendre du taux de dégradation de ces produits dans l'eau et le sédiment si ce phénomène survient en pratique (voir 5.2).

Techniques d'analyse

Divers procédés d'analyse ont été utilisés pour la détermination de la concentration des composés organostanniques dans les matrices environnementales. Ils comprennent: la spectrophotométrie et la chromatographie, les techniques électrochimiques, la spectrophotométrie à fluorescence, la chromatographie en phase gazeuse, la chromatographie en phase liquide, la chromatographie guidée. D'autres techniques telles que la spectrométrie infrarouge, la résonance magnétique nucléaire et la spectrométrie de Mossbauer peuvent être utilisées pour caractériser les composés organostanniques et pour étudier leurs structures moléculaires, mais les chimistes de l'environnement les ont peu utilisées en raison de leur faible sensibilité.

4.3.1 Spectrophotométrie, spectrofluorimétrie et électrochimie

Comme en ont fait état récemment Thompson et al. (1985), la première méthode employée pour l'analyse spectrophotométrique des composés organostanniques a été celle d'Aldridge et Cremer (1957) pour la détermination colorimétrique des composés diéthylstanniques et triéthylstanniques. Cette méthode repose sur la réaction des chlorures de diéthylétain et de triéthylétain avec la dithizone qui donne des complexes colorés; elle permet d'opérer la distinction entre l'espèce chimique du dialkylétain et celle du trialkylétain sans avoir à déterminer l'identité des groupes alkyles. D'autres réactifs colorimétriques, comme la diphénylcarbazone, le dithiol, la phénylfluorone et le pyrocatechol violet ont été utilisés (Sherman et Carlson, 1980; Omar et Bowen, 1982). Les limitations de ces méthodes tiennent au fait que tous ces réactifs forment des complexes aussi bien avec l'étain inorganique qu'avec de nombreux autres métaux. Par conséquent, pour la détermination des organostanniques, l'échantillon doit être minéralisé afin d'obtenir de l'étain inorganique, ce qui nécessite un pré-traitement efficace afin de séparer les différents composés organostanniques.

Les techniques fluorimétriques sont généralement plus sensibles. Vernon (1974) a utilisé la 3-hydroxyflavone dans la détermination des composés du triphénylétain dans les pommes de terre; Blunden et Chapman (1978) ont utilisé une technique analogue pour l'analyse d'échantillons d'eau. On peut facilement déterminer des concentrations de composés de triphénylétain aussi faibles que $0,004 \text{ mg l}^{-1}$.

Les techniques électrochimiques comme la polarographie, la voltampérométrie de redissolution anodique (ASV) et les titrages potentiométriques ont servi à analyser les composés organostanniques dans les milieux aqueux et non aqueux. La technique ASV est généralement plus sensible que les autres méthodes électrochimiques, avec des limites de détection d'environ 10 nmol l^{-1} .

Dans les échantillons d'eau naturelle, les niveaux prévus de composés organostanniques sont de l'ordre de quelques picomols par litre, si bien que les méthodes électrochimiques ne peuvent être considérées comme appropriées à l'analyse environnementale.

4.3.2 Spectrophotométrie d'absorption atomique

Les techniques de spectrophotométrie d'absorption atomique (AAS) sont, en général, suffisamment sensibles pour répondre aux fins de l'analyse environnementale (niveau partie par 10^{12}), notamment quand l'atomiseur classique à flamme air-acétylène est remplacé par un atomiseur électrothermique (par exemple, four à graphite, Short, 1987; four tubulaire à quartz, Hodge et al., 1979), ou qu'il est équipé d'un système à génération d'hydrure volatil (Hodge et al., 1979). Cependant, cette technique ne permet théoriquement pas d'opérer la distinction entre les divers composés organostanniques mais de doser seulement l'étain inorganique après minéralisation de l'échantillon.

Pour surmonter ce manque de spécificité des méthodes AAS basées sur la détection de l'étain total (inorganique), on a mis au point un procédé associant la génération d'hydrure d'étain (par NaBH_4) et un piège cryogène afin de séparer et de déterminer l'étain inorganique et les composés organostanniques (Braman et Tompkins, 1979; Hodge et al., 1979). Selon Hodge

et al. (1979), le stannate (SnH_4) et les hydrures d'organoétain (obtenus par réaction de NaBH_4 avec les halogénures d'organoétain correspondants présents en solution aqueuse) peuvent être séparés en se fondant sur leurs points d'ébullition (-52°C pour SnH_4 , et dans une gamme comprise entre $1,4$ et 280°C pour les composés organostanniques) au moyen d'un piège réfrigérant. Grâce à cette technique, il est possible de déterminer des quantités de l'ordre du nanogramme ou du sous-nanogramme de Sn(IV) , et des halogénures de méthyl-, diméthyl- et triméthylétain, de diéthyl- et triéthylétain, de n-butyl-, di-n-butyl et tri-n-butylétain, ainsi que de phénylétain.

4.3.3 Chromatographie en phase liquide

Cette technique reste limitée à l'heure actuelle en raison du manque de détecteurs suffisamment sensibles. Toutefois, la chromatographie en phase liquide peut permettre de séparer différents composés organostanniques sans qu'il soit nécessaire d'obtenir les dérivés des produits chimiques présents dans l'échantillon originel. C'est pourquoi, on s'est attaché, ces dernières années, à coupler la spécificité de la chromatographie liquide avec la sensibilité de la méthode AAS. Thompson et al. (1985) décrivent deux principaux procédés combinant un spectrophotomètre d'absorption atomique équipé d'un four graphite avec un chromatographe de phase liquide:

- (i) installation d'un dispositif d'échantillonnage entre le chromatographe de phase liquide et le four afin de recueillir l'effluent et de l'injecter dans l'atomiseur;
- (ii) conversion des éléments analysés en ligne en des dérivés volatils pour l'alimentation continue du four.

Jewett et Brinckman (1981) ont utilisé la première méthode et ont relié un chromatographe de phase liquide à haute performance (HPLC) à un spectrophotomètre d'absorption atomique à four graphite (GFAA), afin d'étudier la spéciation des di- et des triorganostanniques dans l'eau. Burns et al. (1981) ont utilisé la technique de la génération d'hydrures en ligne pour déterminer les tétraalkyles d'étain et les chlorures d'alkylétain avec une sensibilité suffisante pour des échantillons environnementaux.

4.3.4 Chromatographie en phase gazeuse

La principale condition requise pour la détermination des produits chimiques est qu'ils soient suffisamment volatils pour être séparés dans la colonne du chromatographe. A cette fin, les ions alkylstanniques hydratés et les congénères polaires sont désormais convertis en dérivés plus volatils.

L'une des techniques de conversion les plus utilisées consiste en l'alkylation au moyen d'un réactif de Grignard (MgRX , où R est un groupe alkyle ou aryle, et X un halogène). De cette façon, les composés mono-, di- et triorganostanniques sont transformés en composés tétraorganostanniques plus volatils par l'adjonction de nouveaux radicaux organiques (comme le n-penthyl-, Unger et al., 1986). En général, il ne se produit pas de réarrangement de l'espèce chimique originelle, si bien que celle-ci peut alors être facilement identifiée.

Une autre technique de transformation consiste en l'hydrurisation par le borohydrure de sodium (NaBH_4), comme pour la méthode AAS. Les hydrures d'organoétain ($\text{R}_n\text{SnH}_{4-n}$) sont recueillis dans des pièges, tels que les

pièges cryogènes ou les systèmes d'entraînement gazeux ("purge and trap" systems) (Jackson et al., 1982; Olson et al., 1983), ou bien ils sont extraits dans un solvant organique (comme le dichlorométhane; Matthias et al., 1986).

On a utilisé avec succès des spectromètres de masse (MS), des détecteurs de capture d'électrons (ECD) et des détecteurs photométriques de flamme (FPD) dans l'analyse par la méthode GC classique. Les composés butylstanniques, dans la gamme de 1 à 100 ng Sn l⁻¹, ont été détectés par la méthode GC-MS dans des échantillons d'eaux estuariennes (Unger et al., 1986). Une méthode d'extraction en phase solide, suivie du procédé GC-ECD, a été récemment proposée par Junk et Richard (1987) pour la détermination du chlorure de tributylétain dans l'eau de mer.

A l'heure actuelle, le détecteur le plus prometteur pour l'analyse par la chromatographie en phase gazeuse des composés organostanniques dans des échantillons environnementaux semble être le détecteur photométrique de flamme (FPD) modifié par Aue et Flinn (1980). Des quantités de composés organostanniques de l'ordre du sous-picogramme peuvent être déterminées par la méthode GC-FPD (Aue et Flinn, 1977; 1980). Matthias et al. (1986) ont récemment décrit une méthode très complète pour la détermination des espèces méthyl- et butylstanniques dans les échantillons d'eau en recourant à une procédure d'extraction/hydrurisation suivie de la technique GC-FPD. Une procédure analogue a été utilisée pour la détermination des composés butylstanniques dans les eaux d'estuaires britanniques (Waldock, Thain et Waite, 1987). Cependant, Maguire et Tkacz (1983) ont constaté que les résidus de SnO₂ produits par le détecteur de flamme peuvent occasionner une diminution de la sensibilité. De plus, ce détecteur peut aisément être contaminé par la tropolone, un agent complexant utilisé dans certaines procédures d'extraction des composés butylstanniques de l'eau et des sédiments.

La spectrophotométrie d'absorption atomique a été employée comme détecteur dans l'analyse chromatographique en phase gazeuse de plusieurs composés organométalliques. Chau et al. (1982) ont couplé la méthode GC avec la méthode AAS pour la détermination des composés organostanniques dans l'eau. Maguire et al. (1986) ont étudié la présence des composés organostanniques dans des échantillons d'eau et de sédiment du Canada en recourant à la chromatographie en phase gazeuse sur colonne à garnissage couplée avec la spectrophotométrie d'absorption atomique à four tubulaire à quartz.

En conclusion de cette section, il convient de souligner que les techniques d'analyse des composés organostanniques dans les échantillons environnementaux évoluent rapidement, ce qui dénote la préoccupation croissante que suscitent le devenir et la toxicologie de ces produits chimiques dans l'environnement. On dispose désormais de méthodes d'analyse dotées d'une sensibilité suffisante et qui sont en mesure de séparer et de déterminer les principales espèces chimiques dans des échantillons d'eau. Dans le passé, l'absence de méthodes appropriées et fiables n'a pas permis d'établir une base de données pertinentes. Néanmoins, les techniques de détermination des composés organostanniques dans les sédiments et les biotes ne cessent de se perfectionner: un exercice d'inter-étalonnage a été récemment réalisé par sept laboratoires différents pour analyser les butylétains dans des échantillons tissulaires de moules et dans des échantillons sédimentaires (Stephenson et al., 1987). La plupart des résultats, bien qu'obtenus avec des pré-traitements et des procédés de détection différents (GC-FPD, AAS à four graphite et GC-AAS), étaient concordants dans les limites d'un facteur de 2 à 3. Il en ressort que plusieurs techniques sont désormais disponibles pour

l'analyse des échantillons environnementaux autres que l'eau, avec un degré de précision que l'on peut estimer satisfaisant aux fins de la surveillance continue.

Pour améliorer la précision des méthodes d'analyse disponibles, le National Bureau of Standards (NBS) des Etats-Unis a distribué une solution aqueuse de tributylétain (soit environ 1 ug ml^{-1} , de Sn) à un groupe international de laboratoires en 1984 (Blair et al., 1987). Par la suite, un programme d'intercomparaison concernant les méthodes de dosage des organostanniques a été instauré (Blair et al., 1987).

4.4 Niveaux des composés organostanniques dans l'environnement

4.4.1 Etain inorganique dans les roches et les sols de la croûte terrestre

Comme il ressort du tableau VI, les roches et les sols de la croûte terrestre contiennent de faibles concentrations d'étain inorganique.

4.4.2 Etain inorganique dissous dans les eaux

Du fait de la faible solubilité dans l'eau des composés de Sn(IV) inorganique, les niveaux d'étain inorganique dissous dans l'eau de mer sont de l'ordre des ultra-traces. Comme pour d'autres éléments traces, la concentration d'étain inorganique total dissous dans l'eau de mer a présenté, au cours des dernières décennies, une tendance décroissante qui tient à la précision accrue des méthodes d'analyse utilisées (Bruland, 1983). Le niveau naturel de base de l'étain inorganique dissous se situe probablement dans une gamme de $0,1$ à 1 ng l^{-1} .

4.4.3 Etain inorganique et composés organostanniques; niveaux relevés dans les écosystèmes aquatiques

Au cours des dix dernières années, de vifs efforts ont été déployés dans le domaine de la recherche en vue d'évaluer le degré de contamination des écosystèmes d'eau douce et marins par l'étain et les composés organostanniques.

Le tableau VII indique l'ordre de grandeur et l'intervalle de variation des concentrations d'étain et de composés organostanniques relevées dans diverses composantes de l'écosystème aquatique. Les principales données recueillies dans le cadre de l'étude pilote MED POL FAO/PNUE/AIEA/OMS sur les organostanniques dans certaines zones de la Méditerranée sont reproduites au bas du tableau. Cette étude a été menée pour obtenir des données sur les niveaux existants d'organostanniques en Méditerranée dont on manquait; on s'est attaché à étudier les sites où des concentrations élevées étaient susceptibles d'être présentes, tels que les marinas, les ports, etc. Un rapport détaillé sur la réunion figure en annexe au présent document. L'étain inorganique peut être présent dans l'eau de pluie, l'eau douce et l'eau de mer à une concentration d'environ 1 ng l^{-1} . Les concentrations de méthylétain varient dans une gamme plus large, soit de moins de $0,01$ à 1090 ng l^{-1} de Sn dans des échantillons d'eau, les valeurs maximales correspondant aux sites fortement contaminés par le TBT et ses dérivés (Maguire et al., 1982). Dans les eaux estuariennes et marines, on n'a pas relevé d'autres formes organiques d'étain comme les dérivés phényl ou cyclohexyl (Thomspon et al., 1985).

Ce sont des visées différentes plutôt que la diversité des méthodes d'analyse employées qui ont abouti à l'obtention d'ensembles de données hétérogènes. Dans certaines de ces études, on s'efforçait d'explorer

l'éventualité d'une méthylation de l'étain inorganique, analogue à celle qui se produit avec le mercure. Tugrul et al. (1983) ont trouvé parfois des méthylétains dans certaines eaux naturelles. Ils ont émis l'hypothèse que la méthylation survenant dans les eaux serait liée à des variations saisonnières de la population de micro-organismes et qu'elle serait induite par certains paramètres environnementaux physiques tels que la température et la salinité. Cette hypothèse reste d'une portée restreinte dans la mesure où l'on manque de données sur les niveaux du butylétain dans ces échantillons. La plupart des échantillons prélevés dans la zone côtière d'Alexandrie et analysés par Aboul Dahab (1988) contenaient du monométhylétain (31 échantillons sur 35) et du diméthylétain (29 échantillons sur 35), alors que le triméthylétain était absent de la plupart des échantillons (détecté seulement dans 6 sur 35). Les composés méthylstanniques peuvent provenir d'apports anthropogènes ou bien de la méthylation de l'étain inorganique, ou encore de la transformation d'autres composés organostanniques, tels que les analogues TBT (Maguire et al., 1986).

Tableau VI

Concentration de l'étain dans les roches et les sols
de la croûte terrestre.

Type de roche	Concentration (mg kg ⁻¹)	Référence
Roches silicieuses	2,5	Smith et Burton (1972)
Basaltes	1,7	"
Roches ultramorphiques	0,8	"
Argiles rouges	3,4	"
Schistes argileux	6	Iverson et Brinckman (1978)
Sols	5,8	Ure et Berrow (1982)

Aux emplacements où des surfaces ont été traitées par des peintures antisalissures à base de TBT, les niveaux de ce dernier peuvent dépasser 1000 ng l⁻¹ dans l'eau et 10 000 ng g⁻¹ dans les sédiments (tableau VII). Dans une étude récente, Waldock, Waite et Thain (1987) ont communiqué les concentrations d'organostanniques dans certains cours d'eau et estuaires de Grande-Bretagne relevées dans le cadre d'un programme de surveillance continue destiné à vérifier l'efficacité des mesures antipollution que le gouvernement britannique a instituées en janvier 1986. La figure 7 indique les variations mensuelles du MBT, du DBT et du TBT dans les eaux estuariennes du Crouch (au site d'échantillonnage de Burnham-on-Crouch) pour la période janvier 1986 - juin 1987. La même figure montre l'objectif provisoire de qualité du milieu fixé par le Département de l'environnement de Grande-Bretagne pour le TBT dans l'eau (20 ng l⁻¹). En général, le TBT constitue l'élément principal, suivi par le DBT et une petite quantité de MBT. Les niveaux d'organostanniques sont à leurs valeurs minimales en hiver, puis ils augmentent rapidement en avril et mai par suite du lancement de yachts fraîchement peints; des niveaux inférieurs à l'objectif provisoire de qualité du milieu n'ont été atteints qu'après le mois d'octobre suivant. Il a été fait état d'une tendance comparable, mais avec des niveaux supérieurs d'un ordre de grandeur à ceux de la figure 7, pour des échantillons d'eau prélevés dans une marina de Sutton Harbour en 1986 (fig. 8). Toutefois, le rapport TBT/DBT est plus élevé, ce que l'on peut vraisemblablement imputer à la proximité de la source de TBT.

Tableau VII

Etain inorganique et composés organostanniques dans les écosystèmes aquatiques. Les concentrations dans l'eau sont exprimées en ng Sn l⁻¹, et dans les sédiments et les biotes en ng Sn g⁻¹, poids sec. Q indique l'anion correspondant.

Echantillon	Emplacement	Etain inorg. MeSnO ₃	Me ₂ SnO ₂	Me ₃ SnQ	Me ₃ SnQ ₂	Bu ₂ SnQ ₂	Bu ₃ SnQ	Etain total	Références
Eau de mer*	Baie de San Diego, USA	6-38	1-4	8-24					Hodge et al., 1979
Eau de pluie	Floride, USA	3-40	0,6-2,2	<0,01-7,4	<0,01-1,1			4-45	Braman et Tompkins, 1979
Eau de pluie	La Jolla, USA	1-3	nd-5						Tugrul et al., 1983
Eau douce	Lamas (fleuve), Turquie	5							"
Eau de mer	La Jolla, USA	3-6							"
Eau de mer	Lamas (port), Turquie	4-5	0,6-2,2	0,6					"
Eau de mer	Baie d'Iskenderun Turquie	520-7700	13-21	11-22					"
Eau de mer	Baie d'Iskenderun Turquie	7-110		nd-2,7					"
Sédiments	Baie d'Iskenderun Turquie	800-2100	0,03-0,4	0,1-2,4	0,04-0,4				"
Sédiments	Baie de San Diego, USA	3600	1-1,3	1,1-1,4	nd-0,12				"
Poisson	N-E Méditerranée Turquie		0,4-13	1,4-1,6	7-8			86-260	"
Patelle, coquille	N-E Méd., Turquie		0,2-1,4	0,1-0,7	0,4-1,6			13	"
Patelle, partie molle	N-E Méd., Turquie		0,6-2,4	1,0-10	0,5-38			50-75	"
Eau douce	Ontario, Canada	10-50100	54-1090	16-320	36	14-5730	5-285	4-1193	Maguire et al., 1982
Sédiments (0 à 2 cm de profondeur)	Ontario	114-5130				9,5-392	4,6-177	13-221	Maguire, 1984

Tableau VII (suite)

Echantillon	Emplacement	Etain inorg.	MeSnO ₃	Me ₂ SnO ₂	Me ₃ SnO	BuSnO ₃	Bu ₂ SnO ₂	Bu ₃ SnO	Etain total	Références
Eau douce	Canada	nd-37200	nd-120	nd	nd-180	nd-1890	nd-1360	nd-2340		Maguire et al., 1986
Sédiments	Canada	10-15500	nd-17190	nd-170	nd-750	nd-4730	nd-8510	nd-10780		"
Eau de mer	Baie de Chesapeake, USA						nd-167	nd-432		Hall et al., 1987
Eau de mer	Baie de San Diego, USA	1-10				nd-50	nd-148	nd-200		Valkirs et al., 1986
Eau de mer	Californie, USA					nd-155	nd-235	nd-180		Stallard et al., 1987
Sédiments	Californie, USA					nd-40	nd-14	nd-9		"
Eau de mer	Turquie	14-319								Salihoglu et al., 1987
Poisson	Turquie								160-1460 ⁺	"
Retelle, partie molle	Turquie		nd-12,4	nd-5,3	nd-5,5				19-450	Yemeniciloglu et al., 1987
Eau de mer	S-O Angleterre							<40-3180		Cleary et Skebbing, 1985
Eau de mer	Crouch, Holliswell Point, G-B					nd-3	3,5-8	0,8-10		Waldock, Thain et Waite, 1987
Eau de mer	Plymouth, marina de Sutton, G-B					nd-130	7-146	34-520		"
Buccin	Loch Crinan, Ecosse								1800-328000 ⁺	Davies et al., 1987
Eau de mer	Bassin d'Arcachon, France								500-5050	Alzieu et al., 1986
Rûtre	Bassin d'Arcachon, France								min300-7000	Alzieu et al., 1986

Tableau VII (suite)

Echantillon	Emplacement	Etain inorg.	MeSnQ3	Me2SnQ2	Me3SnQ	BuSnQ	BuSnQ3	Bu2SnQ2	Bu3SnQ	Etain total	Références
Sédiments	Alexandria frange côtière	310-5200	nd-1200	nd-135	nd-80	nd-450	nd-425	30-1375	Aboul Dahab (1988)		
Eau de mer	Fossi Medici, Italie										Bacci et Gaggi (1989) et FAO/PNUE/AIEA/OMS (1988)
Eau de mer	Port de Leghorn, Italie										
Eau de mer	Marina de San Vincenzo, Italie										
Eau de mer	Marina de Oscina, Italie										
Eau de mer	Marina de Punta Ala, Italie										
Eau de mer	Port de Marseille France										FAO/PNUE/AIEA/OMS (1988)
Eau de mer	Marina de Cap d'Agde France										
Eau de mer	Marina de Bandol, France										
Eau de mer	Aire de mariculture de Thau, France										
Eau de mer	Marina de Marmaris, Turquie										

* Les valeurs dans l'eau de mer et l'eau douce communiqués sur ce tableau ont trait à des échantillons prélevés sous la surface (non dans la pellicule de surface)

+ Pour convertir les résultats communiqués sur la base du poids frais, on a utilisé un rapport poids frais/poids sec de 4,5

Les concentrations d'organostanniques dans l'eau de mer et l'eau douce signalées jusqu'ici ont trait pour la plupart à des échantillons prélevés sous la surface. Des niveaux plus élevés de composés organostanniques se rencontrent dans la pellicule de surface, comme on peut le constater sur le tableau VIII.

Le renforcement des concentrations de composés organostanniques, notamment du TBT, dans la pellicule de surface, est en rapport avec leurs propriétés lipophiles.

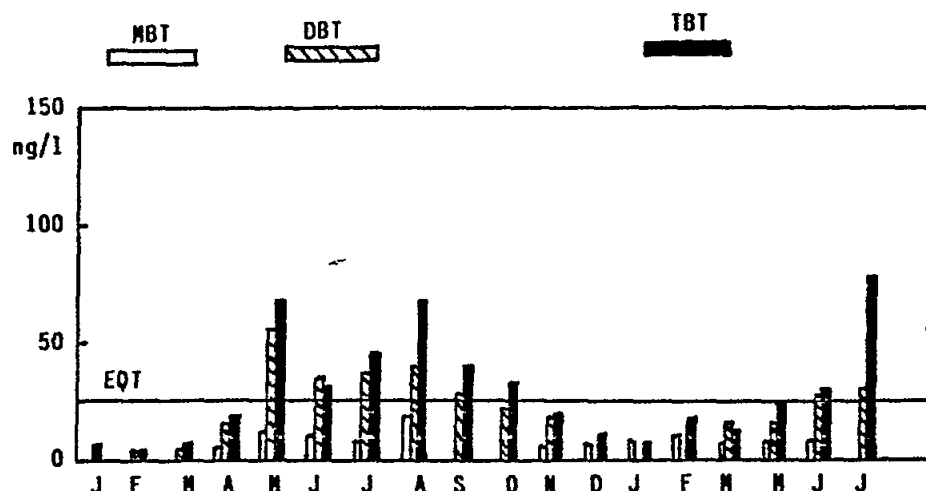


Fig. 7 Composés organostanniques dans des échantillons des eaux du Crouch (Burnham-on-Crouch, 1986-87; d'après Waldock, Waite et Thain, 1987); EQT = objectif de qualité du milieu

4.4.4 Potentiel de bioconcentration des composés organostanniques

La nature lipophile de certains composés organostanniques, notamment du tributylétain, peut poser des problèmes de contamination dans les entreprises d'élevage de poissons de mer. Ces produits chimiques sont appliqués dans des parcs et des cages afin de prévenir les salissures biologiques; ils sont alors lentement libérés et peuvent être fixés par les espèces cultivées. Short et Thrower (1986a) ont relevé des concentrations de TBT variant de 18 à 65 ng l⁻¹ dans des échantillons d'eau de mer prélevés dans des parcs d'élevage de saumon. Le tissu musculaire du saumon royal, *Oncorhynchus tshawytscha*, élevé pendant 3 à 19 mois dans des parcs marins traités au TBT, contenait des concentrations de TBT variant de 0,28-0,90 ug g⁻¹ (tableau IX).

On s'est aperçu que la plupart des procédés culinaires courants (micro-ondes, friture à la poêle et ébullition) détruisaient ou éliminaient de 24 à 45% des butylétains de la chair de saumon (Short et Thrower, 1986a).

Les moules communes, *Mytilus edulis*, ont accumulé de l'oxyde de bis (tributylétain) (TBTO) alors que celui-ci était soit dissous dans l'eau soit fixé sur le phytoplancton *Isochrysis galbana*. On a relevé des charges plus élevées de TBT quand l'accumulation se produisait par ingestion de phytoplancton traité (Laughlin et al., 1986b). Des moules exposées au TBT et remises dans de l'eau propre ont présenté une demi-vie d'élimination d'environ 14 jours (Laughlin et al., 1986b).

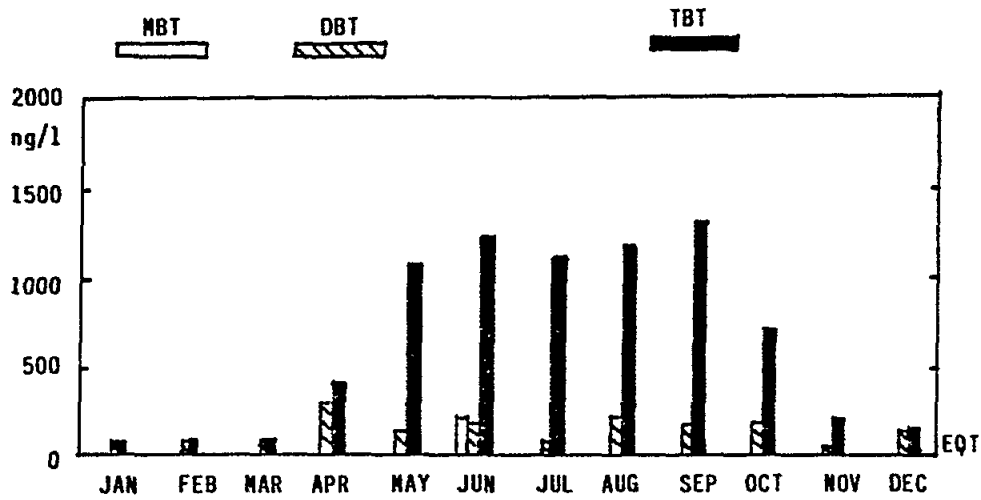


Fig. 8 Composés organostanniques dans des échantillons d'eau de mer prélevés dans Sutton Harbour; ne = non échantillonné. D'après Waldock, Waite et Thain, 1987).

Tableau VIII

Concentration du TBT et des composés organostanniques (ng Sn l⁻¹) dans des échantillons d'eau de la pellicule de surface et de la couche située sous la surface.

Site de prélèvement	Profondeur de la pellicule de surface (um)	Pellicule de surface	Couche située sous la surface	référence
<u>TBT</u>				
Canada				
Grands Lacs	-60	<4-24927	<4-1187	Maguire <u>et al.</u> , 1982
USA				
Baie de Chesapeake	-30	<8-186	<8-468	Hall <u>et al.</u> , 1986
Baie de San Diego		24-100	4-72	Valkirs <u>et al.</u> , 1986
Estuaire de Great Bay	-40-70	306	2	Donard <u>et al.</u> , 1986
<u>Composés organostanniques</u>				
Grande-Bretagne				
Devon et Cornouailles	-280-300	24-1069	<8-289	Cleary et Stebbing, 1987a
Devon et Cornouailles	-40-70	119-3620	9-300	Cleary et Stebbing, 1987b
Essex	-280-300	17-91	11-41	"
Essex	-40-70	163-550	17-22	"
Norfolk	-280-300	89-552	8-396	"
Norfolk	-40-70	166-1600	8-396	"

Tableau IX

Concentrations de butylétains dans le tissu musculaire de saumon royal des années de frai 1981, 1982 et 1983 élevé dans des parcs marins traités et non traités au TBT à Little Port Walter, Alaska. n = nombre de saumons analysés (en triple spécimen); LC 95% = limites de confiance à 95%
D'après Short et Thrower (1986a).

Année de frai	Durée du séjour en parc traité au TBT (mois)	Concentr. moyenne de butylétains (exprimée en ug TBT g ⁻¹)	n	LC 95%
1981	19	0,90	4	0,80-1,00
1982	13	0,82	8	0,77-0,87
1983	3	0,28	7	0,24-0,32
1983	0	<0,013	12	

Lors des premiers stades de l'huître creuse Crassostrea gigas et de l'huître plate Ostrea edulis, traitées par 0,15 ug l⁻¹ de tributylétain dans des expériences à flux continu, on a enregistré un accroissement rapide du tributylétain dans leurs tissus. Un quasi équilibre était atteint au bout de 5 à 10 jours d'exposition, avec des valeurs de FBC d'environ 1000 à 1500 pour l'huître plate et d'environ 6000 pour l'huître creuse (Waldock et al., 1983). Des facteurs de bioconcentration de 10000 et 2000 ont été obtenus par Waldock et Miller (1983) pour Crassostrea gigas et Ostrea edulis, respectivement.

Waldock et coll. (1983) ont constaté que le TBT était rapidement éliminé des huîtres, 50% de la charge corporelle étant éliminée au bout de 6 jours environ; on n'a guère relevé de changements sur une période d'élimination prolongée de 20 autres jours (fig. 9).

Dans un estuaire contaminé, des huîtres creuses (Crassostrea gigas) ont concentré des composés organostanniques, et notamment le TBT, jusqu'à 16.000 fois plus que la teneur de l'eau de mer. Le rapport des composés organostanniques dans les huîtres était analogue à celui enregistré dans l'eau, et dans les eaux contaminées les organismes présentaient une augmentation rapide de la charge corporelle au printemps, suivie d'un plateau en été (fig. 10). L'élimination des organostanniques de ces huîtres semblait prendre davantage de temps que leur disparition dans l'eau (cf. fig. 7 et 8).

Dans une communication récente (Alzieu et al., 1986), les auteurs ont signalé que les concentrations d'étain total et d'organostanniques dans des huîtres creuses du bassin d'Arcachon avaient diminué rapidement au cours de la période 1982-1984, après que le gouvernement français eût, en janvier 1982, restreint l'emploi des peintures antisalissures à base de ces produits. Dans cette étude, les composés organostanniques n'ont pas fait l'objet d'une identification séparée; mais les résultats sont utiles dans la mesure où ils offrent un exemple du délai de restauration probable des zones marines polluées. Quelques exemples de ces tendances de restauration pour les huîtres du bassin d'Arcachon sont indiqués sur le tableau X (Alzieu et al., 1986).

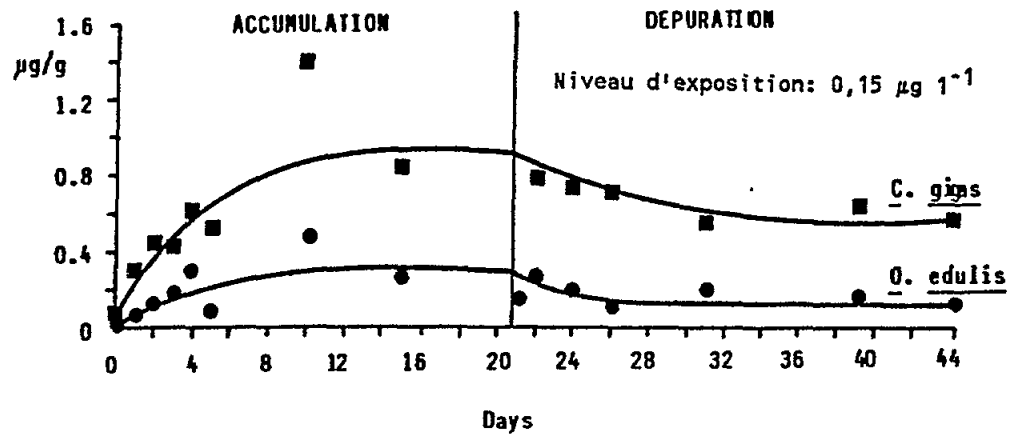


Fig. 9 Expériences sur l'accumulation et l'élimination du TBT dans des huîtres (d'après Waldock et al., 1983)

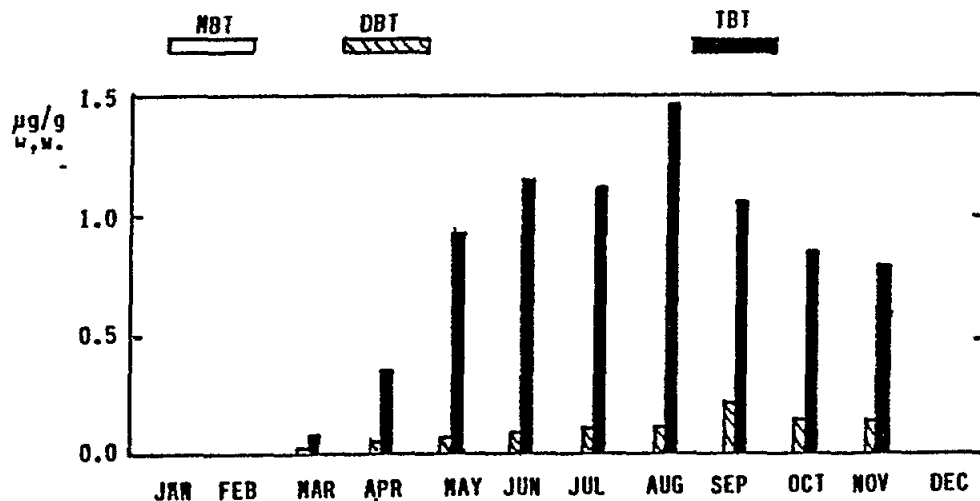


Fig. 10 Résidus organostanniques décelés dans *Crassostrea gigas* provenant des eaux fluviales du Crouch, Creeksea, 1986. D'après Waldock, Waite et Thain (1987)

Il ressort des données reproduites sur le tableau X et ailleurs que les composés organostanniques et l'étain inorganique biodisponible ne sont pas des produits chimiques très persistants dans des conditions environnementales naturelles comme celles du bassin d'Arcachon. On a, comparativement, relevé une persistance bien plus élevée pour le mercure libéré par une usine de chlorures alcalins puis biométhylé dans une zone du large (nord de la mer Tyrrhénienne au nord-ouest de la Méditerranée) où le cycle de renouvellement des eaux est certainement beaucoup plus rapide que dans le bassin d'Arcachon (Bacci et al., 1986). Cette différence de comportement de ces produits chimiques dépend essentiellement de leurs propriétés de répartition et de leur degré de résistance aux processus de dégradation.

4.4.5 Coefficients de répartition mesurés pour le TBT

Dans les sections précédentes, il a été montré que le TBT constitue le principal contaminant organostannique en milieu aquatique. Les niveaux de DBT et de MBT représentent probablement les produits de dégradation primaires. Afin de définir les grandes tendances de la répartition et du devenir du TBT dans l'environnement, on a procédé à quelques mesures de coefficients de répartition pertinents tels que le coefficient de sorption K_p et le FBC (tableau XI).

Les valeurs expérimentales de K_p et de FBC paraissent supérieures d'environ un ordre de grandeur aux valeurs correspondantes calculées. La raison principale de cette divergence tient au fait que les calculs reposaient sur des phénomènes de sorption et de bioconcentration régis par des mécanismes hydrophobes plutôt que par des interactions polaires.

Unger et al. (1987) ont constaté que, dans différents sédiments naturels, K_p était en rapport non seulement avec la teneur en carbone organique (CO) mais aussi avec le taux de teneur en argile et la salinité. Selon ces auteurs, les valeurs de K_p (1 kg^{-1}) obtenues variaient de $0,11 \times 10^3$ à $8,2 \times 10^3$ (tableau XI), soit environ deux ordres de grandeur. Les valeurs correspondantes de K_{co} , calculées à partir de K_p et de la teneur en CO (0,34-4,2%) variaient de $1,2 \times 10^4$ à $2,0 \times 10^5$, soit environ un ordre de grandeur, ce qui indique que la teneur en carbone organique joue probablement un rôle dans la répartition du TBT entre le sédiment et l'eau. Toutefois, l'influence de l'argile et de la salinité sur K_p indique la présence d'importantes interactions charge-charge et charge-dipôle entre diverses formes dissoutes de TBT en solution et les diverses surfaces des composantes sédimentaires.

Comme les valeurs expérimentales de FBC ont été plus élevées que les valeurs prévues de TBT fondées sur l'hypothèse d'un comportement hydrophobe, il est possible qu'un autre mécanisme que le partage lipidique soit en cause. Comme Laughlin et al. (1986b) l'ont suggéré, la conjugaison chimique du TBT avec des molécules biologiques pourrait constituer un mécanisme éventuel, ce qui expliquerait que les valeurs de FBC soient supérieures à celles prévues.

4.5 Transformations de l'étain et des composés organostanniques dans l'environnement

Aux sections précédentes, on abordé les propriétés de répartition des organostanniques, notamment du TBT, dans l'environnement. A partir de ces propriétés, on peut procéder à des estimations des flux et des réservoirs environnementaux (à savoir les sédiments marins), ainsi que de la bioaffinité. Cependant, pour calculer les grandes tendances du comportement de ces produits chimiques dans l'environnement, un autre facteur intrinsèque à prendre en compte est leur résistance aux processus de dégradation et de transformation.

4.5.1 Etain inorganique

L'étain inorganique peut être aisément converti de Sn^{2+} en Sn^{4+} sous des conditions "environnementales". La demi-vie pour l'oxydation de Sn^{2+} en Sn^{4+} est d'environ 2 jours dans l'eau oxygénée (Fanchiang et Wood, 1981). La forme Sn^{4+} est, sur le plan thermodynamique, plus stable que la forme réduite, aussi peut-on s'attendre à ce que l'étain inorganique soit présent sous forme de Sn^{4+} dans la plupart des compartiments de l'environnement.

Tableau X

Tendances de restauration dans le bassin d'Arcachon: concentrations d'étain total et de composés organostanniques (ng g⁻¹, poids sec) relevées dans des échantillons d'huîtres creuses (d'après Alzieu et al., 1986).

Site d'échantillonnage	août 82	Sept.82	Mars 83	Avr. 84	août 84	Oct. 84	Mars 85	août 85	Oct. 85
Cap Ferret									
étain total	3400	2200	2500	1100	500	<300	<300	<300	<300
organostanniques	170	160	420	<240	<220	<210	<200	<200	<200
La Vigne (Port)									
étain total	7000		4000	1700	500	500	530	910	780
organostanniques	1640		840	480		200	250	380	250
La Vigne (parc)									
étain total	2000		2000	1300	<300	<300	<300	<300	<300
organostanniques	480		350	<230	<230	<220	<200	<200	<200
Les Jacquets									
étain total		3300	3400	1600	1500	1250	<300	<300	<300
organostanniques		310	350	230	<220	<220	<200	<200	<200
Compiran									
étain total		1300	1100	650		500	300	<300	<300
organostanniques		230	340	<240		<230	<200	<200	<200
Les Hosses									
étain total		2500	2700	800		700	<300	<300	<300
organostanniques		220	340	<240		<240	<200	<200	<200

Tableau XI

TBT: mesures expérimentales de Kp, FBC et Kco (coefficient de sorption du carbone organique).

Coefficient de répartition et valeur mesurée	Compartment de l'environnement	références
FBC = environ 16000	huître creuse	Waldock <u>et al.</u> , 1983
FBC = de 4100 à 22000	moule commune	Laughlin <u>et al.</u> , 1986b
Kp (1 kg ⁻¹)=0,11-8,2x10 ³	Sédiments de la baie de Chesapeake*	Unger <u>et al.</u> , 1987
Kp = de 6250 à 55439**	Sédiments de Pearl Harbour	Stang et Selingman, 1987
Kco= de 1,2 10 ⁴ à 2,0 10 ⁵		Unger <u>et al.</u> , 1987

* Carbone organique variant de 0,34 à 4,2%

** Des valeurs de Kp ont également été communiquées pour DBT (2069-26078 1 kg⁻¹) et pour MBT (1758-28750 1 kg⁻¹)

Dans les milieux aquatiques, les formes d'étain inorganique les plus vraisemblablement présentes sont l'hydroxyde Sn(OH)₄ et les hydroxyoxydes SnO(OH)₂ et SnO(OH)₃. Selon Amdurer et al. (1983), la forme SnO(OH)₂ neutre devrait être prédominante dans l'eau de mer; Macchi et Pettine (1980) ont montré que cette espèce chimique constituait la principale forme dans l'eau, mais à des valeurs de pH inférieures à 7.

La possibilité que l'étain inorganique soit méthylé revêt une grande importance au point de vue de l'écotoxicologie; en raison de cette transformation, le métal inorganique peut donner naissance à des formes plus toxiques et mobiles. Byrd et Andreae (1982) ont constaté que le mono-, le di- et le triméthylétain étaient omniprésents dans des échantillons d'eau douce provenant d'Allemagne et du sud-est des Etats-Unis; ils ont suggéré que des apports anthropogènes directs pourraient intervenir mais que, néanmoins, la biométhylation est vraisemblablement la cause principale.

La biométhylation de l'étain inorganique a fait l'objet d'investigations de la part d'équipes de chercheurs utilisant des cultures mixtes de micro-organismes analogues à ceux présents dans les sédiments naturels et des cultures pures de micro-organismes. Des composés di- et triméthylstanniques ont été identifiés dans un milieu nutritif renfermant SnCl₄ inoculé avec du sédiment provenant de la baie de Chesapeake, après 14 jours d'incubation aérobie; dans la même série d'expériences, on n'a décelé aucun composé méthylstannique dans des témoins stériles ou contaminés (Cooney et al., 1981; Hallas et al., 1982). Tugrul et coll. (1983) ont constaté que le monométhylétain constituait une forme dominante dans des sédiments marins pollués partiellement anoxiques, alors que le diméthylétain était prépondérant dans des sédiments marins pollués partiellement riches en oxygène; le triméthylétain constituait la forme principale dans des sédiments marins non pollués et contenant de l'oxygène.

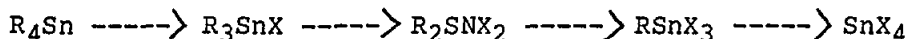
Des cultures pures de Pseudomonas ont été en mesure de transformer Sn(IV) et, dans une moindre mesure, Sn(II), en des formes de triméthylétain (Jackson et al., 1982). Des réactions de transméthylation faisant intervenir la méthylcobalamine peuvent se produire dans des milieux abiotiques (Thayer 1979). Sous des conditions aérobies, SnCl₂ peut réagir avec la méthyl-B₁₂ pour donner naissance à du trichlorure de méthylétain (Fanchiang et Wood, 1981), mais la réaction ne survient pas sous des conditions anaérobies, ce qui indique qu'elle ne doit pas avoir lieu dans des sédiments déficients en oxygène. En raison de la sensibilité de la cobalamine à la lumière, les processus de méthylation biologique et abiotique médiatés par ces composés devraient être limités aux milieux qui sont exposés à une vive lumière solaire.

Par conséquent, l'étain inorganique est probablement méthylé en différentes formes sous diverses conditions environnementales. Des mécanismes séquentiels permettant de former des composés de mono-, di-, tri- et tétraméthylétain sont théoriquement possibles. Cependant, Ridley et al. (1977) ont montré que des mécanismes séquentiels de déméthylation de l'étain transformant le tétraméthylétain en tri-, di-, monométhylétain puis finalement en Sn (IV) inorganique peuvent être activés par le système de l'oxydase à fonction mixte, comme celui qui est présent dans les microsomes des cellules hépatiques chez le rat.

En résumé, la méthylation et la déméthylation de l'étain peuvent se produire sous des conditions naturelles dans les écosystèmes aquatiques par le moyen de processus biologiques ou abiotiques. Toutefois, Thompson et coll. estiment que les contributions respectives des divers mécanismes régissant le devenir de l'étain et des composés organostanniques dans l'environnement restent à préciser.

4.5.2 Dégradation du TBT et d'autres composés organostanniques dans l'environnement

La dégradation d'un composé organostannique peut être définie comme l'élimination progressive des groupes organiques attachés à l'atome d'étain (Blunden et Chapman, 1982).



L'activité biologique des composés organostanniques est étroitement liée à leurs propriétés structurales et notamment à la nature et au nombre de leurs groupes organiques. Par conséquent, la perte successive de ces groupes occasionne une diminution graduelle de la toxicité potentielle de la molécule mère. Les processus de dégradation nécessitent la rupture des liaisons Sn-C, laquelle peut être obtenue par plusieurs moyens tels que l'exposition au rayonnement ultra-violet, le clivage biologique, le clivage chimique, le clivage thermique et l'exposition au rayonnement gamma.

Sous des conditions environnementales normales, le rayonnement gamma ne compte guère en raison de son intensité négligeable à la surface de la terre. Le clivage thermique peut jouer un rôle important en réduisant les apports d'organostanniques dans l'environnement, notamment lors de l'incinération des déchets contenant du PVC et d'autres matières traitées par les organostanniques; cependant, le clivage thermique des composés organostanniques ne paraît guère susceptible de se produire dans le milieu naturel car la liaison Sn-C reste stable jusqu'à des températures atteignant 200° (Blunder et Chapman, 1982). La dégradation chimique semble de son côté jouer un rôle mineur sous des conditions environnementales normales.

Dans les eaux peu profondes et "salubres", un clivage de la liaison Sn-C dû à la photolyse semble possible. Cette hypothèse concorde avec la constatation de Maguire et al. (1983) selon laquelle les formes tributylstanniques ne perdent pas de groupes butyles à l'obscurité. La demi-vie du TBT mesurée expérimentalement sous des conditions d'exposition à la lumière solaire varie de 18 à plus de 89 jours (Thomspon et al., 1985). Soderquist et Crosby (1980; cités par Blunden et Chapman, 1982) ont signalé que le rayonnement UV produisait une forme de diphénylétain à partir de l'hydroxyde de triphénylétain dans l'eau, dans des conditions environnementales simulées; cette forme de diphénylétain subissait à son tour une décomposition plus poussée, probablement en un dérivé de monophénylétain polymère, sans qu'on ait pu vérifier si cette dernière forme se dégradait finalement en étain inorganique. Des études réalisées avec des chlorures de méthylétain ont montré que ces sels peuvent être dégradés en oxyde d'étain (IV) hydraté sous l'effet de l'exposition aux UV (voir Blunden et Chapman, 1982).

La photolyse joue manifestement un rôle de dégradation moindre dans les situations ne comportant pas d'exposition à une lumière intense, comme c'est le cas dans les sols immergés et les sédiments marins mais aussi dans la couche d'eau située sous la surface (soit de 0,5 à 1 m de profondeur; Maguire 1986), du fait de la faible pénétration du rayonnement UV dans l'eau. Dans des conditions environnementales de ce type, les autres processus de dégradation revêtent alors une plus grande importance.

Barnes et al. (1973, cités par Blunden et Chapman, 1982) ont observé que l'acétate de triphénylétain était dégradé en étain inorganique dans le sol, avec dégagement de CO₂; comme cette décomposition ne se produisait pas en sol stérile, les auteurs ont avancé l'idée que la dégradation était occasionnée par des micro-organismes. Un résultat comparable a été communiqué pour l'oxyde de bis (tributylétain) dans le sol (Blunden et Chapman, 1982). On ne dispose guère de données sur la décomposition des composés organostanniques dans les sédiments marins et d'eau douce. Selon une étude britannique non publiée, le TBT se dégraderait très lentement dans les sédiments marins anaérobies.

Thain et al. (1987) ont constaté que, dans un échantillon contaminé sous des conditions naturelles et prélevé dans une marina d'eau douce, le TBT présentait une demi-vie de 6 jours à 20° C. Seligman et coll. (1986) ont déterminé les taux de dégradation du TBT dans des microcosmes en utilisant des eaux ambiantes à teneurs maximales provenant de la baie de San Diego, Californie, et de l'estuaire du Skidaway, Géorgie (USA). Ils ont relevé des demi-vies variant de 7 à 15 jours pour le TBT, le DBT constituant le principal produit de dégradation, suivi du MBT. Maguire et al. (1986) ont mis en évidence la biodégradation du TBT par une algue commune (*Ankistrodesmus falcatus*) et par un annélide oligochète. Stang et Seligman (1986) ont fait état pour le TBT d'une demi-vie d'environ 162 jours dans des sédiments marins prélevés dans la baie de San Diego et mis dans un bac de laboratoire sous des conditions aérobies; le principal produit de dégradation était le MBT, avec une composante DBT accessoire.

En l'état actuel de nos connaissances, il est difficile d'évaluer l'importance respective des mécanismes photolytiques et biologiques dans la dégradation du TBT. Toutefois, ces deux filières paraissent constituer les principales voies de dégradation des composés organostanniques dans l'environnement. Dans une étude récente (1987), Lee et collaborateurs indiquent que, sous des conditions d'ensoleillement, la demi-vie du TBT était plus courte que sous des conditions d'obscurité (tableau XII); de plus, l'eau

contenant une plus forte population phytoplanctonique présentait des taux de dégradation plus élevés du TBT, avec des demi-vies de celui-ci s'établissant respectivement à 9 et à 4 jours selon que l'eau contenait de la chlorophylle à raison de 3 ou de 12 $\mu\text{g l}^{-1}$ (fig. 11 et 12). Les auteurs en concluent que l'activité microbienne, ainsi que les microalgues quand celles-ci sont en grand nombre, jouent un rôle important dans la dégradation du TBT dans les eaux estuariennes.

Tableau XII

Taux de dégradation du TBT sous des conditions de lumière et d'obscurité dans les eaux estuariennes du Skidaway, du James et de l' Elizabeth.
D'après Lee et al. (1987).

Fleuve prélevé	Conditions	demi-vie du TBT (j)
Skidaway	lumière	4-9
"	obscurité	9-13
James	lumière	12
"	obscurité	14
Elizabeth	lumière	6
"	obscurité	9

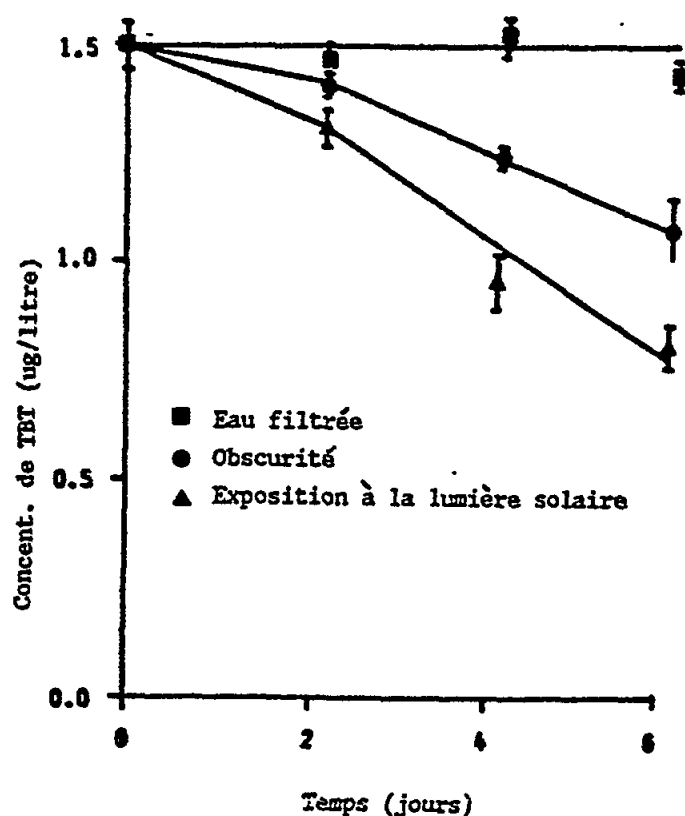


Fig. 11 Dégradation du TBT ajouté à des eaux fluviales sous des conditions de lumière et d'obscurité. D'après Lee et al. (1987)

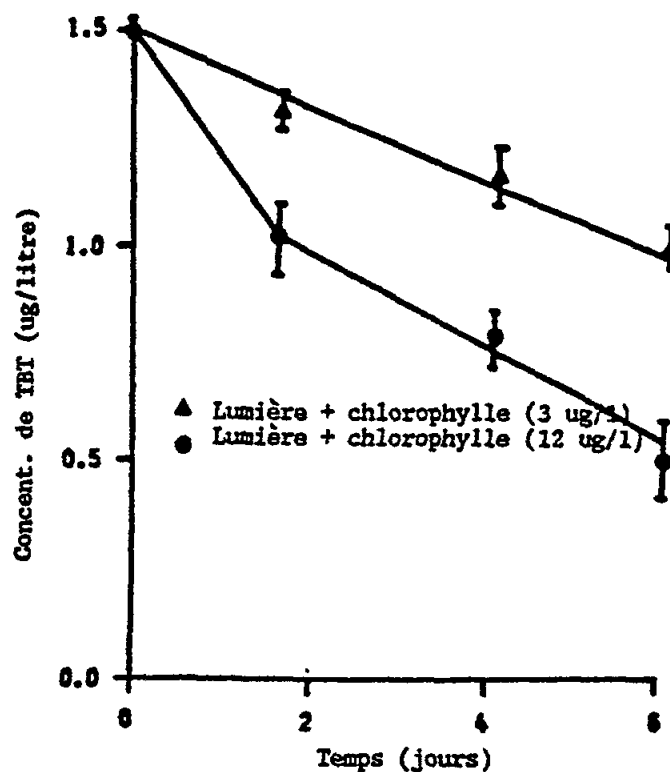


Fig. 12 Dégradation du TBT ajouté à des eaux fluviales présentant différentes concentrations de chlorophylle. D'après Lee et al. (1987)

4.6 Conclusions

Bien que bon nombre des données présentées soient récentes et incomplètes, on peut, à titre provisoire, dégager quelques conclusions sur le comportement du TBT et du TPT dans l'environnement:

- le TBT et le TPT ont théoriquement un très faible potentiel de répartition dans l'air en raison de leur volatilité médiocre;
- le TBT et le TPT présentent une plus forte affinité pour les sols et pour les sédiments que pour l'eau; dans les milieux aquatiques, ce seront par conséquent les sédiments qui constitueront le principal réservoir de ces deux produits;
- En raison de leur affinité pour les sols et les sédiments, le TBT et le TPT ont une très faible mobilité dans les écosystèmes terrestres;
- le TBT et le TPT sont dégradés, principalement par des mécanismes biologiques et photolytiques, en di et monophényl- ou monobutylétain, puis en étain inorganique, et ce dans un délai raisonnablement court;
- en principe, le TBT et le TPT libérés dans les milieux terrestres ne devraient pas contaminer les écosystèmes marins éloignés en raison de leur faible mobilité dans l'air et les sédiments et de leur biodégradabilité;

- f) dans les milieux marins, les principaux organostanniques rencontrés sont le tri-, le di- et le monobutylétain; les méthylétains, qui sont moins courants, peuvent être formés par désalkylation des dérivés butyl et par méthylation de l'étain inorganique;
- g) à l'heure actuelle, il semble que le plus gros problème de contamination par les organostanniques dans les écosystèmes marins soit imputable à l'emploi du TBT dans les peintures antisalissures;
- h) les organismes marins (poissons, mollusques, etc.) sont capables d'accumuler le TBT à des concentrations considérablement plus fortes que dans l'eau ambiante;
- i) lorsque les apports s'interrompent, la contamination par le TBT peut disparaître dans un délai relativement court (c'est-à-dire une année), même dans des milieux marins semi-fermés. Cependant, on dispose de très peu de données sur la dégradation du TBT au sein des sédiments marins anaérobies.

5. EXPOSITION HUMAINE AU TRIBUTYLETAIN ET AU TRIPHENYLETAIN, ET EVALUATION DU RISQUE

5.1 Potentiel toxique vis-à-vis des mammifères et de l'homme

5.1.1 Considérations d'ordre général

Le potentiel toxique des composés organostanniques a suscité une attention considérable dans les années 1950, et surtout après 1954 quand une intoxication de grande ampleur est survenue en France (IRPTC, 1978), provoquée par l'ingestion d'une spécialité pharmaceutique contenant du diiodure de diéthylétain ("Stalidon"). On recensa à cette occasion 210 cas, dont 98 eurent une issue fatale (NIOSH, 1976, *in* IRPTC). Les dérivés du triéthylétain se sont avérés être plus toxiques que ceux du diéthylétain et être notamment d'une extrême neurotoxicité, occasionnant un oedème grave et la destruction des gaines myéliniques (Chang *et al.*, 1983). L'exposition humaine au triméthylétain a entraîné divers symptômes: céphalées, troubles de mémoire, diminution de la vigilance, crises et désorientation (Fortemps *et al.*, 1978).

L'adjonction de groupes organiques à l'étain inorganique en vue d'obtenir des dérivés R_nSnX_{4-n} accroît l'activité biologique et le potentiel toxique, le maximum étant atteint avec $n = 3$ pour tous les types d'organismes vivants testés (Evans et Smith, 1975; Laughlin et Linden, 1985). Le radical X aniotique semble avoir peu d'effets sur le potentiel toxique (Maguire et Tkacz, 1985; Schweinfurth et Günzel, 1987).

Au sein d'une gamme donnée de dérivés tri-n-alkylstanniques, l'activité biologique vis-à-vis des mammifères commence par croître en fonction de la longueur de la chaîne carbonnée pour atteindre un maximum avec $R =$ groupe éthyle, puis retomber rapidement quand la chaîne R continue à s'allonger: les composés tri-n-octylstanniques sont presque dénués de toxicité (Evans et Smith, 1975). Les sels de tributylétain sont, sur le plan toxicologique, situés entre les deux extrêmes que constituent d'une part les composés triméthyl- et triéthylstanniques hautement toxiques et d'autre part les dérivés octylstanniques relativement inoffensifs.

La figure 13 offre une représentation schématique de l'activité biologique d'une série de composés tri-n-alkylstanniques en fonction de la longueur de la chaîne alcoylée et du type d'organisme. On constate une différence frappante dans le potentiel toxique des sels de tributylétain vis-à-vis des mammifères et des insectes et vis-à-vis des organismes aquatiques; c'est vraisemblablement ce qui a conduit à exploiter ces composés comme bactéricides, molluscicides et agents antisalissures.

Les composés triorganostanniques peuvent pénétrer directement dans l'organisme humain sur les lieux de travail où ces produits sont fabriqués ou formulés ainsi qu'aux emplacements où ces formulations sont utilisées ou ôtées après usage (décapage de la couche de peinture ancienne). Ils peuvent aussi pénétrer indirectement dans l'organisme par les résidus contenus dans les aliments végétaux traités (TPT, Cyhexatine) ou dans les produits de la mer contaminés (TBT). Par conséquent, il importe de procéder à une évaluation tant pour les travailleurs exposés que pour la population générale.

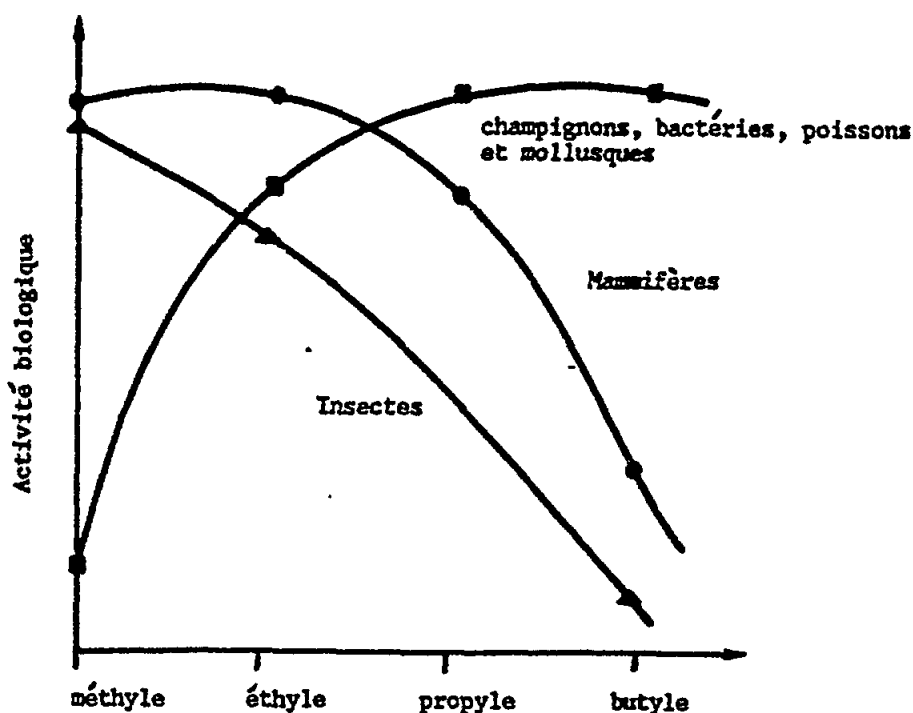


Fig. 13 Représentation schématique de l'activité biologique des composés de tri-n-alkylétain en fonction de la longueur de la chaîne carbonée. D'après Evans et Smith (1975), adapté

5.1.2 Toxicité aiguë des composés triorganostanniques

Expériences portant sur des doses uniques

Plusieurs résultats d'études portant sur des doses uniques et réalisées pour simuler des doses élevées de ces produits reçues accidentellement (par ingestion orale, inhalation ou contact cutané) ont été communiqués dans les publications scientifiques; les valeurs de la DL_{50} obtenues à la suite de ces doses orales uniques sont reproduites sur le tableau XIII.

La toxicité aiguë des composés TBT et TPT est très voisine; chez le rat, par exemple, la DL_{50} pour une dose orale unique est de l'ordre de 100 mg de composé par kg de poids corporel pour les dérivés TPT et TBT.

L'inhalation peut être une voie d'introduction importante sur les lieux de travail où les modes d'utilisation (comme les traitements aux pesticides dans l'agriculture ou bien l'application et le décapage des peintures antisalissures) aboutissent à la formation d'aérosols et de particules contenant ces produits chimiques. On a observé que de brèves expositions au TPTOAc contenu dans des formulations techniques de fongicides occasionnaient des céphalées, des nausées, des vomissements et des pertes de connaissance chez des exploitants agricoles (Guardascione et Di Bosco, 1967).

Tableau XIII

Toxicité aiguë des composés TPT et TBT vis-à-vis des mammifères.
Voie d'administration: orale, dose unique. Les valeurs DL₅₀ sont exprimées en mg de TBTX ou TPTX par kg de poids corporel.

Composé	Espèce testée	DL ₅₀	Référence
TPTOAc	souris	81-93	Bock, 1981
TPTCl	"	80-90	"
TPTOH	"	80-510	"
TPTOAc	rat	136-491	"
TPTCl	"	125-135	"
TPTOH	"	110-360	"
TPTOAc	cobaye	10-41	"
TBTOAc	souris	46	Pelikan & Cerny, 1968
TBTC1	"	117	Schweinfurth & Günzel, 1987
TBTF	rat	94	"
TBTC1	"	122	"
TBTO	"	127	"

Schweinfurth (1985) a étudié le potentiel toxique aigu du TBTO pulvérisé: il a relevé chez le rat une CL₅₀ (4h) de 77 mg m⁻³ (particules totales) ou de 65 mg m⁻³ (particules d'un diamètre inférieur à 10 µm). En raison de la tension de vapeur relativement faible du TBTO (environ 5x10⁻⁶ mmHg, à la température ambiante), plus de 99% des composés étaient associés à des particules dans ces expériences; l'air saturé à 20° C contient moins de 0,2 mg de TBTO par m³. Lors d'une expérience où des rats ont été exposés à de l'air saturé en vapeur de TBTO (sans particules), on n'a observé que des effets minimes après des expositions uniques d'une durée de 7 heures (Schweinfurth, 1985).

Les résultats d'épreuves de toxicité cutanée aiguë chez des rats ont indiqué des valeurs de la DL₅₀ de 605 et 505 mg kg⁻¹ de poids corporel pour le TBTO et le TBT-benzoate respectivement (Klimmer, 1969). Une DL₅₀ cutanée d'environ 450 mg kg⁻¹ de poids corporel a été communiquée pour le TPTOAc chez des rats (voir Bock, 1981).

Expériences portant sur des doses répétées

Il n'est pas possible de prévoir la toxicité à long terme d'après les données obtenues lors des épreuves de toxicité aiguë par doses uniques. Afin de simuler l'apport de faibles doses sur de longues périodes, des épreuves de toxicité comportant l'administration de doses répétées sont réalisées afin d'obtenir une estimation du "niveau dénué de tout effet observé" ou niveau NOEL. Ce niveau représente la concentration qui n'entraîne pas d'effets nocifs sous des conditions bien précises.

Bock (1981) fait part d'une expérience au cours de laquelle 20 rats ont reçu pendant 4 mois une alimentation enrichie au TPTOAc. A raison de 100 mg de TPTOAc ou moins par kg de nourriture, on n'a pas décelé d'anomalies chez les rats; aux charges supérieures, le taux de croissance a été réduit; et à raison de 600 mg kg⁻¹, 30% des animaux sont morts. Gaines et Kimbrough (1968) ont constaté que 400 mg kg⁻¹ dans le régime alimentaire entraînait la mort d'un groupe entier de 10 rats; à 200 et 100 mg kg⁻¹, tous les rats survivaient pendant 14 semaines; les rats recevant la dose de 100 mg kg⁻¹ présentaient un comportement normal, hormis une prise moindre de nourriture. Des cobayes ont manifesté une sensibilité plus élevée; avec 12 mg de TPTOAc par kg de nourriture, sur 6 animaux traités, 5 sont morts dans un délai d'une année. Dans une autre expérience, des groupes de cobayes traités avec de la nourriture contenant 1,0 et 5,0 mg de TPTOAc par kg ont présenté un taux de mortalité qui n'était pas significativement supérieur à celui des témoins sur une période de 392 jours, bien qu'on ait constaté une diminution de la prise de nourriture même si celle-ci ne contenait qu'1 mg kg⁻¹. Avec les composés TPT, on n'a pas observé les lésions typiques occasionnées au système nerveux central par les composés triéthylstanniques (à savoir: teneur en eau accrue, lésions histologiques (Chang et al., 1983).

De nouvelles études ont montré que les composés TBT n'entraînent pas de lésions du système nerveux central comme c'est le cas avec les triméthyl- et les triéthylétains; le principal organe cible du TBT semble être le système lymphatique. Schweinfurth (1985) a constaté que 100 mg de TBTO par kg de nourriture suffisaient à réduire le poids du thymus chez de jeunes rats après des traitements de 4 et de 13 semaines; d'autres auteurs ont obtenu des effets semblables avec 20 mg de TBTO par kg de nourriture lors d'une expérience d'une durée de 4 semaines menée chez de jeunes rats (Krajnc et al., 1984). On a observé une suppression de la réponse immunitaire dépendante du thymus et de la résistance non spécifique chez des rats recevant 20 mg de TBT et plus par kg de nourriture (voir Schweinfurth et Günzel, 1987). Schweinfurth et Günzel (1987) ont évalué la toxicité du TBTO après exposition répétée par inhalation: des groupes de 20 rats ont été placés dans des caissons n'exposant que le museau à raison de 4 heures par jour, cinq jours par semaine, pendant 29 à 32 jours (soit 21-24 cures de 4 heures chacune, à des concentrations de 0, 0,03 (vapeur), 0,16 (vapeur) et 2,8 (aérosol) mg m⁻³ de TBTO. La concentration de 0,16 mg m⁻³ constitue, à une première approximation, la tension de vapeur à l'équilibre à la température ambiante; on n'a observé aucun effet à ce niveau de contamination de l'air. Toutefois, avec 2,8 mg m⁻³ d'aérosol contenant du TBT, 11 rats sont morts et les autres ont présenté des réactions inflammatoires le long de l'appareil respiratoire ainsi que des effets lymphotoxiques, de l'apathie et une souffrance respiratoire.

5.1.3 Effets chroniques chez les mammifères

Potentiel embryotoxique et tératogène

Dans une étude récente menée avec un système de culture d'organes comprenant des bourgeons de membre (Krowke et al. (1986), des niveaux de 0,03 ug l⁻¹ et plus de TBTO ont entravé les processus de différenciation morphologique. On a enregistré une augmentation des cas de fente palatine chez des foetus de rat ayant reçu des doses orales de 11,7 mg kg⁻¹ et plus de TBTO. On a également observé des fentes palatines chez des rats traités au TBTO administré à raison de 18 mg kg⁻¹ (Schweinfurth et Günzel, 1987).

Potentiel cancérigène et mutagène

Des études portant sur ces aspects du potentiel toxique des composés triorganostanniques, et notamment du TBTO, sont en cours.

D'après des résultats préliminaires obtenus au terme de périodes de traitement de deux années, le TBTO administré à raison de 50 mg kg⁻¹ dans la nourriture a entraîné une hausse de la fréquence des tumeurs bénignes dont le taux naturel est déjà élevé, telles que l'adénome de l'hypophyse et de la médullo-surrénale et, uniquement chez les mâles, de l'adénome de la parathyroïde (Wester et al., 1986). Ces effets cancérigènes du TBTO peuvent être dus à une interférence avec le système endocrinien, à une accélération du processus de vieillissement ou à une immuno-modulation; l'intervention d'un mécanisme génotoxique semble par contre peu probable.

Cependant, Schweinfurth et Günzel (1987) déclarent que l'on ne dispose pas de preuve d'un potentiel mutagène du TBTO puisque celui-ci n'a pas permis d'induire des mutations ponctuelles chez Salmonella typhimurium dans le test d'Ames ni d'altérations génétiques chez la levure Saccharomyces cerevisiae. Lors de l'épreuve in vitro sur les lymphocytes humains, on n'a décelé aucun indice de mutations chromosomiques.

5.1.4 Apport quotidien admissible de l'oxyde de tributylétain proposé à titre provisoire pour l'homme

La FAO et l'OMS ont proposé en 1971 un apport quotidien admissible pour l'homme qu'elles ont fixé à 0,5 ug kg⁻¹ de poids corporel pour le TPTOAc, le TPTOH et le TPTCl. Bien que la fixation d'un apport quotidien admissible soit généralement malaisée du fait qu'elle nécessite une quantification de la dose maximale considérée comme inoffensive quand celle-ci est reçue par l'homme sur la durée de la vie, on s'est efforcé récemment d'estimer cet apport pour le TBTO chez l'homme; un comité du ministère japonais de la Santé et de la Prévoyance sociale a proposé un apport quotidien admissible pour l'homme égal à 1,6 ug de TBTO kg⁻¹ de poids corporel; de leur côté, Schweinfurth et Günzel (1987) ont calculé une valeur provisoire de 3,2 ug TBTO kg⁻¹ de poids corporel.

5.2 Niveaux du TBT dans les produits comestibles de la mer; charges potentielles et évaluation du risque pour l'homme

Si l'on postule un apport quotidien admissible de 1,6 ug TBT kg⁻¹ de poids corporel, un individu pesant 60 kg pourrait ingérer 96 ug de TBT par jour. En retenant une consommation de 100 g (poids humide) de produits de la mer par jour, cet apport quotidien correspond à un niveau de contamination "admissible" de TBT dans le poisson et les coquillages d'environ 1 mg TBT kg⁻¹ de produits de la mer (poids humide).

Les principaux types de composés organostanniques décelés dans le poisson et les coquillages provenant d'environnements contaminés sont les tri-, di- et monobutylétains. Une contamination par le TPT d'échantillons de produits de la mer n'a pas été signalée dans la littérature, et des dérivés méthylstanniques ne sont décelés qu'épisodiquement et uniquement à de faibles concentrations (Tugrul et al., 1983). Toutefois, les niveaux de TBT dans les huîtres et le poisson peuvent dépasser 1000 ug (de TBT) kg⁻¹ de poids humide (Alzieu et al., 1986; Short et Thrower, 1986) soit dans les eaux extrêmement polluées soit dans l'aquaculture, par exemple celle du saumon élevé dans des cages à filets traités au TBT. Davies et McKie (1987) ont observé que le saumon de l'Atlantique (Salmo salar) de taille commerciale élevé par des exploitations utilisant des filets traités au TBT contenait ordinairement 0,5-1,0 mg TBT kg⁻¹ de tissu musculaire poids humide. Short et Thrower (1986a) ont constaté que les niveaux de TBT dans l'eau provenant des cages marines où le saumon a été conservé pendant 19 mois et a accumulé environ 1 mg TBT kg⁻¹ de poids humide variaient de 18 à 65 ng l⁻¹. Ces données indiquent qu'un niveau "inoffensif" provisoire d'environ 10 ng TBT l⁻¹ dans l'eau de mer peut être adéquat pour la protection des consommateurs de produits de la mer.

6. EFFETS DES COMPOSES TRIALKYLSTANNIQUES SUR LES BIOTES MARINS

On a commencé à se préoccuper des effets de tributylétain sur les organismes marins lorsqu'on a observé un épaississement marqué de la coquille de l'huître creuse Crassostrea gigas à proximité de ports de plaisance (Alzieu et al., 1982; Alzieu, 1986). Des preuves partielles d'une relation de cause à effet ont été relevées dans le Bassin d'Arcachon, France, et elles ont été pleinement confirmées par la suite grâce à des études menées en Grande-Bretagne et en Amérique du Nord. Ces résultats ont entraîné un rapide essor des recherches menées sur les effets exercés par le TBT sur une large gamme d'organismes, en recourant à des épreuves de toxicité aiguë à court terme afin de détecter les effets sublétaux.

6.1 Toxicité aiguë

Les épreuves de toxicité aiguë sont réalisées afin de déterminer la concentration létale médiane (CL₅₀), soit la concentration de produit toxique dans l'eau nécessaire pour tuer 50% des organismes traités dans un délai donné. La durée de l'exposition est généralement brève dans les épreuves de toxicité aiguë (1 à 7 jours). Comme on l'a vu plus haut (section 5.1.1), les composés de tributylétain sont hautement toxiques vis-à-vis de la vie aquatique et c'est la raison pour laquelle on les emploie comme agents antisalissures mais ils sont pareillement toxiques vis-à-vis d'autres organismes non visés par l'action antisalissures. Dans la série des tri-n-alkylétains, la toxicité suit une croissance exponentielle depuis les composés triméthylstanniques jusqu'aux composés tributylstanniques (fig. 13); sur la figure 14, les données concernant la toxicité aiguë (inverse de la CL₅₀) vis-à-vis de Daphnia magna sont reportées en fonction de la longueur de la chaîne alcoyle.

L'activité toxique d'un produit chimique est rigoureusement liée, sous des conditions environnementales données, à ses propriétés structurales, physico-chimiques et de répartition. Des études récentes ont démontré que les concentrations létales peuvent être quantitativement en rapport avec la structure du produit toxique (relation quantitative activité-structure, QSAR). En utilisant des larves du crabe Rhithropanopeus harrisi exposées à 8 composés organostanniques différents, Laughlin et al., (1984) ont constaté que

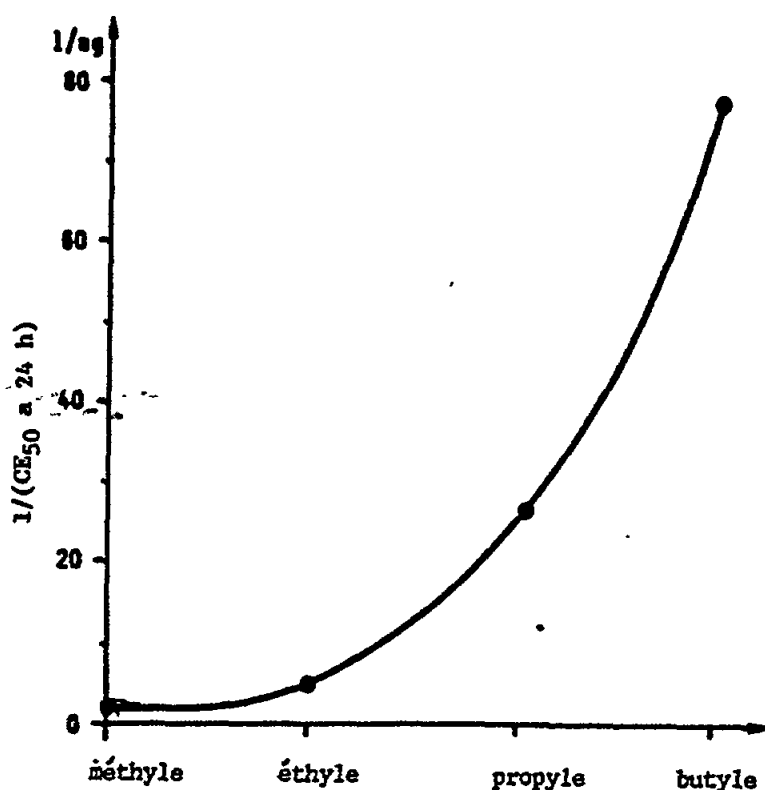


Fig. 14 Toxicité d'une série de tri-n-alkylétains vis-à-vis de Daphnia magna (d'après Vighi et Calamari, 1985)

les CL₅₀s obtenues pour un délai d'exposition de 10-12 jours (correspondant à la durée du développement zoéal) étaient en rapport avec le paramètre de Hansch, avec la constante de Leo et avec la superficie totale de la molécule. la toxicité augmentait, depuis les composés triméthylstanniques jusqu'aux composés tricyclohexylstanniques. Les résultats que Laughlin et Linder (1985) ont obtenus pour certains homologues di et triorganostanniques sont indiqués sur la figure 15.

Vighi et Calamari (1985) ont calculé la CL₅₀ (mg l⁻¹) à 24 heures de composés organostanniques pour Daphnia magna à l'aide du coefficient de partage octanol-eau (K_{oe}) et du cologarithme de la constante de dissociation acide (pKa) à partir de l'équation:

$$\text{Log } 1 \text{ CL}_{50} \text{ à } 24 \text{ h} = 0,412 \text{ Log } K_{oe} + 0,523 \text{ pKa} + 0,099$$

où la CL₅₀ à 24 h est exprimée comme l'inverse. La figure 16 présente la relation entre les données de toxicité expérimentales et celles de toxicité calculées obtenues pour Daphnia magna avec quelques composés mono, di et triorganostanniques.

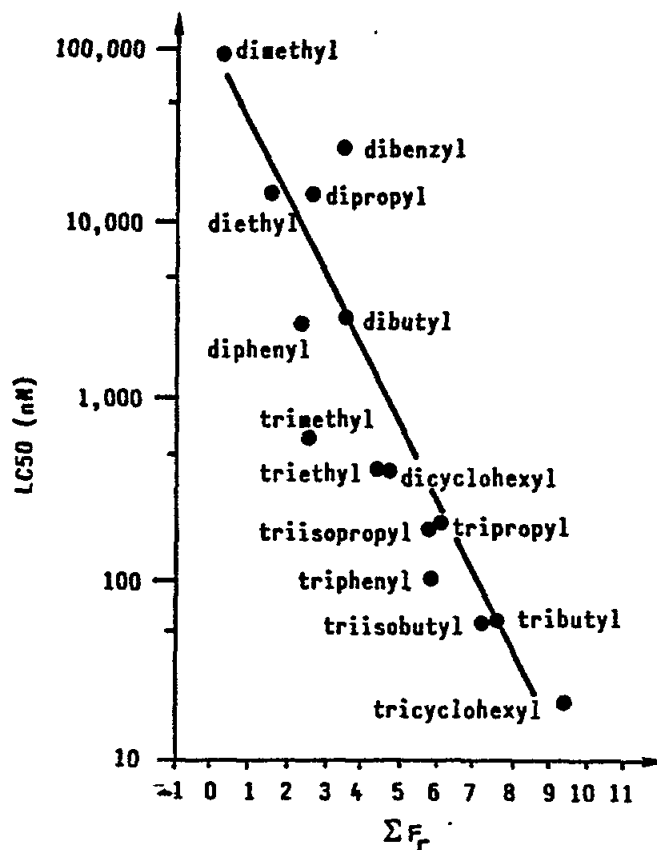


Fig. 15 Corrélation entre les valeurs de la CL₅₀ de larves du crabe Rhithropanopeus harrisii (durée d'exposition: 10-12 jours) et la constante de Leo (un indice du comportement hydrophobe) pour certains homologues di- et triorganostanniques. D'après Laughlin et Linden (1985)

Des QSAR ont récemment été obtenues pour plusieurs classes de produits chimiques et se sont avérées exactes pour des séries rigoureusement homologues de molécules ainsi que pour des composés relativement non homologues. A l'heure actuelle, cette démarche ne saurait pourtant remplacer les essais menés au laboratoire et sur le terrain; mais avec le perfectionnement constant de leur pouvoir prévisionnel, les QSAR peuvent grandement contribuer à la toxicologie environnementale en réduisant (mais en ne remplaçant probablement pas) le nombre des expériences réalisées.

Néanmoins, cette combinaison de la démarche expérimentale et de la démarche théorique confirme que le TBT et le TPT sont parmi les plus toxiques des organostanniques vis-à-vis des organismes aquatiques. Le tableau XIV offre une compilation de données expérimentales sur la toxicité aiguë de composés organostanniques vis-à-vis d'organismes aquatiques non visés par la prévention antisalissures.

D'une manière générale, les larves et les organismes jeunes sont plus sensibles que les adultes à l'action toxique des composés organostanniques. Pour illustrer ce point, le tableau XI présente les résultats d'épreuves de

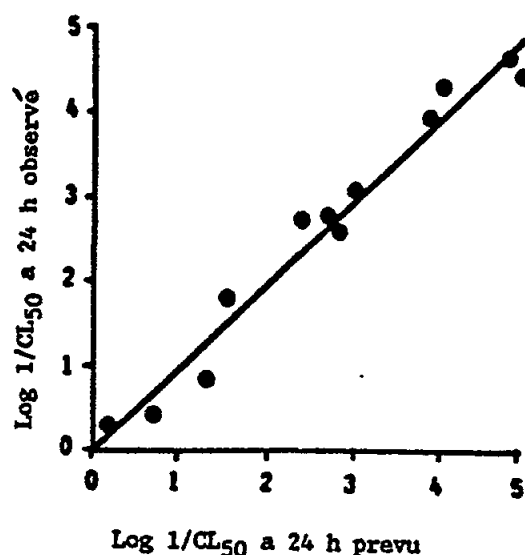


Fig. 16 Relation entre les données de la toxicité aiguë observée et de la toxicité aiguë calculée chez *Daphnia magna* (Vighi et Calamari, 1985). Les valeurs de la CL₅₀ sont exprimées en mg l⁻¹

toxicité parallèle menées chez quatre espèces (Thain, 1983). Ces données indiquent clairement que la sensibilité de la larve peut ne pas être en rapport avec celle de l'adulte. Par exemple, l'huître creuse adulte est la plus résistante au TBTO avec une CL₅₀ à 24 h égale à 1800 ug TBT l⁻¹, alors que la larve est la plus sensible parmi les 4 espèces énumérées sur le tableau.

Dans le contexte du présent rapport, les données sur la toxicité aiguë sont très utiles pour évaluer la sensibilité comparée d'une vaste gamme d'organismes à leurs divers stades de vie. Elles fournissent également une indication sur les effets nocifs d'un déversement accidentel de produit chimique, sur les concentrations nécessaires pour obtenir une destruction totale de certains insectes tels que les mollusques d'eau douce qui sont les hôtes intermédiaires du parasite de la schistosomiase (bilharziose). Mais ces données ne permettent guère de prévoir les effets des faibles concentrations qui peuvent se rencontrer dans le milieu aquatique sur une longue période de temps.

6.2 Toxicité chronique et sublétales

Etant donné que l'effet du tributylétain dans les estuaires a d'abord été perçu comme un épaississement des coquilles d'huître, une masse considérable de travaux ont été réalisés pour étudier les effets sublétaux chez ces espèces. Dans le même temps, des effets sublétaux du tributylétain ont également été observés chez d'autres espèces ou stades de vie qui sont connus pour être sensibles à la pollution. La plupart des données ont été récapitulées par Waldock, Thain et Waite (1987) et un choix de celles-ci est présenté dans la présente section.

Tableau XIV

Valeurs de la toxicité aiguë de composés triorganostanniques vis-à-vis d'organismes aquatiques non visés par la prévention antisalissures.

Organisme étudié	Composé	Concentration dans l'eau (ug l ⁻¹)	Effet	Référence
POISSON, eau douce				
<u>Carassius auratus</u> (poisson rouge)	TBTO	75	CL ₁₀₀ 24 h	Floch <u>et al.</u> (1964)
<u>Salmo gairdneri</u> (truite arc-en-ciel)	TBTO	28	CL ₅₀ 24 h	Alabaster (1969)
<u>Salmo gairdneri</u> (truite arc-en-ciel)	TBTO	21	CL ₅₀ 48 h	Alabaster (1969)
<u>Lebistes reticulatus</u> (guppy)	TBTO	75	CL ₁₀₀ 24 h	Floch <u>et al.</u> (1964)
<u>Lebistes reticulatus</u> (guppy)	TBTO	39	CL ₅₀ 7 j	Polster et Halacka (1971)
<u>Tilapia mossambica</u> (tilapie du Mozambique)	TBTO	28	CL ₅₀ 24 h	Matthiessen (1974)
<u>Ictalurus punctatus</u> (poisson-chat)	TBTO	12	CL ₅₀ 96 h	M&T Chemical Co. (1976a)
<u>Lepomis macrochirus</u> (crapet arlequin)	TBTO	7,6	CL ₅₀ 96 h	M&T Chemical Co. (1976b)
<u>Fundulus heteroclitus</u> (choquemort)	TBTO	24	CL ₅₀ 96 h	M&T Chemical Co. (1976c)
<u>Lebistes reticulatus</u> (guppy) frai	TBTO	10-20	CL ₅₀ 24 h	Schatzberg & Harris (1978)
<u>Salmo gairdneri</u> (truite arc-en-ciel)	TBTO	6,9	CL ₅₀ 96 h	M&T Chemical Co. (1978)
<u>Lebistes reticulatus</u> (guppy)	TBTCl	21	CL ₅₀ 7 j	Polster et Halacka (1971)
<u>Lebistes reticulatus</u> (guppy)	TBTOAc	28	CL ₅₀ 7 j	Polster et Halacka (1971)
<u>Cyprinus carpio</u> (carpe)	TPTOAc	521	CL ₅₀ 24 h	Bock (1981)
<u>Cyprinus carpio</u> (carpe)	TPTOAc	320	CL ₅₀ 48 h	Bock (1981)
<u>Carassius auratus</u> (poisson rouge)	TPTOAc	75	CL ₁₀₀ 24 h	Floch <u>et al.</u> (1964)

Tableau XIV (suite)

Organisme étudié	Composé	Concentration dans l'eau (ug l ⁻¹)	Effet	Référence
<u>Gambusia affinis</u> (gambusie)	TPTOAc	400	CL ₁₀₀ 24 h	Gras et Rioux (1965)
<u>Anguilla anguilla</u> (anguille)	TPTOAc	400	CL ₁₀₀ 24 h	Gras et Rioux (1965)
<u>Carassius auratus</u> (poisson rouge)	TPTCl	250	CL ₁₀₀ 24 h	Floch et Deschiens (1962)
<u>Salmo gairdneri</u> (truite arc-en-ciel)	TPTOH	78	CL ₅₀ 24 h	Tooby <u>et al.</u> (1975)
=====				
POISSON, eau salée				
<u>Alburnus alburnus</u> (albule)	TBTO	13-17	CL ₅₀ 96 h	Lindén <u>et al.</u> (1979)
<u>Cyprinodon variegatus</u> (Epinoche)	TBTO	18	CL ₅₀ 7 j	Ward <u>et al.</u> (1981)
<u>Cyprinodon variegatus</u> (Epinoche)	TBTO	1	CL ₅₀ 14 j	Ward <u>et al.</u> (1981)
<u>Cyprinodon variegatus</u> (Epinoche)	TBTO	0,96	CL ₅₀ 21 j	Ward <u>et al.</u> (1981)
<u>Solea solea</u> (sole), adulte	TBTO	88	CL ₅₀ 48 h	Thain (1983)
<u>Solea solea</u> (sole), larve	TBTO	8,5	CL ₅₀ 48 h	Thain (1983)
<u>Solea solea</u> (sole), adulte	TBTO	36	CL ₅₀ 96 h	Thain (1983)
<u>Solea solea</u> (sole), larve	TBTO	2,1	CL ₅₀ 96 h	Thain (1983)
<u>Oncorhynchus tshawytscha</u> (saumon royal)	TBTO	1,5	CL ₅₀ 96 h	Short et Thrower (1986b)
=====				
MOLLUSQUES				
<u>Crassostrea gigas</u> (Huître creuse), adulte	TBTO	1800	CL ₅₀ 48 h	Thain (1983)
<u>Mytilus edulis</u> (moule commune), adulte	TBTO	300	CL ₅₀ 48 h	Thain (1983)
=====				

Tableau XIV (suite)

Organisme étudié	Composé	Concentration dans l'eau (ug l ⁻¹)	Effet	Référence
CRUSTACES				
<u>Daphnia magna</u> (puce d'eau)	TBTO	1,7	CL ₅₀ 48 h	M&T Chemical Co. (1976d)
<u>Crangon crangon</u> (crevette grise)	TBTO	41	CL ₅₀ 96 h	Thain (1983)
<u>Crangon crangon</u> (crevette grise), larve	TBTO	1,5	CL ₅₀ 96 h	Thain (1983)
<u>Acartia tonsa</u> (copépode)	TBTO	1,0	CL ₅₀ 96 h	U'ren (1983)
<u>Daphnia magna</u> (puce d'eau)	TBTC1	13	CL ₅₀ 24 h	Vighi et Calamari (1985)
<u>Acartia tonsa</u> (copépode)	TBTC1	1,1	CL ₅₀ 48 h	Bushong <u>et al.</u> (1987)
<u>Eurytemora affinis</u> (copépode)	TBTC1	0,6	CL ₅₀ 72 h	Bushong <u>et al.</u> (1987)
<u>Acanthomysis sculpta</u> (mysis), jeune	Lixiviat de TBT	0,42	CL ₅₀ 96 h	Davidson <u>et al.</u> (1986)
=====				
ALGUES				
<u>Skeletonema costatum</u> (diatomée marine)	TBTO	1-18	algistatique dans un délai de 5 jours	Thain (1983)
<u>Skeletonema costatum</u> (diatomée marine)	TBTO <u>magg</u>	18	algicide dans un délai de 5 jours	Thain (1983)
<u>Skeletonema costatum</u> (diatomée marine)	TBTO	0,1	pas de croissance	Beaumont et Newman (1986)

Mollusques: bivalves

Alzieu et al. (1980; 1982; 1986), Alzieu et Portmann (1984) ont observé des anomalies affectant la calcification de la coquille de l'huître creuse Crassostrea gigas, provoquées par le tributylétain émanant des peintures antisalissures utilisées à des fins maritimes. Alzieu et al. (1982) ont relevé des malformations de la coquille à 0,2 ug l⁻¹ de lixiviat de TBTF (déterminé comme étain total) au bout d'une exposition de 100 jours. Waldock et Thain (1983) ont constaté que les huîtres creuses présentaient une

Tableau XV

Concentrations toxiques aiguës de l'oxyde de bis (tributylétain)
(ou TBTO) pour les adultes et larves de quatre espèces (Thain, 1983).

Espèce	CL ₅₀ 48 h (ug TBTO l ⁻¹)	
	adulte	larve
<u>Crassostrea gigas</u> (huître creuse)	1800	1,6
<u>Mytilus edulis</u> (moule commune)	300	2,3
<u>Crangon crangon</u> (crevette grise)	73	6,5
<u>Solea solea</u> (sole)	88	8,5

croissance médiocre ainsi que d'importantes anomalies dans le développement de leur coquille à des concentrations de tributylétain de 0,15 ug l⁻¹, sous des conditions de laboratoire. Pareillement, des concentrations de tributylétain de l'ordre de 1 ug l⁻¹ ont entraîné une diminution marquée du poids des huîtres (Valkirs et al., 1987); Gendron (1985) a relevé des anomalies de la calcification de l'huître creuse exposée à 0,05 ug l⁻¹ de tributylétain.

Les effets de l'exposition du naissain de l'huître creuse à de l'acétate de TBT sont indiqués sur le tableau XVI.

Lawler et Aldrich (1987) ont exposé du naissain de Crassostrea gigas à de faibles niveaux de TBTO et ils ont observé les effets exercés sur la consommation d'oxygène, le taux d'alimentation, la compensation de l'hypoxie et le taux de croissance. Des effets importants ont été enregistrés à des niveaux de 0,05 ug TBTO l⁻¹ pour la consommation d'oxygène et le taux d'alimentation, de 0,02 ug l⁻¹ pour la croissance et à des niveaux aussi faibles que 0,01 ug l⁻¹ pour la compensation de l'hypoxie.

Des expériences à long terme de microcosmes à flux continu ont montré qu'on assistait à une réduction de l'abondance de plusieurs espèces marines par suite de l'exposition à des concentrations de 0,5 à 1,8 ug TBT l⁻¹. Des concentrations de tributylétain égales ou supérieures à 0,1 ug l⁻¹ ont entraîné une baisse de l'indice de condition de l'huître Crassostrea virginica, une réduction importante du nombre d'espèces et de la variété des espèces des organismes qui se fixaient à la surface de plaques vierges (Henderson, 1986).

Les véligères du clam Mercenaria mercenaria ont présenté une modification de leur taux de croissance après une exposition à 0,05 ug l⁻¹ et plus de TBT (Laughlin et al., 1987).

Tableau XVI

Effets de l'exposition du naissain de l'huître creuse à de l'acétate de TBT
(His et Roberts, 1983).

Acétate de TBT (ug l ⁻¹)	Effet
1,0	véligères anormales, malformation des trocophores
0,5	anomalies des larves, mortalité totale au bout de 8 jours
0,2	perturbation de l'assimilation des aliments, mortalité totale au bout de jours
0,1	croissance lente, mortalité totale au bout de 12 jours
0,05	croissance lente, mortalité élevée au bout de 10 jours
0,02	niveau NOEL: aucun effet observé

Stromgren et Bongard (1987) ont enregistré une réduction de la croissance de jeunes moules Mytilus edulis à des niveaux d'exposition de 0,4 ug TBTO l⁻¹.

On n'a pas constaté d'effets génotoxiques du tributylétain chez les larves de la moule Mytilus edulis lors des épreuves de recensement des échanges de chromatides soeurs et des altérations chromosomiques (Dixon et Prosser, 1986).

Mollusques: Gastéropodes

Les composés organostanniques se sont avérés provoquer l'apparition de caractères mâles (imposex) chez la femelle Nassarius obsoletus et chez la femelle Nucella lapillus (Smith, 1981; Bryan et al., 1986; Gibbs et Bryan, 1986) à des concentrations voisines de 1 ng l⁻¹. Il s'agit là de l'effet le plus sensible relevé pour le TBT et c'est pourquoi on l'a utilisé comme épreuve biologique sur le terrain pour mesurer les effets liés aux concentrations dans les eaux côtières et estuariennes. Par exemple, Davies et al. (1987) ont utilisé le degré de l'imposex chez Nucella comme indicateur de la pollution des Lochs de la mer d'Ecosse par le tributylétain émanant des petites embarcations et des exploitations de salmoniculture à cages.

Crustacés

Davidson et al. (1986) ont observé une réduction de l'émission de jeunes moules viables après reproduction de la mysis Acanthomysis sculpta exposée à 0,14 ug l⁻¹ de TBT lixivié à partir de plaques revêtues d'une peinture antisalissures.

Weis et al. (1987) ont exposé le crabe appelant Uca pugilator au TBTO et ils ont constaté qu'à 1 ug l^{-1} les processus de régénération des membres étaient retardés et que des déformations survenaient.

Echinodermes

Walsh et al. (1986) ont observé une inhibition de la régénération des bras de l'ophiure Ophioderma brevispina après exposition à $0,1 \text{ ug l}^{-1}$ de TBTO et de TPTO.

Poisson

La truite arc-en-ciel Salmo gairdneri, exposée à $0,2$ et $1,0 \text{ ug l}^{-1}$ de TBTCI pour 110 jours, a présenté une diminution de son taux de croissance qui était fonction de la dose. On a relevé un niveau NOEL inférieur à $0,2 \text{ ug l}^{-1}$ (Seinen et al., 1981).

7. EVALUATION DU RISQUE POUR LES BIOTES MARINS

7.1 Concentrations entraînant des effets

A la section précédente, on a présenté un choix succinct de données sur les effets létaux aigus et sublétaux chroniques des composés triorganostanniques contenus dans les peintures et les revêtements antisalissures. La plupart de ces données ont trait au TBT; les autres triorganostanniques ont été beaucoup moins étudiés. Cependant, les données communiquées aux sections antérieures du présent rapport indiquent que le tributylétain est probablement le plus toxique des composés, de sorte qu'on ne devrait probablement pas assister à des effets des autres triorganostanniques sur les organismes aquatiques aux concentrations pour lesquelles le TBT a peu ou pas du tout d'effets.

L'effet le plus sensible décelé avec le TBT consiste en l'apparition d'imposex chez certains mollusques gastropodes à des concentrations supérieures à 1 ng l^{-1} . Les effets exercés sur d'autres mollusques se manifestent à des concentrations égales et supérieures à 10 ng l^{-1} , et sur les poissons et crustacés à des concentrations égales et supérieures à 100 ng l^{-1} (Waldock, Thain et Waite, 1987).

7.2 Concentrations dans l'environnement

Il n'existe pas de données publiées sur les concentrations des triorganostanniques dans les eaux de la Méditerranée, bien que certains laboratoires aient commencé à recueillir des informations de ce type. Par conséquent, pour établir les concentrations susceptibles d'être présentes aux "sites critiques" prévisibles - ports de plaisance, marinas - il faut recourir soit à des calculs fondés sur les usages connus et les propriétés physiques des composés tributylstanniques, soit aux données de la surveillance continue recueillies dans des pays situés en dehors de la zone méditerranéenne.

Concentrations prévues dans les marinas

Si l'on admet que le TBTCI se trouve dans les eaux marines sous la forme indissociée (Junk et Richard, 1987), la répartition à l'équilibre dans un modèle environnemental peut être calculée en adoptant la méthode de la fugacité (Mackay et Paterson, 1981).

Un port d'une superficie de 10.000 m^2 , d'une profondeur moyenne de 3 m (soit un volume d'eau de 30.000 m^3), contenant $0,3 \text{ m}^3$ d'organismes aquatiques et $0,45 \text{ m}^3$ de solides en suspension, avec une profondeur de 10 cm de sédiment accessible (soit un volume de 1.000 m^3) est censé recevoir 100 bateaux représentant 1.000 m^2 de surface peinte qui émet $50 \text{ mg m}^{-2} \text{ j}^{-1}$ (UK DOE, 1986), ce qui correspond à une émission quotidienne d'environ $0,15 \text{ mol}$ de dérivés TBT. S'agissant d'une première approximation, on ne tient pas compte de la dilution due au renouvellement des eaux, de la dégradation ou de la spéciation chimique, et on postule une durée d'exposition de 20 jours des eaux aux émissions de TBT. Comme le TBTCI est un produit faiblement volatile (Maguire et Tkacz, 1985), on retient arbitrairement une valeur de 10^{-5} mmHg pour la tension de vapeur, car des valeurs de 10^{-3} ou moins ont très peu d'influence sur la répartition dans un milieu aqueux (Holysh et al., 1986). Les coefficients de partage sédiment/eau (K_p) et organisme/eau (FBC) sont calculés d'après le partage octanol/eau (K_{oe}), en adoptant la méthode de Karickhoff et al. (1979) et de Veith et al. (1979); Le K_{oe} est calculé d'après la solubilité dans l'eau à l'aide de l'équation proposée par Yalkowsky et al. (1983). Une solubilité dans l'eau de 50 mg l^{-1} est choisie d'après les données bibliographiques (Blunden et al., 1984). Les résultats de cette simulation sont présentés sur le tableau XVII.

Cette simulation extrêmement simplifiée indique que des concentrations de TBTCI supérieures à 1 ug l^{-1} peuvent être présentes aux "sites critiques". Les valeurs effectives doivent être plus faibles quand interviennent des processus de dégradation et des échanges d'eau.

Concentrations mesurées dans l'environnement

On a donné à la section 4.4.3. des concentrations de triorganostanniques décelées dans l'eau de mer. Dans les zones où se concentrent les bateaux de plaisance, les concentratins peuvent dépasser 1 ug l^{-1} , comme le prévoit le modèle ci-dessus. Les processus de dilution et de dégradation doivent réduire ces niveaux à 10 ng l^{-1} et moins dans les eaux qui sont plus au large.

Tableau XVII

Répartition à l'équilibre du TBTCI au sein d'un modèle environnemental dépourvu de renouvellement des eaux ou de transformations chimiques et comportant un apport de 3 mol de TBTCI en 20 jours dû à une surface peinte de 1.000 m^2 émettant $50 \text{ mg m}^{-2} \text{ j}^{-1}$.

Compartiment de l'environnement	Volume accessible	Répartition en %	mol m^{-3}	mg kg^{-1}
Eau	30.000	5,82	$5,8 \cdot 10^{-6}$	$1,9 \cdot 10^{-3}$
Biotes aquatiques	0,3	0,04	$3,7 \cdot 10^{-3}$	1,2
Sédim. en suspension*	0,45	0,04	$2,8 \cdot 10^{-3}$	0,6
sédiments*	1.000	94,10	$2,8 \cdot 10^{-3}$	0,6

* Densité des sédiments = $1,5 \text{ kg dm}^{-3}$

7.3 Risque pour les biotes marins

Il est évident que les concentrations décelées dans les "sites critiques" ($> 1 \text{ ug l}^{-1}$ TBT) sont susceptibles d'avoir des effets toxiques aigus sur les organismes sensibles et des effets chroniques sur ceux qui ont une plus grande résistance au TBT. Ces effets doivent affecter de moins en moins d'espèces à mesure que les concentrations diminuent, et il se peut qu'on ait affaire à très peu d'effets pour des concentrations inférieures à 1 ng l^{-1} TBT. Cependant, il se peut que cette réduction de mille fois ne soit pas facilement obtenue dans des eaux fermées et il est manifeste qu'il doit exister des sites où l'impact des triorganostanniques sur les biotes marins locaux dépasse les limites admissibles. Le degré de protection qu'il est nécessaire d'assurer varie d'un emplacement à l'autre, mais des normes appropriées de qualité des eaux se situent entre 1 et 20 ng l^{-1} TBT.

Les données présentées à la section 5.2 autorisent à penser que l'apport quotidien admissible de $1,6 \text{ ug TBT kg}^{-1}$ de poids corporel, pour le TBT dans les produits de la mer, serait associé à une norme de 10 ng TBT l^{-1} pour la qualité de l'eau ambiante. Même si l'on tient compte des erreurs affectant certaines des hypothèses retenues pour les calculs, il est probable que les mesures prises pour protéger la vie aquatique permettront également de protéger la santé humaine.

8. DISPOSITIONS NATIONALES ET INTERNATIONALES EXISTANTES POUR LA PREVENTION DE LA POLLUTION MARINE

Le gouvernement français est le premier à avoir réglementé l'emploi des peintures antisalissures contenant des composés organostanniques (janvier 1982) lorsqu'il a prohibé l'usage de peintures contenant plus de 3% en poids de ces composés pour la protection des carènes de navires d'un tonnage inférieur à 25 tonnes (Alzieu, 1986). Cette première mesure concernait le littoral français de l'Atlantique et de la Manche. Un deuxième décret (16 septembre 1982) a étendu l'interdiction à l'ensemble de la zone littorale française et à toutes les peintures à base d'organostanniques. Les réglementations actuelles, en vigueur depuis février 1987, interdisent l'emploi des peintures antisalissures contenant des organostanniques pour tous les bateaux et embarcations d'une longueur inférieure à 25 m, à l'exception de ceux dont la coque est constituée d'un alliage.

En janvier 1986, le Royaume-Uni a interdit la vente au détail et la fourniture de peintures antisalissures contenant des organostanniques à des taux excédant 7,5% en poids d'étain total dans le produit sec pour les peintures de copolymères, et 2,5% d'étain total dans les peintures de libre association (UK DOE, 1986). Une nouvelle réglementation ramenant de 7,5 à 5,5% la teneur maximale d'étain autorisée dans les peintures de copolymères a été instituée en janvier 1987 (Abel et al., 1987). Ces réglementations étaient conçues pour s'appliquer aux petits bateaux de plaisance qui peuvent se concentrer dans des zones où les échanges d'eau sont réduits et entraînent de ce fait une contamination locale élevée. Dans le même temps, une limite supérieure a été fixée pour la teneur en organostanniques des peintures de copolymères, et la vente au détail des peintures de libre association contenant de fortes teneurs en composés organostanniques a été interdite. L'efficacité de ces mesures a été mesurée par la surveillance continue de l'environnement, l'objectif consistant à obtenir une baisse des concentrations en dessous d'une norme provisoire de qualité de l'eau fixée à 20 ng l^{-1} TBT. Les résultats

ont plaidé en faveur d'une proscription complète de l'emploi des composés triorganostanniques sur les bateaux d'une longueur totale inférieure à 25 m et sur les ouvrages utilisés dans les entreprises de pisciculture et de conchyliculture (Abel et al., 1987).

La Suisse et l'Allemagne ont interdit l'emploi de TBT dans les peintures antisalissures dans les eaux douces (Champ et Pugh, 1987). En Italie, l'emploi des biocides organostanniques a été, depuis mai 1985, interdit pour les eaux des systèmes de refroidissement industriels rejetées dans les zones de conchyliculture. Dans d'autres pays européens, la lutte contre la pollution par les organostanniques est actuellement à l'étude.

Le Canada et les Etats-Unis envisagent actuellement l'enregistrement des peintures antisalissures. L'Environmental Protection Agency (EPA) des Etats-Unis, en lançant son Etude spéciale sur le TBT, a relevé d'importantes lacunes dans l'information étayant l'enregistrement du TBT destiné aux peintures antisalissures. Afin de répondre pleinement aux besoins en données, l'EPA a prévu l'émission d'une série d'"avis d'appel de données" à l'intention des intéressés soumis à l'enregistrement (Champ et Pugh, 1987). Dans le même temps, certains des Etats constituant les Etats-Unis ont adopté ou envisagent actuellement des mesures de restriction et de réglementation de l'emploi des organostanniques analogues à celle récemment adoptées par le gouvernement britannique.

Au niveau de la Communauté européenne, une proposition d'interdiction de la vente au public de peintures contenant des organostanniques ainsi que de l'emploi de ces peintures sur les bateaux de moins de 25 m et sur les filets et cages des entreprises piscicoles est en cours d'examen par les Etats membres.

La Commission de la Convention sur la protection de l'environnement marin de la zone de la mer Baltique (Convention d'Helsinki) a récemment adopté (février 1988) la recommandation suivante:

"RECOMMANDE que les gouvernements des Parties contractantes à la Convention d'Helsinki:

- a) prennent, le plus tôt possible mais pas plus tard que 1991, des mesures efficaces pour éliminer la pollution de ce type;
- b) incluent dans les mesures prises, comme première étape, une interdiction de la vente au détail ou de l'emploi des peintures antisalissures pour les bateaux de plaisance et les cages et filets à poissons;
- c) envisagent la nécessité d'apporter des restrictions à d'autres usages des composés organostanniques dans les peintures antisalissures, par exemple sur les navires long-courriers et les ouvrages sous-marins;

RECOMMANDE EN OUTRE que les Parties contractantes notifient les mesures prises conformément à la présente recommandation ainsi que les concentrations d'étain organique dans le milieu marin des zones où des composés d'étain organique sont encore susceptibles de pénétrer dans le milieu marin de la zone de la mer Baltique, un an après l'adoption de la présente recommandation et tous les cinq ans par la suite."

9. JUSTIFICATION SCIENTIFIQUE DE L'ADOPTION DE MESURES ANTIPOLLUTION DANS LA REGION MEDITERRANEENNE

Un certain nombre de conclusions se dégagent des données et des calculs dont il a été fait part aux sections précédentes du présent rapport. Il ressort clairement, en se fondant sur la production, l'emploi et la toxicité des organostanniques, que les triorganostanniques sont ceux qui risquent le plus d'être nocifs pour l'environnement. De plus, il est évident que les usages qui introduisent des quantités importantes d'organostanniques dans le milieu marin sont ceux qui sont avant tout justiciables de mesures antipollution. De fait, dans l'ordre des priorités, il convient en premier lieu de maîtriser l'emploi des triorganostanniques dans les peintures et les revêtements antisalissures et, en second lieu, d'étudier l'emploi des triorganostanniques comme agents antisalissures dans les systèmes de refroidissement par eau des centrales et autres usines côtières.

Il existe une masse considérable d'informations sur les risques émanant, pour l'environnement, de l'emploi de peintures antisalissures à base de triorganostanniques (soit en pratique le tributylétain et, dans une moindre mesure, le triphénylétain) sur les bateaux et les ouvrages des cultures marines. Cependant, bien que l'on puisse, sur une base scientifique, fixer des normes de qualité de l'eau pour différents niveaux de protection de l'environnement et de la santé humaine (section 7), ces données ne peuvent servir qu'à définir l'échelle des problèmes susceptibles de se poser en Méditerranée. La raison en est qu'un ensemble de bateaux représente une source diffuse d'apports et qu'il ne se prête guère à un contrôle de l'émission due à chaque bateau en sorte que la norme locale de qualité de l'eau ne soit pas dépassée. Théoriquement, il se pourrait qu'on limite le nombre de bateaux dans n'importe quelle zone afin d'y obtenir la norme de qualité de l'eau qui convient, mais pareille mesure soulèverait probablement, en pratique, une foule de difficultés. Ces problèmes se compliquent encore si l'on considère l'émission des triorganostanniques provenant des peintures antisalissures utilisées sur les gros navires, comme les navires de guerre et les navires marchands du trafic international.

Dans ces conditions, une maîtrise efficace des apports de triorganostanniques dus à ces sources ne peut être assurée qu'en imposant des restrictions à l'emploi des produits renfermant ces composés. Telle est la justification scientifique sous-jacente aux mesures antipollution qui ont été exposées dans leurs grandes lignes à la section 8. Au titre de première étape, les mesures ont été appliquées aux bateaux d'une longueur inférieure à 25 m, car il s'agit d'un secteur où l'emploi des peintures peut faire l'objet d'une réglementation distincte et où se posent certains des problèmes les plus graves pour l'environnement. Une interdiction de l'emploi des triorganostanniques dans les peintures antisalissures destinées à ce marché contribuera beaucoup à réduire le niveau des triorganostanniques dans le milieu marin. De même, une interdiction de l'emploi des triorganostanniques dans les revêtements antisalissures appliqués dans les cultures marines réduira à la fois les risques pour la vie marine et pour les consommateurs de produits de la mer. L'industrie des peintures étudie actuellement, de toute urgence, des biocides de remplacement qui soient acceptables sur le plan écologique en vue de leur incorporation dans les peintures et revêtements antisalissures.

Il est admis que, malgré ces mesures antipollution, un autre problème continuera à se poser. La surveillance continue révélera éventuellement que les gros navires revêtus de peintures antisalissures à base de triorganostanniques émettent suffisamment de TBT dans l'eau pour que la norme de qualité soit dépassée. Un calcul, effectué récemment, a indiqué que les bateaux de plaisance représentent 66% de l'apport de TBT imputable à l'ensemble des navires de l'Etat de Virginie, aux Etats-Unis (Schatzberg, 1987), bien que les gros navires puissent être principalement situés dans les zones où les échanges d'eau et la dilution des apports sont plus marqués que pour les petits bateaux. En outre, tout site où les coques de bateaux sont décapées pour être repeintes pourrait constituer une source de pollution par les triorganostanniques. La surveillance continue de l'environnement devrait être mise en oeuvre afin de déterminer l'ampleur de cette contamination, mais il conviendrait de délivrer sans délai des avis en sorte que les eaux contenant des peintures anciennes ainsi que les peintures neuves répandues soient éliminées correctement. Le Département de l'environnement du Royaume-Uni a publié à cet effet un code de bonne conduite (1986).

On ignore dans quelle mesure les biocides triorganostanniques sont utilisés comme agents antisalissures dans les systèmes de refroidissement par eau. Les données présentées à la section 3 ci-dessus indiquent qu'un traitement de 10 ug l^{-1} constituerait une charge considérable pour le milieu marin, notamment quand des flux de $200.000 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ sont en jeu puisqu'ils aboutiraient à des rejets de 48 kg TBT j^{-1} . Néanmoins, les rejets sont des sources ponctuelles et, en tant que tels, ils sont plus aisément maîtrisables en vue d'obtenir la norme de qualité requise dans les eaux réceptrices.

La surveillance continue des triorganostanniques dans le milieu constitue donc, à l'évidence, un élément déterminant pour l'évaluation de l'ampleur du problème et du succès des mesures antipollution. A l'heure actuelle, les techniques d'analyse permettent de déterminer dans l'eau des concentrations de 1 ng TBT l^{-1} , mais de nouveaux progrès sont nécessaires pour améliorer la sensibilité et la fiabilité des méthodes. De plus, on est fort peu renseigné sur l'importance écologique des réservoirs de triorganostanniques dans les sédiments; il incombe de poursuivre les études pour mettre au point des techniques d'analyse appropriées et d'évaluer les effets de cette contamination sur les organismes résidant dans les sédiments avant d'être en mesure de décider de la nécessité de nouvelles mesures et du type le plus approprié de réglementation.

ANNEXE

Etude pilote FAO/PNUE/AIEA/OMS sur les composés organostanniques
dans des zones sélectionnées de la Méditerranée

Table des matières

	<u>Page No.</u>
1. INTRODUCTION	146
2. ZONES SELECTIONNEES	146
2.1 Littoral méditerranéen de la France	146
2.2 Littoral nord de la mer Tyrrhénienne	152
2.3 Littoral sud de la Turquie	154
2.4 Zone littorale d'Alexandrie	156
3. METHODOLOGIE	156
3.1 Techniques d'échantillonnage	156
3.1.1 Eau de mer	156
3.1.2 Sédiments	157
3.2 Techniques d'analyse	158
3.2.1 Eau de mer	158
3.2.1.1 HG-AAS	158
3.2.1.2 cGC-FPD	158
3.2.2 Sédiments	159
3.3 Inter-étalonnage des techniques	159
4. RESULTATS ET DISCUSSION	159
4.1 Echantillons d'eau de mer	159
4.2 Echantillons de sédiment	162
5. CONCLUSIONS	165

1. INTRODUCTION

La réunion spéciale FAO/PNUE/AIEA/OMS sur les composés organostanniques (Athènes, 5-7 octobre 1987) a passé en revue les informations disponibles sur les organostanniques en Méditerranée, et elle est convenue qu'il serait nécessaire, dans une première phase, d'obtenir des données sur les niveaux existants de composés organostanniques en des sites méditerranéens susceptibles de constituer des "zones critiques", tels que les marinas, les ports, etc. Il a donc été recommandé que, à titre préliminaire, deux ou plusieurs laboratoires choisis pour leur situation géographique et leur compétence notoire en matière d'analyse entreprennent une étude du tributylétain, et éventuellement du triphénylétain, en des sites sélectionnés de la région.

L'étude pilote a été menée dans le courant 1988 et les résultats en sont présentés ici.

2. ZONES SELECTIONNEES

Les quatre zones sélectionnées sont indiquées sur la fig. 1; elles comprennent: le littoral méditerranéen de la France, le littoral nord de la mer Tyrrhénienne (Italie), le littoral sud de la Turquie et la zone littorale d'Alexandrie (Egypte).

2.1 Littoral méditerranéen de la France

Dans cette zone, l'étude a été menée par l'IFREMER, Nantes (Chercheur responsable: C. ALZIEU) aux cinq sites suivants (fig. 2,3,4,5 et 6).

Marseille:

Douze stations ont été échantillonnées dans le port et la marina attenante. Dix stations étaient situées dans le port commercial à proximité des aires de mouillage des gros navires, à savoir: ferry-boats (station 2), cargos (stations 3 à 8), remorqueurs (station 9). La station 1 (avant-port de la Joliette) et la station 10 (passe d'entrée nord du Port de commerce) représentent des points où se produisent un flux et reflux des eaux. Aux stations 2 à 9, les échanges d'eau avec le large sont très faibles. Les stations 11 et 12 sont situées dans la marina du Vieux Port qui a une capacité d'accueil pour 3.200 bateaux. Les eaux sont également contaminées par divers apports organiques.

Marina de Bandol, près de Toulon:

Cinq stations ont été échantillonnées dans cette marina qui a une capacité de 1.350 bateaux. Elle abrite une forte concentration de bateaux tout au long de l'année et certains de ceux qui sont au mouillage atteignent 25 m de long.

Marina du Cap d'Adge:

Huit stations ont été disposées dans cette marina située à la partie ouest de la façade méditerranéenne française. La marina peut accueillir 1.700 bateaux; la station 5 correspond à la zone de brassage des eaux.

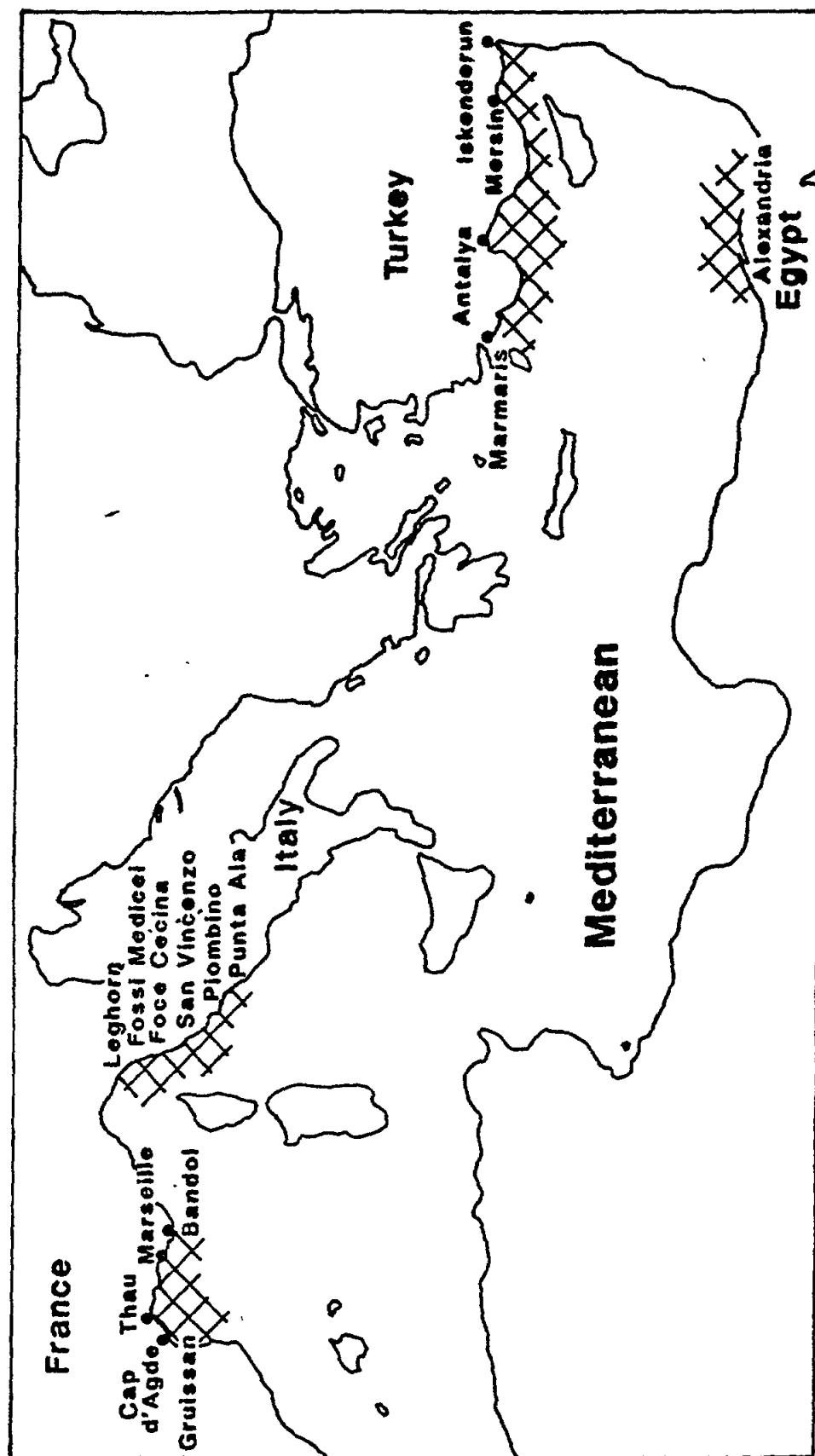


Fig. 1 Zones de la Méditerranée étudiées lors de l'étude pilote. Les linéaires côtiers échantillonnés sont marqués par des hachures et les différents sites sont désignés sur la carte

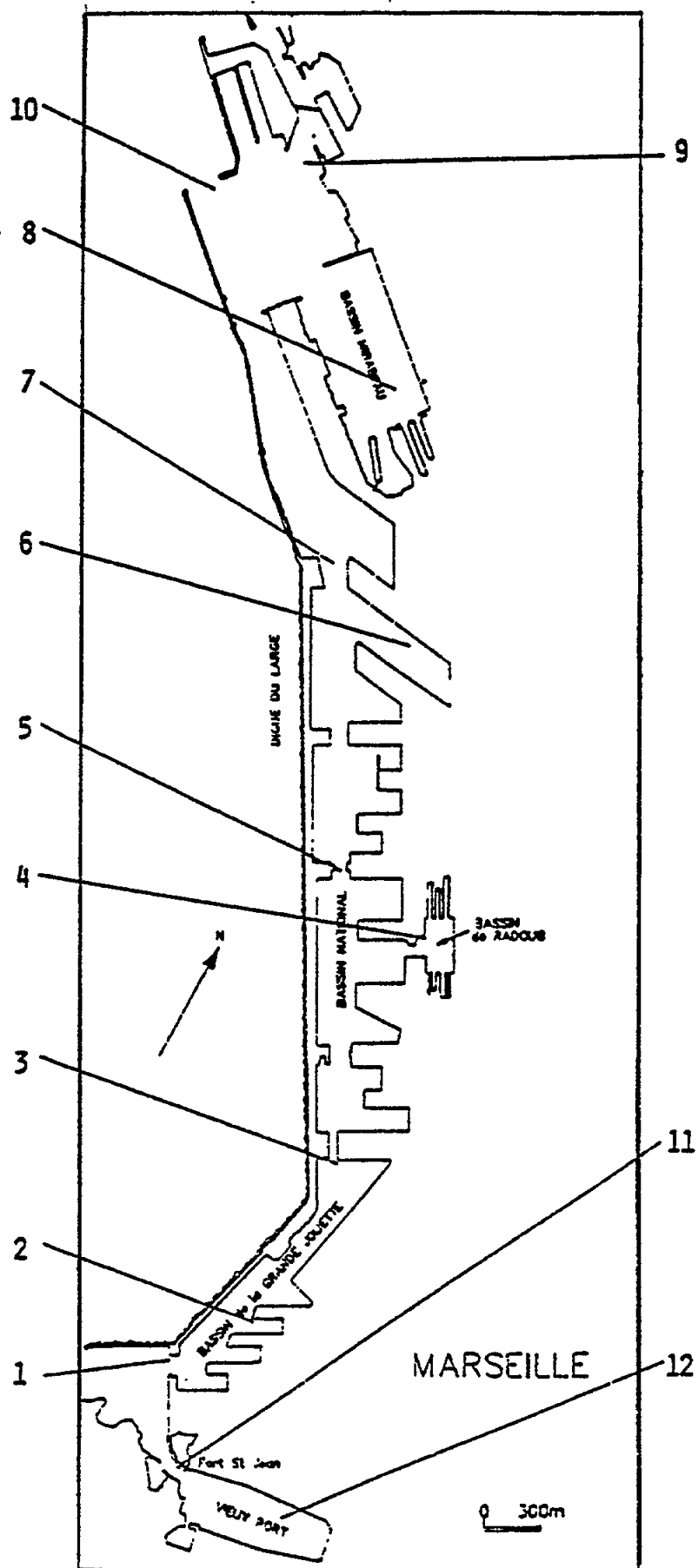


Fig. 2 Stations de la zone de Marseille

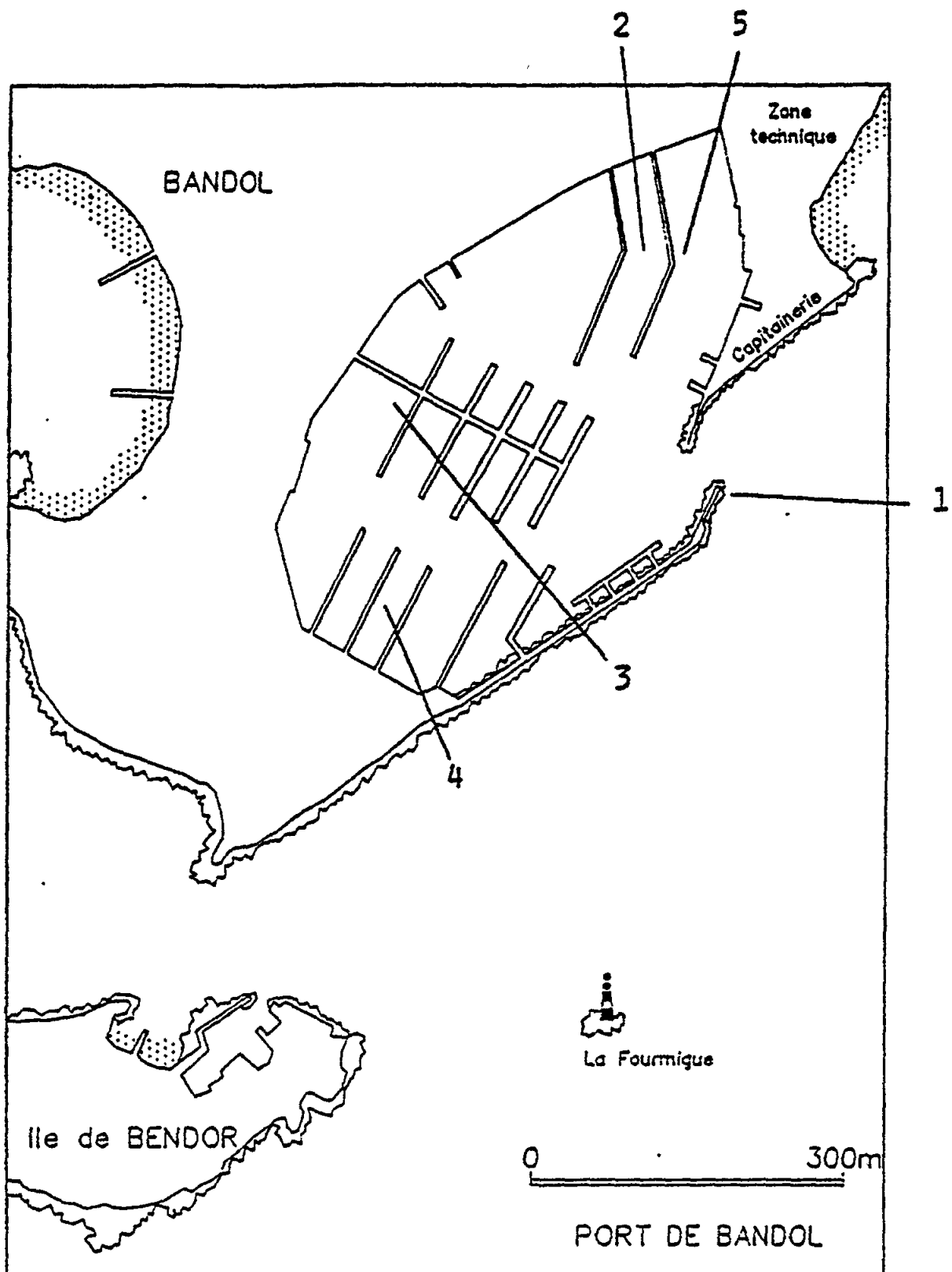


Fig. 3 Stations de la marina de Bandol

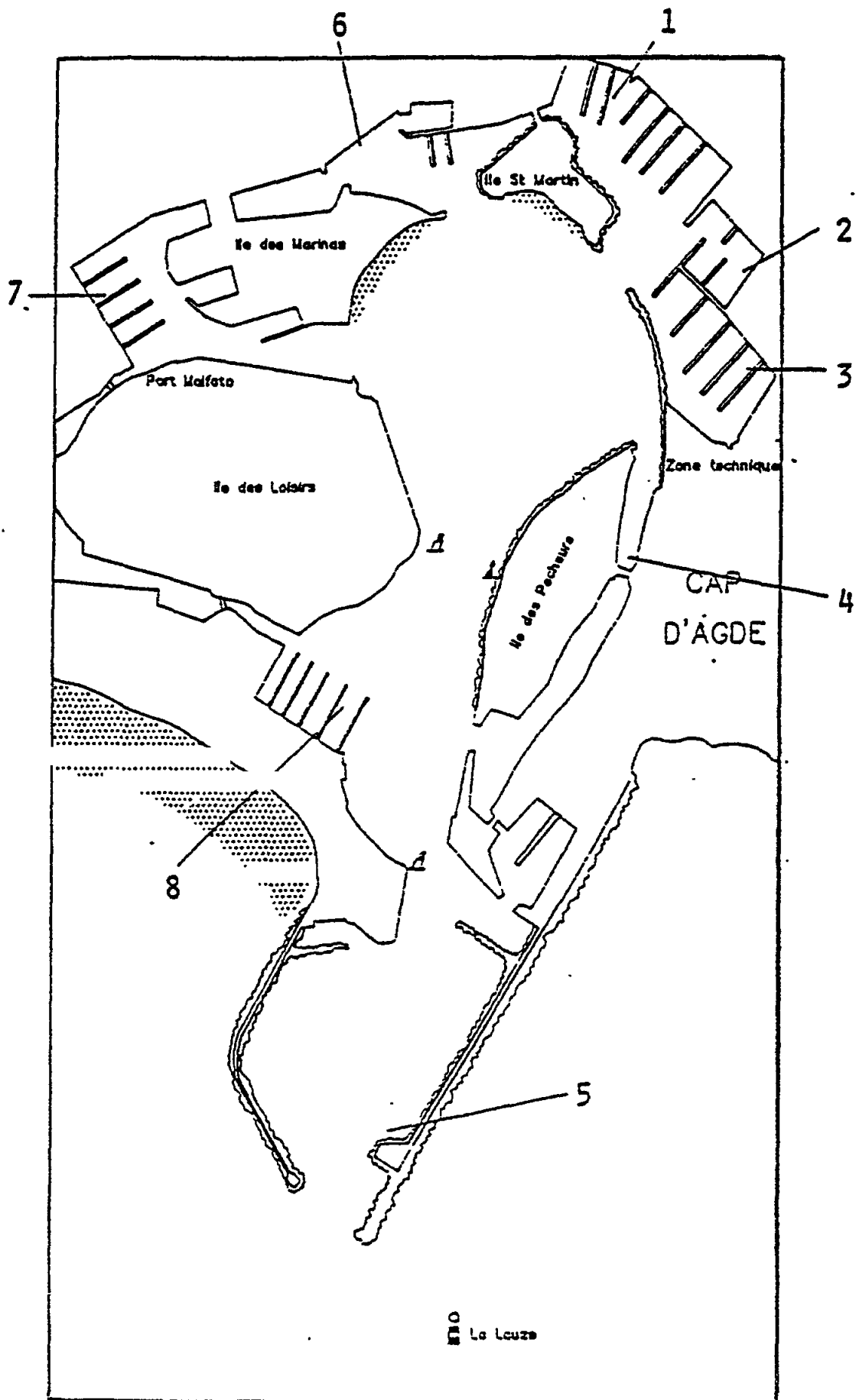


Fig. 4 Stations du Cap d'Agde

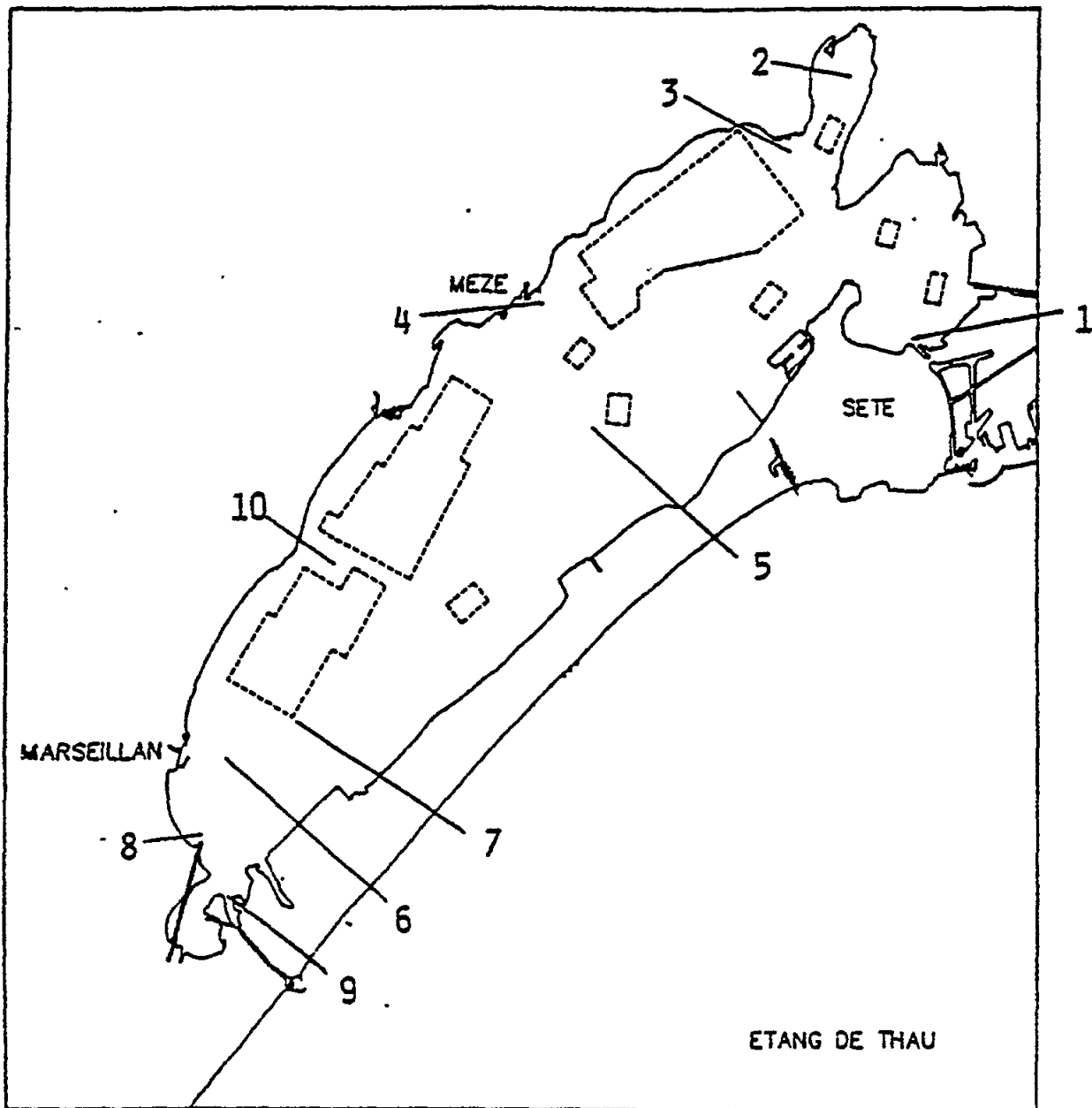


Fig. 5 Stations de l'étang de Thau

Etang de Thau:

Il s'agit de la plus importante aire de conchyliculture sur le littoral méditerranéen français; la production est de l'ordre de 10.000 t/an pour les moules et de 5.000 t/an pour les huîtres. C'est un étang d'eau salée ayant 20 km de long, 5 km de large et 7 m de profondeur moyenne. Dix stations ont été échantillonnées. Il n'existe qu'un émissaire communiquant avec le large (station 9). A la partie nord, il existe une liaison avec le port de Sète (station 1). On dénombre environ 700 bateaux locaux exploités par des conchyliculteurs, et 300 bateaux de plaisance. En 1980,

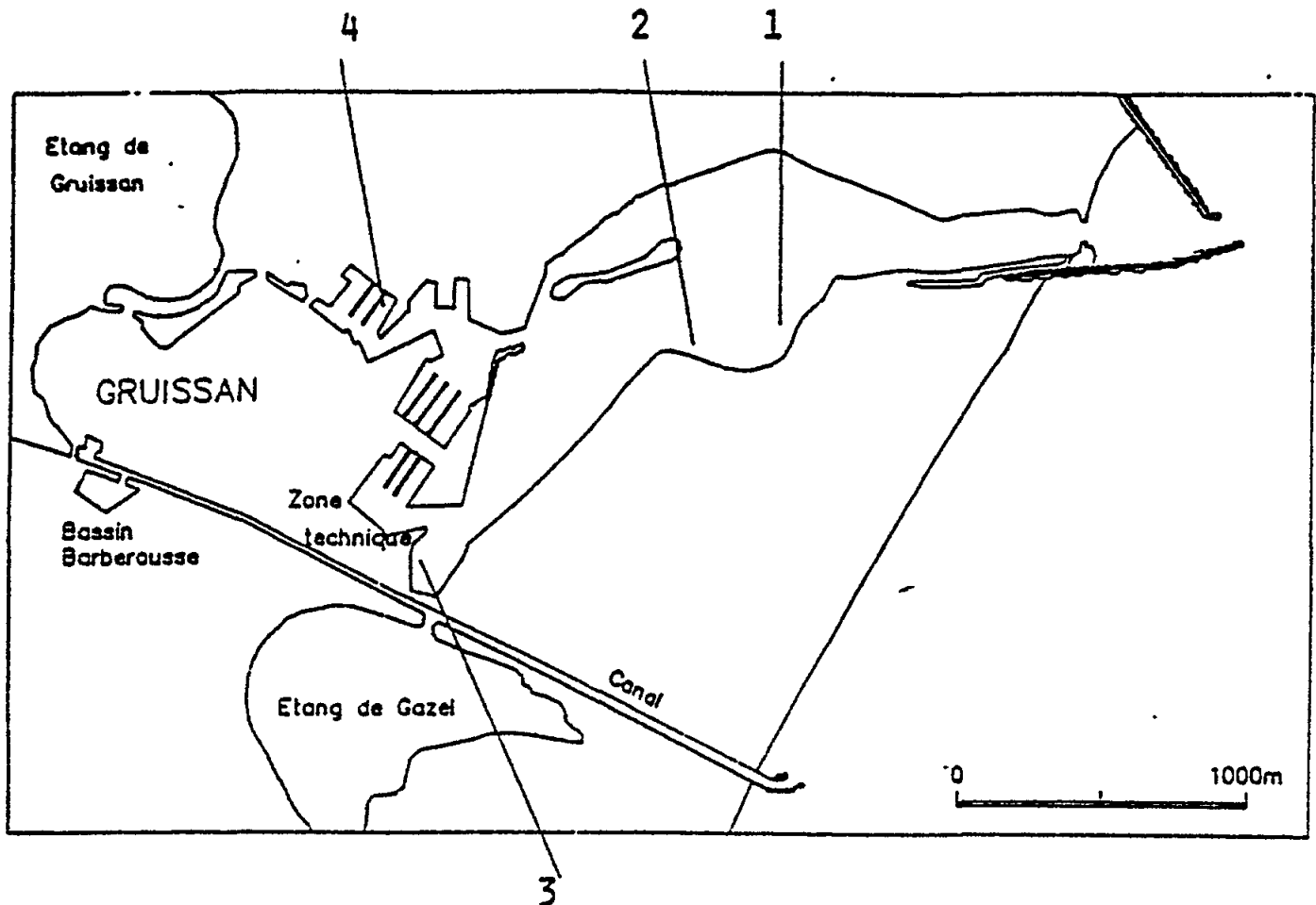


Fig. 6 Stations de Gruissan

avant l'interdiction des organostanniques dans les peintures antisalissures, l'apport de TBT dans l'étang de Thau était estimé à 80 kg/an. Les stations 3 (Bouzigues), 4 (Mèze) et 7 (Marseillan) correspondent à des marinas.

Gruissan:

Quatre stations étaient situées dans cette baie où sont aménagés une marina pour les bateaux de plaisance (station 4) et un port de pêche (station 3). Les conchyliculteurs utilisent l'entrée de la baie pour stocker les huîtres et les moules pendant la saison d'hiver.

La marina de Bandol a été échantillonnée en avril (stations 1 et 2) et septembre (stations 1 à 5). Tous les autres échantillons ont été prélevés en mars 1988. Tous les échantillons d'eau de mer ont été soumis à la détermination des TBT, DBT, MBT, et de la salinité. La température de la surface de l'eau était relevée au moment de l'échantillonnage.

2.2 Littoral nord de la mer Tyrrhénienne

Dans cette zone, l'étude a été menée par l'Université de Sienne, Département de biologie environnementale (Chercheur responsable: E. BACCI), aux cinq sites suivants (fig. 7):

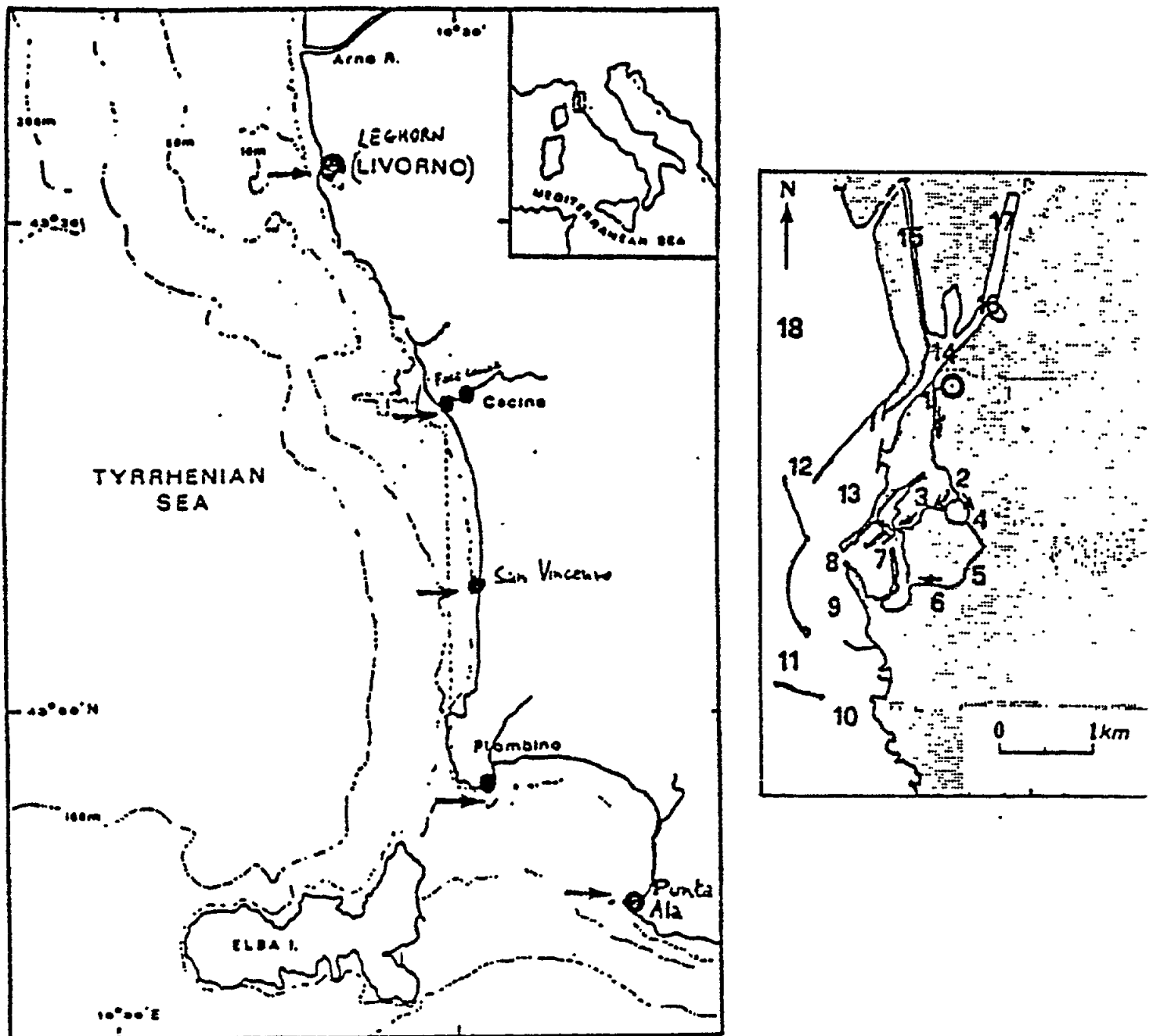


Fig. 7 Sites d'échantillonnage au nord de la mer tyrrhénienne, avec un plan détaillé indiquant les stations de prélèvement dans le port de Livourne et les "Fossi Medicei" (stations 2 à 6). ⊗ Centrale thermique

Livourne:

C'est un des plus importants ports de commerce italiens. Une centrale thermoélectrique locale utilise un produit antisalissures à base de TBT dans son circuit de refroidissement, à une concentration de 7-8 $\mu\text{g l}^{-1}$. Le débit des eaux contaminées atteignant le port par les Fossi Medicei est d'environ 40.000 $\text{m}^3 \text{ h}^{-1}$, soit un apport de TBT de l'ordre de 7 kg par jour. Les 18 stations de cette zone ont été échantillonnées en avril, mai, juin, juillet et août.

Piombino:

C'est un port commercial d'importance secondaire assorti d'une petite marine; il reçoit les apports d'effluents industriels (exempts de TBT). L'échantillonnage a été réalisé en juin et août.

Foce Cecina:

Petit port de plaisance (d'une capacité de 650 bateaux), à l'embouchure de la Cecina, et dont la majorité des bateaux au mouillage mesurent de 5 à 7 m de long. L'échantillonnage a été réalisé en avril, mai, juin, juillet et août.

Marina de San Vincenzo:

Elle peut abriter 520 petits bateaux de plaisance; elle a été échantillonnée en mai, juin, juillet et août.

Marina de Unta Ala:

Elle peut abriter 900 bateaux de 10 à 12 m de long; l'échantillonnage a été réalisé en mai, juin, juillet et août.

Dans le port de Livourne, l'échantillonnage a été réalisé de 3 à 6 heures après marée basse. Aux autres sites, les échantillons étaient prélevés au milieu de la marina après marée haute. Les échantillons ont été soumis à la détermination des TBT, DBT et MBT.

2.3 Littoral sud de la Turquie

L'étude du littoral sud de la Turquie a été menée par l'Université technique du Moyen-Orient, Institut des sciences marines (Chercheur responsable: I. SALIHOGLU) aux cinq emplacements suivants (fig. 8):

Port d'Iskenderun:

Il est situé dans une baie semi-fermée qui reçoit des rejets industriels (Usines agrochimiques, pétrochimiques, textiels, alimentaires, sidérurgiques). Au voisinage du port sont aménagés plusieurs petits chantiers navals spécialisés dans l'entretien des navires de toute la région, la période de grande activité allant d'avril à la mi-août. Le port proprement dit reçoit quelques rejets domestiques et industriels, et ce sont généralement des navires de commerce qui viennent y mouiller.

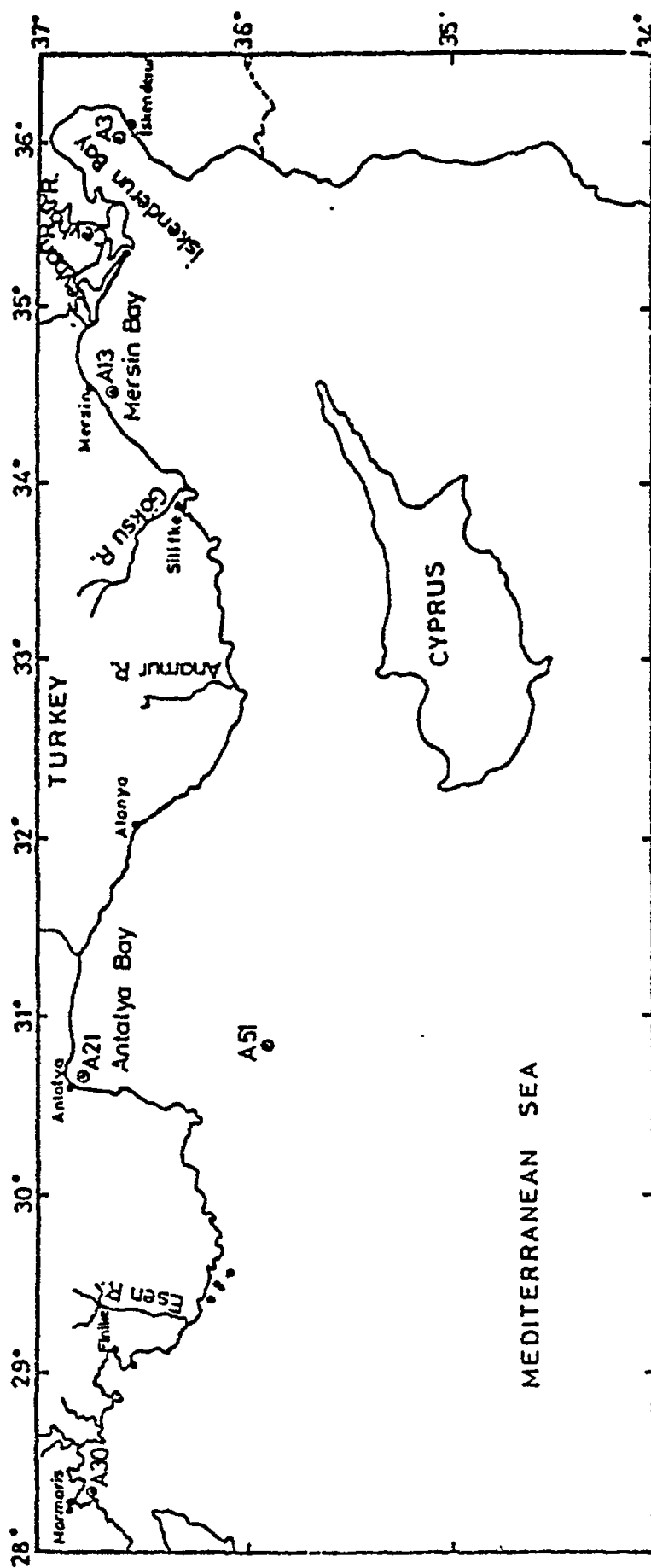


Fig. 8 Sites d'échantillonnage le long du littoral sud de la Turquie

Port de Mersin:

Il est situé dans une baie présentant de bons échanges d'eau. La baie reçoit des rejets domestiques et industriels; des bassins de radoub constituent également une source éventuelle de TBT. Le port est animé et utilisé par des navires de commerce, y compris des pétroliers, des bateaux de pêche et des bateaux de plaisance.

Marina d'Antalya:

Cette petite marina abrite habituellement des bateaux de plaisance et des embarcations de pêche (à l'exclusion de chalutiers).

Marina de Marmaris:

Cette marina est aménagée dans un estuaire confiné et accueille presque exclusivement des bateaux de plaisance. L'entretien des bateaux est effectué au sein de la marina.

Eaux de large: échantillon prélevé sous la surface.

A chacun des sites précités, une seule station a été échantillonnée en mai et juillet, hormis le port de Mersin qui n'a été échantillonné qu'en mai 1988. Les échantillons ont été soumis à l'analyse des TBT, DBT et MBT. Des données étaient en outre recueillies sur les paramètres suivants: température, salinité, chlorophylle a, matières solides totales en suspension et matière humide.

2.4 Zone littorale d'Alexandrie

Dans la zone littorale d'Alexandrie, l'étude des sédiments a été menée par l'Université d'Alexandrie, Département d'océanographie (Chercheur responsable: O. ABOUL DAHAB).

La zone d'échantillonnage couvrait plus de 45 km le long de la côte, depuis Agamy (à l'ouest d'Alexandrie) jusqu'à la baie d'Abu Kir (à l'est), et en direction du large jusqu'à une profondeur de 35 m. La zone littorale comprend le plus grand port commercial de l'Egypte (Port Ouest), un petit port de pêche (Port Est) et deux baies importantes sur le plan écologique: la baie de Mex à l'ouest et la baie d'Abu Kir (autre port de pêche) à l'est; l'une comme l'autre servent de zones de pêche. Trente-cinq stations d'échantillonnage ont été retenues de manière à jalonner uniformément la zone étudiée (fig. 9).

Les sédiments de surface ont été échantillonnés en 1986 et soumis à l'analyse de la teneur inorganique, en méthylétains et en butylétains. On a en outre recueilli des données sur la granulométrie et le carbone organique.

3. METHODOLOGIE

3.1 Techniques d'échantillonnage

3.1.1 Eau de mer

Les récipients d'échantillonnage et de stockage (flacons en verre ou en téflon) étaient préalablement nettoyés par trempage dans une solution d'acide chlorhydrique dilué (à 10%), suivi de rinçage à l'eau distillée. Les flacons

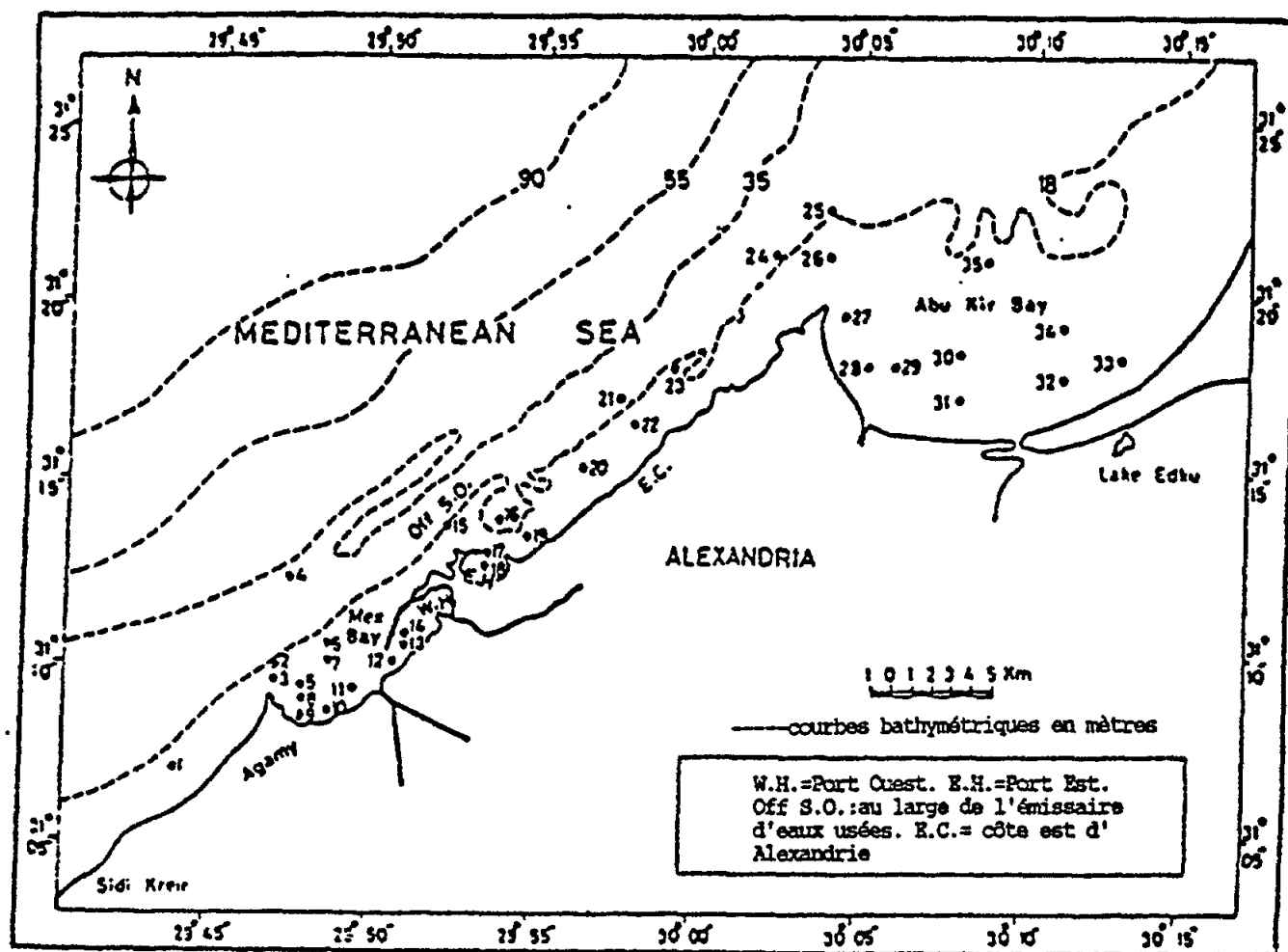


Fig. 9 Zone étudiée et stations d'échantillonnage (d'après O. Aboul Dahab, sous presse).

d'échantillonnage/extraction utilisés pour les protocoles cGC-FPD étaient en outre rincés avec un solvant consistant en dichlorométhane à degré élevé de pureté.

Les échantillons d'eau prélevés sous la surface étaient recueillis soit à partir du rivage, soit à partir de bateaux non traités au TBT. Les flacons d'échantillonnage étaient immergés avant débouchage, puis ressortis de l'eau bouchés afin d'éviter une éventuelle contamination par le microfilm de surface.

Les échantillons recueillis pour les analyses AAS étaient alors conservés au moyen d'acide acétique glacial (>1% concentration finale). Les échantillons recueillis pour les analyses cGC-FPD étaient stockés à <4°C, à l'obscurité, et ils étaient analysés dans un délai de deux jours après l'échantillonnage.

3.1.2 Sédiments

Les échantillons de sédiment superficiel étaient recueillis au moyen d'une benne Van Veen Grab. La couche superficielle (<2 cm de profondeur environ) du sédiment était alors prélevée avec une spatule en téflon. Les échantillons étaient stockés congelés dans des sacs en propylène préalablement

nettoyés à l'acide et rincés à l'eau distillée. Après séchage sur plan de travail propre à flux laminaire, chaque échantillon était broyé et passé sur tamis en acier inox (mailles 63 μm) avant l'analyse des organostanniques.

3.2 Techniques d'analyse

3.2.1 Eau de mer

Les techniques suivantes ont été utilisées pour déterminer les butylétains dans l'eau de mer :

3.2.1.1 Génération d'hydrures - Spectrophotométrie d'absorption atomique (HG-AAS)

Les techniques HG-AAS utilisées pour quantifier les formes structurales de butylétain dans cette étude pilote sont dérivées des méthodes décrites par Braman et Thompkins (1979) et Hodge et al. (1979). La technique comporte la génération d'hydrures à partir d'échantillons d'eau de mer acidifiés en utilisant du borohydrure de sodium. Les hydrures de butylétain sont alors purgés et piégés dans un serpentin réfrigéré à l'azote liquide. Quand le serpentin est chauffé, les formes structurales sont libérées du piège en fonction de leur volatilité, puis elles sont quantifiées par spectrophotométrie d'absorption atomique. Cette technique a été utilisée pour quantifier les butylétains dans des échantillons recueillis le long du littoral sud de la Turquie et du littoral méditerranéen de la France, avec recours dans ce dernier cas au protocole d'analyse automatisée décrit par Michel (1987). Chaque concentration signalée pour le littoral méditerranéen français a été déterminée à partir de 5 analyses répliques.

Les limites de détection pour les techniques HG-AAS sont approximativement de 1 ng l^{-1} pour le DBT et le MBT et de 2 ng l^{-1} pour le TBT en recourant à la technique automatisée (10 ng l^{-1} pour le TBT en recourant à la technique manuelle).

3.2.1.2 Chromatographie en phase gazeuse sur colonnes capillaires- Détection photométrique de flamme (cGC-FPD)

Les échantillons provenant du littoral nord de la mer Tyrrhénienne ont été analysés par la méthode cGC-FPD en appliquant la procédure d'hydrurisation et extraction simultanées introduite par Matthias et al. (1986) avec des modifications mineures selon Waldock et al. (1987). Des ampoules à decanter en verre (1,5 l) munies de robinets d'arrêt en téflon et de bouchons en verre étaient utilisées pour, dans le même temps, hydruriser (au moyen d'une pastille d'environ 300 mg de borohydrure de sodium) et extraire (dans 25 ml de dichlorométhane) les butylétains. Le dispositif contenant l'échantillon et les réactifs additionnés était agité manuellement pendant 15 minutes pour faciliter l'obtention des dérivés et leur extraction. Après la séparation des phases (d'une durée de 20 mn), la couche de dichlorométhane était recueillie. La procédure était alors répétée en utilisant 15 ml supplémentaires de dichlorométhane. Toute eau présente dans la phase de dichlorométhane récupérée était éliminée par centrifugation. Puis le solvant était concentré au moyen d'un micro-Kuderna-Danish, suivi du passage d'un courant léger d'azote à la surface afin d'obtenir un volume final d'échantillon de 100 à 200 μl . Les diverses formes de butylétain étaient alors séparées par chromatographie gazeuse sur colonnes capillaires, puis quantifiées au moyen d'un détecteur photométrique de flamme. Le système était étalonné en analysant des

échantillons répliques d'eau distillée injectés par des quantités connues de butylétains et en analysant des échantillons environnementaux après ajouts d'étalons. Les limites de détection de la technique sont approximativement de 20 ng l^{-1} pour les tri-et dibutylétains, et de 100 ng l^{-1} pour les monobutylétains.

3.2.2 Sédiments

L'extraction des sédiments était réalisée en agitant (15h) du sédiment (1g), une solution de chlorure de calcium (concentration finale: 2,5 M) et de HCl (concentration finale: 2,5 M; volume total: 10 ml) dans un tube à centrifuger scellé. Après centrifugation (1.500 tr.min), le surnageant était filtré (filtre Nucleopore R polycarbonate, 0,4 μm). Le filtrat était dilué à 10,0 ml avec de l'eau bidistillée et des aliquotes (0,5 ml) en étaient analysées par génération d'hydrures - AAS, comme il est exposé à la section 3.2.1.1. On procédait dans le même temps à la mesure appropriée des blancs des réactifs et des sédiments. Les limites de détection pour les divers alkylétains étaient d'environ 1 ng Sn g^{-1} de sédiment sec, et de 2 ng g^{-1} (sous forme de Sn) de sédiment sec pour l'étain inorganique. Les expériences de récupération (8 essais répliques) ont mis en évidence une récupération atteignant 105% des formes structurales d'alkylétains injectées. Le triéthylétain était utilisé comme étalon interne.

3.3 Inter-étalonnage des techniques

Les différentes techniques utilisées pour quantifier les divers butylétains étaient inter-étalonnées grâce à l'analyse d'échantillons volumineux préparés au cours de l'atelier AIEA/FAO/PNUÉ sur la méthodologie et l'inter-étalonnage des composés organostanniques dans le milieu marin de la Méditerranée (Monaco, 18-20 avril 1988). Un choix d'échantillons suspectés de renfermer une contamination négligeable, le même échantillon injecté avec une quantité connue de tributylétain et enfin un échantillon pollué provenant d'une marina ont été distribués aux fins d'analyse. Les résultats ont montré que tous les laboratoires participants à l'étude pilote sont en mesure de différencier de manière satisfaisante les zones "polluées" des régions non contaminées, et un accord valable a été conclu pour les analyses de l'échantillon injecté par une quantité connue d'étalon.

4. RESULTATS ET DISCUSSION

Les données obtenues grâce à cette étude pilote représentent les premières informations concernant les niveaux de butylétains dans l'eau de mer et les sédiments de diverses zones de la Méditerranée.

L'étude porte sur 17 zones dont 133 échantillons d'eau de mer ainsi que sur une zone dont 35 échantillons de sédiment ont été analysée. Les autres paramètres mentionnés à la section 2 ne seront pas examinés dans le présent rapport.

4.1 Echantillons d'eau de mer

Les échantillons d'eau de mer étaient prélevés en des sites sélectionnés en fonction des apports potentiels de TBT (et des composés pertinents) ainsi qu'en fonction de diverses conditions environnementales.

Étaient aussi englobées dans l'étude deux zones de conchyliculture où sont cultivées et stockées des huîtres creuses et des moules; ces zones sont situées à proximité de marinas, dans des sites confinés.

Les résultats de cette étude pilote peuvent être considérés, en première approximation, comme représentatifs des divers sites contaminés que l'on rencontre dans la région méditerranéenne. Les sites à contamination TBT typique peuvent se classer comme suit:

- sites recevant des rejets industriels, notamment en rapport avec l'emploi du TBT comme agent antisalissures dans les canalisations de refroidissement;
- ports comportant un trafic maritime commercial et incluant des marinas, donnant souvent lieu à des opérations d'entretien des navires, et qui reçoivent des quantités importantes d'effluents industrielles et autres;
- marinas accueillant des bateaux de plaisance;
- aires de mariculture.

Comme il ressort du tableau I, des niveaux extrêmement élevés et relativement constants de TBT ont été décelés dans des échantillons d'eau prélevés à l'émissaire de la centrale thermique de Livourne, retenu comme exemple d'une charge de TBT imputable au traitement antisalissures de canalisations de refroidissement. Dans ces mêmes échantillons, le DBT et le MBT apparaissent comme des composés d'importance mineure. Dans les Fossi Medicei, la pollution due au TBT, essentiellement engendrée par l'émissaire de la centrale, est 4 à 10 fois moindre, en raison de la dilution et, dans une moindre mesure, des processus de dégradation, comme paraît l'indiquer une valeur relativement élevée de la teneur en DBT. D'après ces résultats, il apparaît que la contamination par le TBT des eaux du port de Livourne, qui reçoivent celles des Fossi Medicei, est fortement conditionnée par la contribution (environ 7 kg j⁻¹) de l'émissaire de la centrale.

En ce qui concerne les ports, ceux de Livourne et de Mersin (936 ng l⁻¹) représentent les sites les plus contaminés; les autres varient de 83 ng l⁻¹ (Iskenderun) à 210 ng l⁻¹ de TBT (Marseille). A Iskenderun, la concentration élevée de MBT (2774 ng l⁻¹) pourrait s'expliquer par le processus de dégradation. Des recherches plus approfondies sont en cours.

En ce qui concerne les marinas, le niveau le plus élevé de TBT a été relevé à Cecina (3930 ng l⁻¹), mais la plupart des valeurs varient entre 100 et 1000 ng l⁻¹ de TBT. Dans certaines marinas ne pouvant accueillir qu'un nombre restreint de bateaux ou bien qui présentent des échanges d'eau satisfaisants, le niveau peut être inférieur à 100 ng l⁻¹. Le niveau de DBT était généralement inférieur à 200 ng l⁻¹, à l'exception de Cecina. Les concentrations de TBT et DBT particulièrement élevées enregistrées dans la marina de Foce Cecina sont probablement en rapport avec l'extrême concentration des bateaux, la faible profondeur (1-2m) et les échanges d'eau limités.

Les aires de mariculture échantillonnées sur le littoral français ont présenté une contamination moindre par le TBT, soit des concentrations s'échelonnant de <2 à 17 ng l⁻¹. Relativement aux effets du TBT sur le développement larvaire des mollusques, la concentration maximale avoisinait le niveau NOEL (aucun effet observé) de 20 ng l⁻¹.

Tableau I

Gamme de variation⁽¹⁾ des butylétains (ng l⁻¹) dans les échantillons d'eau de mer provenant des zones de l'étude.

SITE	TBT	DBT	MBT
<u>REJETS INDUSTRIELS</u>			
<u>LIVOURNE (I)</u>			
Emissaire de la centrale Fossi Medicei	11930;12150	70;95	<100
Stations 2 à 6	1125-3180	65-385	<100
<u>PORTS</u>			
<u>MARSEILLE (F)</u>			
Stations 1 à 10	41-201	38-141	20-98
<u>LIVOURNE (I)</u>			
Stations 7 à 17	<20-810	<20-340	<100
<u>PIOMBINO (I)</u>			
Stations 1 à 17	<20	<20	<100
<u>ISKENDERUN (T)</u>			
Station A.3	<10;83	56;484	8;2774
<u>MERSIN (T)</u>			
Station A.13	936	266	30
<u>MARINAS</u>			
<u>GRUISSAN (F)</u>			
Stations 3 et 4	16;102	17;26	4;9
<u>THAU (F)</u>			
Stations 4 et 6	54;59	23;25	8;38
<u>CAP D'AGDE (F)</u>			
Stations 1 à 8	34;536	16-36	16-56
<u>BANDOL (F)</u>			
Stations 1 à 5	10-390	<1-161	<1-83
<u>MARSEILLE (F)</u>			
Vieux Port (11;12)	410;736	119;190	78;98
<u>CECINA (I)</u>			
Stations 1 à 10	440-3930	90-750	<100
<u>SAN VINCENZO (I)</u>			
Stations 1 à 10	260-570	45-170	<100
<u>PUNTA ALA (I)</u>			
Stations 1 à 10	505-960	100-190	<100
<u>MARMARIS (T)</u>			
Station A.30	11-353	121-742	<0.5
<u>ANTALYA (T)</u>			
Station A.21	154;184	121;677	<0.5
<u>MARICULTURE</u>			
<u>GRUISSAN (F)</u>			
Stations 1 et 2	13;17	16;16	10;10.5
<u>THAU (F)</u>			
Stations 1 à 10 excepté 4 et 6	<2-16	<1-38	<1-26

(1) Un chiffre unique représente le résultat d'un échantillon unique. Deux chiffres séparés par un point-virgule représentent les résultats de deux échantillons. Deux chiffres séparés par un tiret représentent la gamme des résultats de plus de deux échantillons prélevés à une ou plusieurs stations.

Quelques échantillons d'eau ont été également recueillis à distance de zones soumises à un impact direct: à environ 1 km du port de Livourne et aussi au large de la côte turque. Dans l'un et l'autre échantillon, les concentrations se situaient en deçà des limites de détection des techniques d'analyse adoptées (10 ng l^{-1}). Bien que l'on sache que des concentrations comprises entre 1 et 10 ng l^{-1} sont nocives pour des organismes marins extrêmement sensibles, il s'avère que les zones soumises à un impact environnemental important doivent se limiter aux eaux voisines de la côte.

Les données figurant sur le tableau I indiquent que, pour chaque type de zone échantillonnée, les concentrations de butylétains varient dans une gamme étendue; des exemples sont fournis sur les figures 10 et 11 pour les concentrations de butylétains dans des ports et des marinas. Ces variations peuvent être dues en partie à l'emplacement de sites d'échantillonnage particuliers, à la concentration de bateaux au mouillage ainsi qu'au cycle de renouvellement de l'eau. Il serait donc inopportun d'agréger les données et de communiquer des valeurs moyennes pour chaque type de zone.

Cependant, les concentrations de butylétains relevées sont comparables à celles enregistrées en des situations analogues hors Méditerranée, et il n'apparaît donc pas que les zones couvertes par la présente étude pilote présentent un problème spécifiquement différent de celui rencontré ailleurs.

4.2 Echantillons de sédiment

Les concentrations dans l'espace des formes structurales d'étain sont indiquées sur le tableau II.

Tous les échantillons contenaient des concentrations de Sn inorganique variant de 310 à 5200 ng g^{-1} . Sur un total de 35 échantillons, le monométhylétain a été décelé dans 31 d'entre eux, et ses concentrations s'échelonnaient d'une valeur indécélable jusqu'à 1200 ng g^{-1} ; le diméthylétain dans 29 échantillons, et ses concentrations s'échelonnaient d'une valeur indécélable jusqu'à 135 ng g^{-1} ; le triméthylétain dans 6 échantillons, et ses concentrations s'échelonnaient d'une valeur indécélable jusqu'à 80 ng g^{-1} . Le monobutylétain a été décelé dans tous les échantillons, et ses concentrations s'échelonnaient d'une valeur indécélable jusqu'à 450 ng g^{-1} . Le dibutylétain était absent de 6 échantillons, et ses concentrations variaient d'une valeur indécélable jusqu'à 425 ng g^{-1} . Tous les échantillons contenaient du tributylétain avec des concentrations variant de 30 à 1375 ng g^{-1} .

Les plus forts niveaux, pour toutes les formes structurales de Sn et pour tous les échantillons de sédiment provenant de la zone étudiée, ont été relevés dans le Port Ouest, le plus grand port commercial d'Egypte, suivi du Port Est, qui est un petit port de pêche; les plus faibles niveaux ont été relevés à la station de référence, suivie des stations voisines "Agamy". La tendance révèle une augmentation progressive des concentrations des formes structurales de Sn dans les sédiments, depuis la côte est d'Alexandrie, jusqu'au large de la côte comprise entre le Port Est et la baie de Mex. Les sédiments de la baie d'Abu Kir présentent des concentrations des formes structurales d'étain plutôt plus élevées que ceux de la baie de Mex.

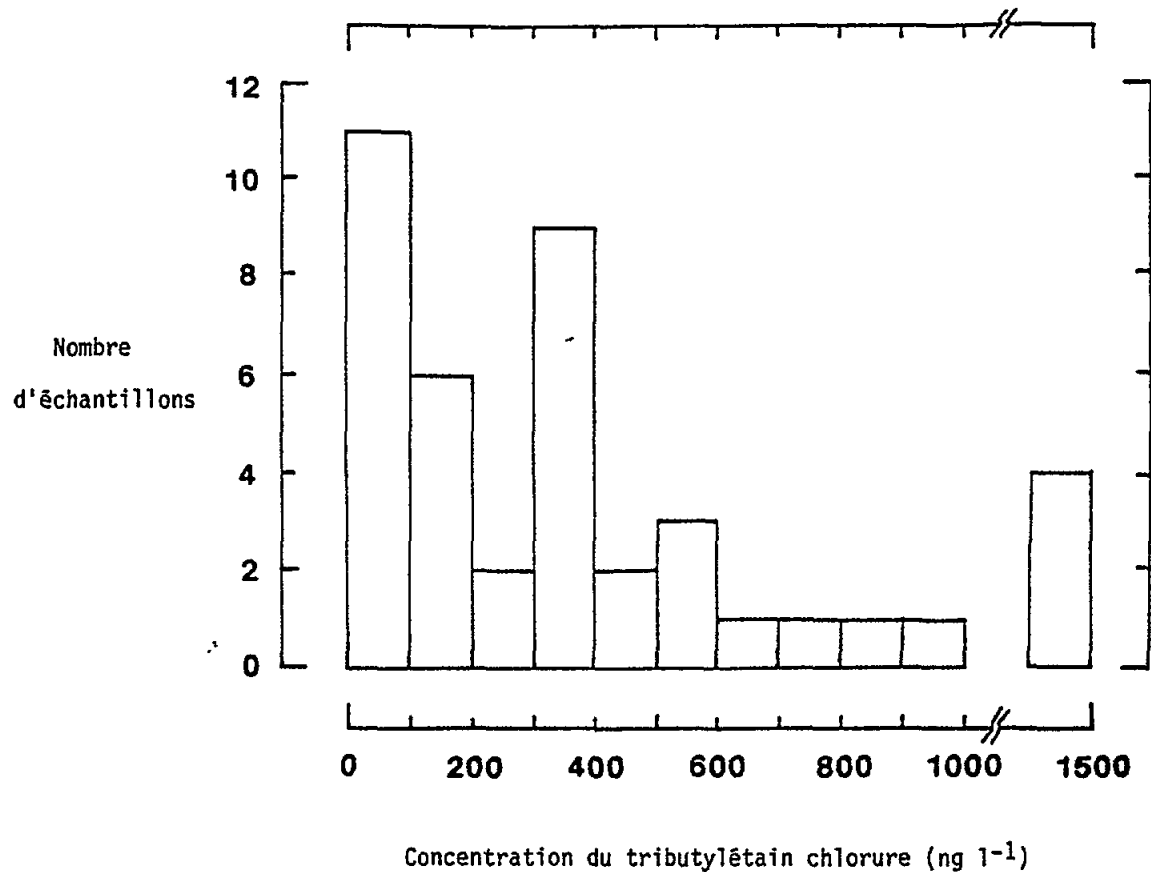


Fig. 10 Histogramme de fréquence des concentrations de TBT dans des échantillons d'eau prélevés dans des marinas

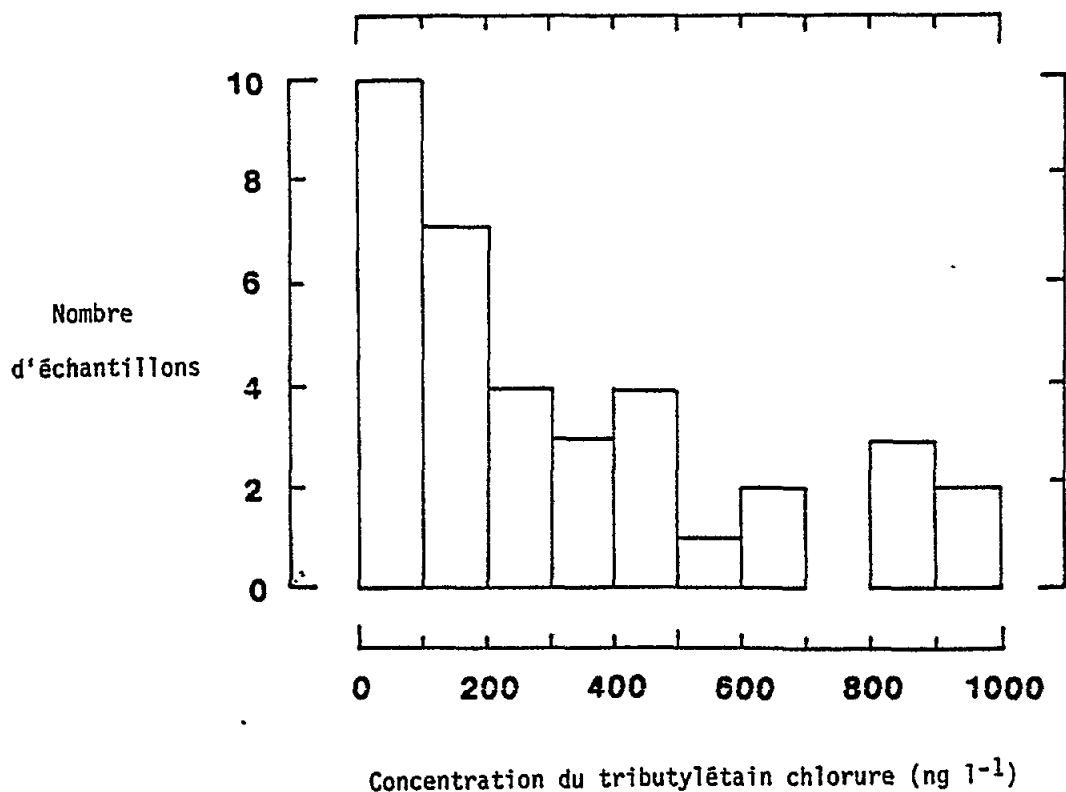


Fig. 11 Histogramme de fréquence des concentrations de TBT dans des échantillons d'eau prélevés dans des ports

Tableau II

Concentrations spatiales des formes structurales de l'étain
relevées dans les sédiments de la zone littorale
d'Alexandrie (ng (en tant que Sn) g⁻¹)
(d'après O. Aboul Dahab, sous presse).

Station No.	I St. de réf.	II Agamy	III Baie de Mex	IV Port Ouest	V		VI au large de l' émiss- saire est	VII Port Est	VIII Côte est	IX Abu Kir
					au large des rejets d'eaux usées	large des rejets d'eaux usées				
4	1-3	5-11	12-14	15	16	17-18	19-26	27-35		
Nombre d'échantillons	3	7	3	1	1	2	8	9		
Sn inorganique	488	2147	4720	2430	1080	3645	1075	2252		
MMT	20	69	1000	85	0	500	41	127		
DMT	15	35	77	70	45	23	23	43		
TMT	0	0	60	0	0	23	0	3		
MT total	15	104	1136	155	45	545	64	173		
% MMT/MT total	0	68	88	0	0	91	68	70		
% DMT/MT total	100	32	7	45	100	4	32	30		
% TMT/MT total	0	0	5	0	0	4	0	0		
MBT	0	41	330	45	55	138	60	83		
DBT	10	17	305	65	60	120	63	67		
TBT	35	40	975	185	160	260	63	252		
BT total	45	97	1610	295	275	518	186	401		
% MBT/BT total	0	38	22	15	20	27	32	20		
% DBT/BT total	22	15	19	22	22	23	34	15		
% TBT/BT total	78	47	59	63	58	50	34	65		

On a relevé des variations importantes des niveaux de tributylétain entre les stations. Les concentrations de tributylétain dans les sédiments du Port Ouest étaient 28 fois plus élevées que celles de la station de référence (975 ng g^{-1} contre 35), 7 fois plus élevées dans le Port Est (260 ng g^{-1} contre 35) et environ 7 fois plus élevées dans la baie d'Abu Kir (252 ng g^{-1} contre 35), ce qui indiquerait que l'émission de tributylétain dans la zone littorale d'Alexandrie est principalement attribuable au Port Ouest, suivi dans une mesure restreinte par les deux ports de pêche, à savoir le Port Est et la baie d'Abu Kir.

Ces résultats concordent avec l'emploi du TBT comme agent antisalissures pour les navires. Le tributylétain représentait le plus fort pourcentage, soit plus de 55% du butylétain total dans les sédiments des 28 stations situées en dehors des deux ports principaux. Les proportions globales relatives de mono- et de dibutylétain par rapport au butylétain total s'établissaient à 24 et 21% respectivement. Ces chiffres paraissent indiquer que le tributylétain est la forme anthropogène et que le monobutylétain tout comme le dibutylétain en sont des dérivés. La plupart des échantillons de sédiment contenaient du monométhylétain (31 sur 35) et du diméthylétain (29 sur 35), alors que le triméthylétain était absent de la majorité des échantillons (décelé dans 6 des 35). Il était décelé à l'état de traces aux sites où l'on constatait des concentrations relativement anormales d'étain (Port Ouest, Port Est et baie d'Abu Kir).

Enfin, on a relevé une différence marquée de la contamination des sédiments entre le port (ouest) et la zone de pêche (Abu Kir); les valeurs enregistraient les variations suivantes (ngSn g^{-1}):

	PORT	ZONE DE PECHE
MMT	700 - 1200	45 - 600
DMT	35 - 85	<1 - 135
TMT	30 - 70	<1 - 25
MBT	140 - 400	45 - 150
DBT	120 - 425	<1 - 150
TBT	275 - 1375	<1 - 150

5. CONCLUSIONS

Les mesures de réglementation recommandées dans le rapport UNEP(OCA)/MED WG.1/7 reposaient en partie sur l'hypothèse que l'emploi d'agents antisalissures organostanniques en Méditerranée occasionnerait le même type de problèmes environnementaux que ceux rencontrés dans d'autres régions du monde. L'étude pilote a démontré de manière concluante qu'il existe des niveaux élevés de tributylétain à proximité des ports et des marinas abritant de fortes concentrations de navires et de bateaux de plaisance. L'intervalle de variation des concentrations décelées est comparable celui relevé hors Méditerranée dans des conditions analogues.

Outre la source notoire de tributylétain que constituent les peintures antisalissures, l'emploi de ce produit dans les systèmes industriels de refroidissement par eau s'est avéré entraîner des concentrations très élevées au voisinage des rejets.

De plus, cette étude a montré que les rapports entre le tributylétain et les produits de dégradation di- et monométhylétains relevés en Méditerranée ne sont pas différents des rapports enregistrés ailleurs. Il n'apparaît donc pas que la dégradation du tributylétain se produise à un rythme significativement différent en Méditerranée.

Par conséquent, les effets occasionnés par l'emploi du tributylétain en Méditerranée sont vraisemblablement analogues à ceux observés ailleurs. Des recherches menées récemment en laboratoire et in situ sont venues confirmer une nouvelle fois que le tributylétain est nocif pour des organismes marins à des concentrations extrêmement faibles. S'il y a divergence de vues à propos des concentrations susceptibles d'être tenues pour "inoffensives", on s'accorde en revanche généralement pour admettre que des concentrations aussi faibles que 20 ng l^{-1} sont nocives pour un certain nombre d'organismes marins sensibles, et que plusieurs d'entre eux peuvent même être affectés par des concentrations bien plus faibles, de l'ordre de 1 ng l^{-1} . Il est donc évident que les résultats de cette étude pilote ont corroboré la nécessité de mesures de réglementation soulignée dans le document UNEP(OCA)/MED WG.1/7 "Evaluation des composés organostanniques en tant que polluants du milieu marin et mesures proposées pour la Méditerranée".

Contrairement à la masse imposante de données concernant les effets nocifs du tributylétain en phase aqueuse, nos connaissances sont bien plus restreintes à propos des sédiments contaminés. Les réservoirs constitués par ces sédiments pourraient former une source permanente de pollution, même après que l'emploi du tributylétain ait été réglementé, du fait notamment que les rythmes de dégradation dans les sédiments sont peut-être très lents. En outre, dans les zones voisines de chantiers navals, il se peut que le tributylétain soit fixé sur des fragments de peinture persistants. Il est nécessaire de poursuivre les recherches pour mieux cerner l'ampleur de ce problème potentiel, y compris des études portant sur les mécanismes d'absorption et de désorption, d'alkylation et de désalkylation, ainsi que sur la biodisponibilité du tributylétain pour les organismes résidant dans les sédiments, de manière à ce que des modèles prévisionnels appropriés puissent être construits.

Les techniques d'analyse utilisées dans cette étude pilote étaient plus que suffisantes pour identifier les zones de forte, moyenne et faible contamination par le tributylétain. Toutefois, à mesure que les concentrations dans l'environnement vont diminuer par suite du contrôle des produits antisalissures et des modifications apportées à la composition de ceux-ci, il sera nécessaire de disposer de méthodes plus précises et exactes pour les sites où les niveaux varieront entre 1 et 50 ng l^{-1} . Cela s'imposera non seulement pour l'analyse tendancielle mais aussi permettre des comparaisons valables entre les données provenant de zones différentes de la Méditerranée. La coopération devrait se poursuivre en vue d'atteindre cet objectif, conjointement aux comparaisons inter-laboratoires réalisées par d'autres organisations internationales.

REFERENCES

- Abel, R., R.A. Hathaway, N.J. King, J.L. Vosser and T.G. Wilkinson (1987), Assessment and regulatory actions for TBT in the UK. In Oceans 87 Proceedings, Vol. 4, International Organotin Symposium, IEEE, New York, pp. 1314-1319.
- Aboul Dahab, O. (1988), Speciation of tin compounds in sediments of the Alexandria coastal belt. Water, Air & Soil Pollution 40:433-441.
- Alabaster, J.S. (1969), Survival of fish in 164 herbicides, insecticides, fungicides, wetting agents and miscellaneous substances. Int.Pest.Control 11:29-35.
- Aldridge, W.N. and J.E. Cremer (1957), Organotin dithizone complexes. The colorimetric determination of diethyltin and triethyltin compounds. Analyst, 82:37-43.
- Alzieu, C. (1986), TBT detrimental effects on oyster culture in France - Evolution since antifouling paint regulation. In Oceans 86 Proceedings, Vol. 4, Organotin Symposium, IEEE, New York, pp. 1130-1134.
- Alzieu, C., M. Heral, Y. Thibaud, M.J. Dardignac and M. Feuillet (1982), Influence des peintures antisalissures à base d'organostanniques sur la calcification de la coquille de l'huitre Crassostrea gigas. Rev.Trav.Inst.Pêches Marit., Nantes, 45:100-116.
- Alzieu, Cl., and J.E. Portmann (1984), The effect of tributyltin on the culture of C. gigas and other species. In Proceedings of the 50th annual shellfish conference, (London, 15-16 May 1984), The Shellfish Association of Great Britain. pp. 87-104.
- Alzieu, Cl., J. Sanjuan, J.P. Deltreil and M. Borel (1986), Tin contamination in Arcachon bay: Effects on oyster shell anomalies. Mar.Pollut.Bull., 17:494-498.
- Alzieu, Cl., Y. Thibaud, M. Heral and B. Boutier (1980), Evaluation des risques des à l'emploi des peintures antisalissures dans les zones conchylicoles. Rev.Trav.Inst.Pêches Marit., Nantes, 44:301-348.
- Amdurer, M., D. Adler and P.H. Santschi (1983), Studies of the chemical forms of trace elements in sea water using radio tracers. In Trace metals in sea water (NATO Conf. Ser. 4:9), C.S. Wong, E. Boyle, K.W. Bruland, J.D. Burton, E.D. Goldberg (eds), Plenum Press, New York, pp. 537-562.
- Aue, W.A. and C.G. Flinn (1977), A photometric tin detector for gas chromatography. J.Chromatogr., 142:145-154.
- Aue, W.A. and C.G. Flinn (1980), Modification of a conventional flame photometric detector for increased tin response. Anal.Chem., 52:1537-1538.
- Bacci, E and C. Gaggi (1989), Organotin compounds in harbour and marina waters from the Northern Tyrrhenian Sea. Mar.Pollut.Bull., 20:290-292.

- Bacci, E., F. Baldi, R. Bargagli and C. Gaggi (1986), Recovery trends in a mercury-polluted marine area. In Papers presented at the FAO/UNEP/WHO/IOC/IAEA meeting on the biogeochemical cycle of mercury in the Mediterranean. (Siena, Italy, 27-31 August 1984). FAO Fish.Rep. No 325 Suppl., pp. 20-28.
- Beaumont, A.R. and M.D. Newman (1986), Low levels of tributyltin reduce growth of marine microalgae. Mar.Pollut.Bull., 17:457-461.
- Blair, W.R., K.L. Jewett, G.J. Olson and F.E. Brinckman (1987), Design and progress of a comprehensive international laboratory speciation intercalibration study of multispecies butyltin reference material: significance for new analytical methods and biofilm testing. Oceans 87 Proceedings, Vol. 4, International Organotin Symposium, IEEE, New York, p. 1339 only.
- Blunden, S.J. and A.H. Chapman (1978), Fluorimetric determination of triphenyltin compounds in water. Analyst, 103:1266-1269.
- Blunden, S.J. and A.H. Chapman (1982), The Environmental degradation of organotin compounds - A review. Environ.Technol.Letters, 3:267-272.
- Blunden, S.J. L.A. Hobbs and P.J. Smith (1984), The environmental chemistry of organotin compounds. In Environmental chemistry, H.J.M. Bowen (ed.), The Royal Society of Chemistry, London. pp. 49-77.
- Bock, R (1981), Triphenyltin compounds and their degradation products. Res.Rev., 79:1-262.
- Braman, R.S. and M.A. Tompkins (1979), Separation and determination of nanogram amounts of inorganic tin and methyltin compounds in the environment. Anal.Chem., 51:12-19.
- Bruland, K.W. (1983), Trace elements in sea water. In Chemical oceanography, J.P. Riley, R. Chester (eds). Academic Press, London, 2nd ed., Vol. 8, pp. 157-221.
- Bushong, S.J., W.S. Hall, W.E. Johnson and L.W. Hall, Jr (1987), Toxicity of tributyltin to selected Chesapeake bay biota. In Oceans 87, Proceedings, Vol. 4, International Organotin Symposium, IEEE, New York, pp. 1499-1503.
- Bryan, G.W., P.E. Gibbs, L.G. Hummerstone and G.R. Burt (1986), The decline of the gastropod Nucella lapillus around south-west England: evidence for the effect of tributyltin from antifouling paints. J.Mar.Biol.Assoc.U.K., 66:611-640.
- Burns, D.T., F. Glockling and M. Harriott (1981), Investigation of the determination of tin tetraalkyls and alkyltin chlorides by atomic absorption spectrometry after separation by gas-liquid or high-performance liquid-liquid chromatography. Analyst, 106:921-930.
- Byrd, J.T. and M.O. Andreae (1982), Tin and methyltin species in seawater: concentrations and fluxes. Science, 218:565-569.
- Calamari, D. and E. Bacci (1987), Environmental distribution and fate of pesticides. A predictive approach. In Toxicology of pesticides: Experimental, clinical and regulatory aspects. L.G. Costa, C.L. Galli, S.D. Murphy (eds), NATO ASI Series, Vol. H13, Springer-Verlag, Berlin, pp. 171-184.

- Cardwell, R.D. and A.W. Sheldon (1986), A risk assessment concerning the fate and effects of tributyltins in the aquatic environment. In Oceans '86 proceedings, vol. 4, Organotin symposium pp.1117-1119. IEEE. New York.
- Champ, M.A. and W.L. Pugh (1987), Tributyltin antifouling paints: Introduction and overview for the Ocean's '87 International Organotin Symposium. In Oceans 87 Proceedings, Vol. 4, International Organotin Symposium, IEEE, New York, pp. 1296-1308.
- Chang, L.W., T.M. Tiemeyer, G.R. Wenger and D.E. McMillan (1983), Neuropathology of trimethyltin intoxication. III Changes in the brain stem neurons. Environ.Res., 30:399-411.
- Chau, Y.K., P.T.S. Wong and G.A. Bengert (1982), Determination of methyltin(IV) and tin(IV) species in water by gas chromatography/atomic absorption spectrophotometry. Anal.Chem., 54:246-249.
- Cleary, J.J. and A.R.D. Stebbing (1985), Organotin and total tin in coastal waters of southwest England. Mar.Pollut.Bull., 16:350-355.
- Cleary, J.J. and A.R.D. Stebbing (1987a), Organotin in the surface microlayers and subsurface waters of southwest England. Mar.Pollut.Bull., 18:238-246.
- Cleary, J.J. and A.R.D. Stebbing (1987b), Organotins in the water column - Enhancement in the surface microlayer. In Oceans 87 Proceedings, Vol. 4, International Organotin Symposium, IEEE, New York, pp. 1405-1410.
- Cooney, J.J., L.E. Hallas and J.C. Means (1981), Tin and microbes in the Chesapeake bay, U.S.A. In Proc. 3rd Int. Conf. Heavy metals in the environment, Amsterdam, The Netherlands, September 14-18 1981. CEP Consultants Ltd., Edinburgh, pp. 243-245.
- Crompton, T.R. (1974), The analysis of organic materials. 4. Chemical analysis of organometallic compounds. Vol. 3. Ch. 9. Academic Press, New York.
- Davidson, B.M., A.O. Valkier and P.F. Seligman (1986), Acute and chronic effects of tributyltin on the mysid Acanthomysis sculpta. In Oceans 86 Proceedings, Vol. 4, Organotin Symposium, IEEE, New York, pp. 1219-1225.
- Davies, I.M., S.K. Bailey and D.C. Moore (1987), Tributyltin in Scottish sea lochs, as indicated by degree of imposex in the dogwhelk, Nucella lapillus (L.). Mar.Pollut.Bull., 18:400-404.
- Davies, I.M. and J.C. Mckie (1987), Accumulation of total tin and tributyltin in muscle tissue of farmed Atlantic salmon. Mar.Pollut.Bull., 18:405-407.
- Dixon, D.R. and H. Prosser (1986), An investigation on the genotoxic effects of an organotin antifouling compounds (bis(tributyltin) oxide) on the chromosomes of the edible mussel, Mytilus edulis. Aquat.Toxicol., 8:185-195.
- Donard, O.F.X., S. Rapsomanikis and J.H. Weber (1986), Speciation of inorganic tin and alkyltin compounds by atomic absorption spectrometry using electrothermal quartz furnace after hydride generation. Anal.Chem., 54:772-777.

- Eng, G., O. Bathersfield and L. May (1986), Mössbauer studies of the speciation of tributyltin compounds in seawater and sediment samples. Water Air Soil Pollut., 27:191-197.
- Evans, C.J. (1974), Developments in the organotin industry. 2. Di-organotin compounds. Tin and its uses, 101:12-15.
- Evans, C.J. and P.J. Smith (1975), Organotin-based antifouling systems. J.Oil Col.Chem.Assoc., 58:160-168.
- Fanchiang, Y.T. and J.M. Wood (1981), Alkylation of tin by alkylcobalamins. Kinetics and mechanism. J.Am.Chem.Soc., 103:5100-5103.
- FAO/PNUE/AIEA/OMS (1987), Report of the FAO/UNEP/IAEA/WHO ad-hoc meeting on organotin compounds. Athens, 5-7 October 1987; FAO/OT/4, 14 p. (mimeo).
- FAO/PNUE/AIEA/OMS (1988), Rapport de la réunion FAO/PNUE/AIEA/OMS chargée d'examiner l'étude pilote sur les composés organostanniques. Erdemli, Turquie, 7-9 novembre 1988; FIR/MEDPOL/OT/5, 62 p. (mimeo).
- Floch, H. and R. Deschiens (1962), Etude comparée de l'action molluscicide du 5,2'-dichloro-4'-nitro-salicylanilide (Bayer 73) et des sels (acétate et chlorure) de triphényl-étain. Bull.Soc.Pathol.Exot., 55:816-831.
- Floch, H., R. Deschiens and T. Floch (1964), Sur les propriétés molluscicides de l'oxide et de l'acétate de tributyl-étain (prophylaxie des bilharzioses). Bull.Soc.Pathol.Exot., 57:454-465.
- Fortemps, E., G. Amand, A. Bomboir, R. Lauwerys and E.C. Laterre (1978), Trimethyltin poisoning: Report of two cases. Int.Arch.Occup.Environ. Health, 41:1-6.
- Gaines, T.B. and R.D. Kimbrough (1968), Toxicity of fentin hydroxide to rats. Toxicol.Appl.Pharmacol., 12:397.
- Gendron, F. (1985), Recherches sur la toxicité des peintures antisalissures à base d'organostanniques et de l'oxide de tributylétain vis-à-vis de l'huitre Crassostrea gigas. Cited by Alzieu et al., 1986.
- Gibbs, P.E. and G.W. Bryan (1986), Reproductive failure in populations of the dog-whelk, Nucella lapillus, caused by imposex induced by tributyltin from antifouling paints. J.Mar.Biol.Assoc.U.K., 66:767-777.
- Gras, G. and J.A. Rioux (1965), Relation entre la structure chimique et l'activité insecticide des composés organiques de l'étain (essai sur les larves de Culex pipiens pipiens L.). Arch.Inst.Pasteur Tunis, 42:9-22.
- Guardascione, V. and M.M. Di Bosco (1967), Contribution to the study of occupational pathology caused by pesticides - Three cases of triphenyltin acetate fungicide poisoning., Lav.Um., 19:307-313 (Ital).
- Hall, L.W., Jr, M.J. Lenkevich, W.S. Hall, A.E. Pinkney and S.J. Bushong (1987), Evaluation of butyltin compounds in Maryland waters of Chesapeake bay. Mar.Pollut.Bull., 18:78-83.
- Hallas, L.E., J.C. Means and J.J. Cooney (1982), Methylation of tin by estuarine microorganisms. Science, 215:1505-1507.

- Henderson, R.S. (1986), Effects of organotin antifouling paint leachates on Pearl Harbor organisms: a site specific flowthrough bioassay. In Oceans 86 Proceedings, Vol. 4, Organotin Symposium, IEEE, New York, pp. 1226-1233.
- His, E. and R. Robert (1983), Développement des véligères de Crassostrea gigas dans le bassin d'Arcachon. Etudes sur les mortalités larvaires. Rev.Trav.Inst.Pêches Marit., Nantes, 4:63-88.
- Hodge, V.F., S.L. Seidel and E.D. Goldberg (1979), Determination of tin(VI) and organotin compounds in natural waters, coastal sediments and macro algae by atomic absorption spectrometry. Anal.Chem., 51:1256-1259.
- Holysh, M., S. Paterson and D. Mackay (1986), Assessment of the environmental fate of linear alkylbenzenesulphonates. Chemosphere, 15:3-20.
- IRPTC (1978), Mediterranean data profiles: organotins. Data profiles for chemicals for the evaluation of their hazards to the environment of the Mediterranean sea. Annex C, UNEP, Geneva, pp.173-217.
- Iverson, W.P. and F.E. Brinckman (1978), Microbial metabolism of heavy metals. In Water pollution microbiology. Vol. 2. R. Mitchell (ed), J. Wiley & Sons, New York, pp. 201-232.
- Jackson, J.A., W.R. Blair, F.E. Brinckman and W.P. Iverson (1982), Gas-chromatographic speciation of methylstannanes in the Chesapeake bay using purge and trap sampling with a tin-selective detector. Environ.Sci.Technol., 16:110-119.
- Jewett, K.L. and F.E. Brinckman (1981), Speciation of trace di- and triorganotins in water by ion-exchange HPLC-GFAA. J.Chromatogr.Sci., 19:583-593.
- Junk, G.A. and J.J. Richard (1987), Solid phase extraction, GC separation and EC detection of tributyltin chloride. Chemosphere, 16:61-68.
- Karickhoff, S.W., D.S. Brown and T.A. Scott (1979), Sorption of hydrophobic pollutants on natural sediments. Water Res., 13:241-248.
- Klimmer, O.R. (1969), Die anwendung von organozinn-verbindungen in experimentell-toxicologischer. Sicht.Arzneim.Forsch., 19:934-939.
- Krajnc, E.I., P.W. Wester and J.G. Loeber et al. (1984), Toxicity of bis(tri-n-butyltin)oxide in the Rat.Toxicol.Appl.Pharmacol., 75:363-386. Quoted by Schweinfurth and Günzel, 1987.
- Krowke R., U. Bluth and D. Neubert (1986), In vitro studies on the embryotoxic potential of (bis(tributyltin))oxide in a limb bud organ culture system. Arch.Toxicol., 58:125-129.
- Laughlin, R.B., Jr, W. French, R.B. Johannesen, H.E. Guard and F.E. Brinkman (1984), Predicting toxicity using computed molecular topologies: the examples of triorganotin compounds. Chemosphere, 13:575-584.
- Laughlin, R.B., Jr, H.E. Guard and W.M. Coleman, III (1986a), Tributyltin in seawater: Speciation and octanol-water partition coefficient. Environ.Sci.Technol., 20:201-204.

- Laughlin, R.B., Jr, W. French and H.E. Guard (1986b), Accumulation of bis(tributyltin)oxide by the marine mussel Mytilus edulis. Environ.Sci.Technol., 20:884-890.
- Laughlin, R.B., Jr and O. Linden (1985), Fate and effects of organotin compounds. Ambio, 14:88-94.
- Laughlin, R.B., Jr, P. Pendoley and R.G. Gustafson (1987), Sublethal effects of tributyltin on the hard shell clam, Mercenaria mercenaria. In Oceans 87 Proceedings, Vol. 4, International Organotin Symposium, IEEE, New York, pp. 1494-1498.
- Lawler, I.F. and J.C. Aldrich (1987), Sublethal effects of bis (tri-n-butyltin)oxide on Crassostrea gigas Spat. Mar.Pollut.Bull., 18:274-278.
- Lee, R.F., A.O. Valkirs and P.F. Seligman (1987), Fate of tributyltin in estuarine waters. In Oceans 87 Proceedings, Vol. 4, International Organotin Symposium, IEEE, New York, pp. 1411-1415.
- Lindén, E., B.E. Bengtsson, O. Svanberg and G. Sundström (1979), The acute toxicity of 78 chemicals and pesticide formulations against two brackish water organisms, the bleak (Alburnus alburnus) and the harpacticoid Nicotra spinipes. Chemosphere, 8:843-851.
- Luijten, J.G.A. (1972), Applications and biological effects of organotin compounds. In Organotin compounds. Vol. 3, (A.K. Sawyer ed.) Marcel Dekker, New York, pp. 931-974.
- Macchi, G. and M. Pettine (1980), Voltammetric characterization and chemical behavior of inorganic tin in natural waters. Environ.Sci.Technol., 14:815-818.
- Mackay, D. (1979), Finding fugacity feasible. Environ.Sci.Technol., 13:1218-1223.
- Mackay, D. and S. Paterson (1981), Calculating fugacity. Environ.Sci. Technol., 15:1006-1014.
- Maguire, R.J. (1984), Butyltin compounds and inorganic tin in sediments in Ontario. Environ.Sci.Technol., 18:291-294.
- Maguire, R.J. (1986), Review of the occurrence, persistence and degradation of tributyltin in fresh water ecosystems in Canada. In Oceans 86 Proceedings, Vol. 4, Organotin Symposium, IEEE, New York, pp. 1252-1255.
- Maguire, R.J., J.H. Carey and E.J. Hale (1983), Degradation of the tri-n-butyltin species in water. J.Agric.Food Chem., 31:1060-1065.
- Maguire, R.J., Y.K. Chau, G.A. Bengert, E.J. Hale, P.T.S. Wong and O. Kramar (1982), Occurrence of organotin compounds in Ontario lakes and rivers. Environ.Sci.Technol., 16:698-702.
- Maguire, R.J. and R.J. Tkacz (1983), Analysis of butyltin compounds by gas chromatography: comparison of flame photometric and atomic absorption spectrophotometric detectors. J.Chromatogr., 268:99-101.

- Maguire, R.J. and R.J. Tkacz (1985), Degradation of the tri-n-butyltin species in water and sediment from Toronto harbor. J.Agric.Food Chem., 33:947-953.
- Maguire, R.J., R.J. Tkacz, Y.K. Chau, G.A. Bengert and P.T.S. Wong (1986), Occurrence of organotin compounds in water and sediment in Canada. Chemosphere, 15:253-274.
- Matthias, C.L., J.M. Bellama, G.J. Olson and F.E. Brinkman (1986), Comprehensive method for determination of aquatic butyltin and butylmethyltin species at ultratrace levels using simultaneous hydridization/extraction with gas chromatography-flame photometric detection. Environ.Sci.Technol., 20:609-615.
- Matthiessen, P. (1974), Some effects of bis (tri-n-butyltin) oxide on the tropical food fish, Tilapia mossambica Peters. Proc. Int. Controlled Release Pestic. Symp., Akron (Ohio), Sept. 16-18, 1974, pp. 25.1-25.17.
- Michel, P. (1987), Automatization of a hydride generation/AAS system. An improvement for organotin analysis. In Oceans '87 proceedings, vol. 4, International Organotin symposium pp.1340-1343.IEEE. New York.
- M & T Chemical Co. (1976a, 1976b, 1976c, 1976d, 1978), Taken from Rexrode M. (1987).
- NIOSH (1986), Criteria for a recommended standard: Occupational exposure to organotin compounds. Criteria document no. 77-115. National Institute for Occupational Safety and Health. US Dept. of Health, Washington, D.C., 198 p.
- Olson, G.J., F.E. Brinckman and J.A. Jackson (1983), Purge and trap flame photometric gas chromatography technique for the speciation of trace organotin and organosulfur compounds in a human urine standard reference material (SRM). Int.J.Environ.Anal.Chem., 15:249-261.
- Omar, M. and H.J.M. Bowen (1982), Preconcentration of environmental tin and its determination using catechol violet. Analyst, 107:654-658.
- OMS (1976), Data sheets on pesticides No 22. Fentin compounds. VBC/DS/77.22.
- OMS (1980), Tin and organotin compounds. Environmental health criteria No 15, Geneva, 109 p.
- Pelikan, Z. and E. Cerny (1968), Die toxische wirkung von tri-n-butyl-zinn-verbindungen auf weisse Mäuse. Arch.Toxicol., 23:283-292.
- PNUE (1982), Convention for the protection of the Mediterranean sea against pollution and its related protocols. United Nations, New York, 45 p.
- Polster, von M. and K. Halacka (1971), Beitrag zur hygienisch-toxicologischen problematik einiger antimikrobiell gebrauchter organozinnverbindungen. Ernährungsforschung, 16:527-535.
- Rexrode, M. (1987), Ecotoxicity of tributyltin. In Oceans 87 Proceedings, Vol. 4, International Organotin Symposium, IEEE, New York, pp. 1443-1455.
- Ridley, W.P., L.J. Dizikes and J.M. Wood (1977), Biomethylation of toxic elements in the environment. Science, 197:329-332.

- Salihoglu, I., C. Saydam and S. Yemenicioglu (1987), Two toxicants, mercury and tin in the Gulf of Iskenderun. Chemosphere, 16:445-453.
- Schatzberg, P. (1987), Organotin antifouling paints and the U.S. Navy. A historical perspective. In Oceans 87 Proceedings, Vol. 4, International Organotin Symposium, IEEE, New York, pp. 1324-1333.
- Schatzberg, P. and L. Harris (1978), Organotin detoxification. In Report of the organotin workshop. M. Good (ed). University of New Orleans, New Orleans, pp. 95-107.
- Schweinfurth, H.A. (1985), Toxicology of tributyltin compounds. Tin and its uses, 143:9-12.
- Schweinfurth, H.A. and P. Günzel (1987), The tributyltins: mammalian toxicity and risk evaluation for humans. In Oceans 87 Proceedings. Vol. 4, International Organotin Symposium, IEEE, New York, pp. 1421-1431.
- Seinen, W., T. Helder, H. Vernij, A. Penninks and P. Leeuwangh (1981), Short term toxicity of tri-n-butyltin chloride in rainbow trout (Salmo gairdneri Richardson) yolk sac fry. Sci.Total Environ., 19:155-166.
- Seligman, P.F., A.O. Valkirs and R.F. Lee (1986), Degradation of tributyltin in marine and estuarine waters. In Oceans 86 Proceedings, Vol. 4, Organotin Symposium, IEEE, New York, pp. 1189-1195.
- Sherman, L.R. and T.L. Carlson (1980), A modified phenylfluorone method for determining organotin compounds in the ppb and sub-ppb range. J.Anal.Toxicol., 4:31-33.
- Short, J.W. (1987), Measuring tri-n-butyltin in salmon by atomic absorption: Analysis with and without gas chromatography. Bull.Environ.Contam.Toxicol., 39:412-416.
- Short, J.W. and F.P. Thrower (1986a), Accumulation of butyltins in muscle tissue of chinook salmon reared in sea pens treated with tri-n-butyltin. Mar.Pollut.Bull., 17:542-545.
- Short, J.W. and F.P. Thrower (1986b), Tri-n-butyltin caused mortality of chinook salmon, Oncorhynchus tshawytscha, on transfer to a TBT-treated marine net pen. In Oceans 86 Proceedings, Vol. 4, Organotin Symposium, IEEE, New York, pp. 1202-1205.
- Simmonds, M. (1986), The case against tributyltin. Oryx, 20:217-220.
- Smith, B.S. (1981), Tributyltin compounds induce male characteristics on female mud snails, Nassarius obsoletus = Ilyanassa obsoleta. J.Appl.Toxicol., 1:141-144.
- Smith, J.D. and J.D. Burton (1972), The occurrence and distribution of tin with particular reference to marine environments. Geochim.Cosmochim.Acta, 36:621-629.
- Stallard, M., V. Hodge and E.D. Goldberg (1987), TBT in California coastal waters: Monitoring and assessment. Environ.Monit.Assess., 9:195-220.

- Stang, P.M. and P.F. Seligman (1986), Distribution and fate of butyltin compounds in the sediment of San Diego bay. In Oceans 86 Proceedings, Vol. 4, Organotin Symposium, IEEE, New York, pp. 1256-1261.
- Stang, P.M. and P.F. Seligman (1987), In situ adsorption and desorption of butyltin compounds from Pearl Harbor Hawaii sediment. In Oceans 87 Proceedings, Vol. 4, International Organotin Symposium, IEEE, New York, pp. 1386-1391.
- Stebbing, A.R.D. (1985), Organotins and water quality - some lessons to be learned. Mar.Pollut.Bull., 16:383-390.
- Stephenson, M.D., D.R. Smith, L.W. Hall, Jr, W.E. Johnson, P, Michel, J. Short, M. Waldock, R.G. Huggett, P. Seligman and S. Kola (1987), An international intercomparison of butyltin determinations in mussel tissue and sediments. In Oceans 87 Proceedings, Vol. 4, International Organotin Symposium, IEEE, New York, pp. 1334-1338.
- Stromgren T. and T. Bongard (1987), The effect of tributyltin oxide on growth of Mytilus edulis. Mar.Pollut.Bull., 18:30-31.
- Thain, J.E. (1983), The acute toxicity of bis(tributyltin) oxide to the adults and larvae of some marine organisms. ICES, (Mar.Env.Qual.Comm.) CM 1983/E:13.
- Thain, J.E., M.J. Waldock and M.E. Waite (1987), Toxicity and degradation studies of tributyltin (TBT) and dibutyltin (DBT) in the aquatic environment. In Oceans 87 Proceedings, Vol. 4, International Organotin Symposium, IEEE, New York, pp. 1398-1404.
- Thayer, J.S. (1979), Transmethylation of methylmetal compounds by methylcobalamin. Inorg.Chem., 18:1171-1172.
- Thompson, J.A.J., M.G. Sheffer, R.C. Pierce, Y.K. Chau, J.J. Cooney, W.R. Cullen and R.J. Maguire (1985), Organotin compounds in the aquatic environment: Scientific criteria for assessing their effects on environmental quality. NRCC no. 22494. National Research Council of Canada (NRCC), Ottawa, 284 p.
- Tooby, T.E., P.A. Hursey and J.S. Alabaster (1975), The acute toxicity of 102 pesticides and miscellaneous substances to fish. Chem.Ind., 12:523-526.
- Tugrul, S., T.I. Balkas and E.D. Goldberg (1983), Methyltins in the marine environment. Mar.Pollut.Bull., 14:297-303.
- U.K. DOE (Department of the Environment) (1986), Organotin in antifouling paints environmental considerations. Pollution Paper No 25, London, 82 p.
- Unger, M.A., W.G. MacIntyre, J. Greaves and R.J. Huggett (1986), GC determination of butyltins in natural waters by flame photometric detection of hexyl derivatives with mass spectrometric confirmation. Chemosphere, 15:461-470.
- Unger, M.A., W.G. MacIntyre and R.J. Huggett (1987), Equilibrium sorption of tributyltin chloride by Chesapeake bay sediments. In Oceans 87 Proceedings, Vol. 4, International Organotin Symposium, IEEE, New York, pp. 1381-1385.

- Ure, A.M. and M.L. Berrow (1982), The chemical constituents of soils. In Bowen H.J.M. (ed) Environmental Chemistry. R.Soc.Chem., Burlington House, London, 2:94-202.
- U'ren, S.C. (1983), Acute toxicity of bis(tributyltin) oxide to a marine copepod. Mar.Pollut.Bull., 14:303-306.
- U.S. EPA (1982), Federal Register, 47, 54624
- Valkiers, A.O., B.M. Davidson and P.F. Seligman (1987), Sublethal growth effects and mortality to marine bivalves from long-term exposure to tributyltin. Chemosphere, 16:201-220.
- Valkirs, A.O., P.S. Seligman, P.M. Stang, V.Homer, S.H. Lieberman, G. Vafa and C.A. Dooley (1986), Measurements of butyltin compounds in San Diego bay. Mar.Pollut.Bull., 17:319-324.
- Veith, G.D., D.L. De Foe and B.V. Bergsted (1979), Measuring and estimating bioconcentration factor of chemicals in fish. J.Fish.Res.Board Can., 36:1048-1058.
- Vernon, F. (1974), The fluorimetric determination of triphenyltin compounds. Anal.Chim.Acta, 71:192-195.
- Vighi, M. and D. Calamari (1985), QSARs for organotin compounds on Daphnia magna. Chemosphere, 14:1925-1932.
- Waldock, M.J. and D. Miller (1983), The determination of total and tributyl tin in seawater and oysters in areas of high pleasure craft activity. Cited by Thompson et al., 1985.
- Waldock, M.J. and J.E. Thain (1983), Shell thickening in Crassostrea gigas: organotin antifouling or sediment induced? Mar.Pollut.Bull., 14:411-415.
- Waldock, M.J., J.E. Thain and D. Miller (1983), The accumulation and depuration of tributyl tin in oysters. A comparison between the Pacific Oyster (Crassostrea gigas) and the European flat oyster (Ostrea edulis). Cited by U.K. DOE (1986).
- Waldock, M.J., J.E. Thain and M.E. Waite (1987), The distribution and potential toxic effects of TBT in UK estuaries during 1986. Appl.Organomet.Chem., 1:287-301.
- Waldock, M.J., M.E. Waite and J.E. Thain (1987), Changes in concentrations of organotins in U.K. rivers and estuaries following legislation in 1986. In Oceans 87 Proceedings, Vol. 4, International Organotin Symposium, IEEE, New York, pp. 1352-1356.
- Waldock, M.J., J.E. Thain and M.E. Waite (1987), The distribution and potential toxic effects of TBT in UK estuaries during 1986. Appl.Organomet.Chem., 1:287-301.
- Walsh, G.E., L.L. McLaughlin, M.K. Louie, C.H. Deans and E.M. Lores (1986), Inhibition of arm regeneration by Ophioderma brevispina (Echinodermata, Ophiuroidea) by tributyltin oxide and triphenyltin oxide. Ecotoxicol.Environ.Saf., 12:95-100.

- Ward, G.S., G.C. Cramm, P.R. Parrish, H. Trachman and A. Sclesinger (1981), Bioaccumulation and chronic toxicity of bis(tributyltin) oxide (TBTO): test with saltwater fish. In Aquatic toxicology and hazard assessment: fourth conf., ASTM STP 737. D.R. Branson, K.L. Dikson (eds), American Society for Testing Materials, pp. 183-200.
- Weis, J.S., J. Gottlieb and J. Kwiatkowski (1987), Tributyltin retards regeneration and produces deformities of limbs in the fiddler crab, Uca pugilator. Arch.Environ.Contam.Toxicol., 16:321-326.
- Wester, P.W., E.I. Krajnc and C.A. van der Heijden (1986), Chronic toxicity and carcinogenicity study with bis(tri-n-butyltin)oxide (TBTO) in rats. Paper presented at the ORTEPA Workshop "Toxicology and analytics of the tributyltin - The present status". Berlin, May 15-16, 1986.
- Wong, P.T.S., Y.K. Chan, O. Kramar and G.A. Bengert (1982), Structure toxicity relationship of tin compounds on algae. Can.J.Fish.Aquat.Sci., 39:483-488.
- Worthing, C.R. and S.B. Walker (1983), The pesticide manual (seventh edition). British Crop Protection Council, Croydon, U.K.
- Wulf, R.G. and K.H. Byington (1975), On the structure-activity relations and mechanisms of organotin induced, nonenergy dependent swelling of liver mitochondria. Arch.Biochem.Biophys., 167:176-185.
- Yalkowsky, S.H., S.C. Valvani and D. Mackay (1983), Estimation of the aqueous solubility of some aromatic compounds. Res.Rev., 85:43-55.
- Yemenicioglu, S., C. Saydam and I. Salihoglu (1987), Distribution of tin in the northeastern Mediterranean. Chemosphere, 16:429-443.

PUBLICATIONS OF THE MAP TECHNICAL REPORTS SERIES

- No. 1 UNEP/IOC/WMO: Baseline studies and monitoring of oil and petroleum hydrocarbons in marine waters (MED POL I). MAP Technical Reports Series No. 1. UNEP, Athens 1986 (96 pages) (parts in English, French or Spanish only).
- No. 2 UNEP/FAO: Baseline studies and monitoring of metals, particularly mercury and cadmium, in marine organisms (MED POL II). MAP Technical Reports Series No. 2. UNEP, Athens 1986 (220 pages) (parts in English, French or Spanish only).
- No. 3 UNEP/FAO: Baseline studies and monitoring of DDT, PCBs and other chlorinated hydrocarbons in marine organisms (MED POL III). MAP Technical Reports Series No. 3. UNEP, Athens 1986 (128 pages) (parts in English, French or Spanish only).
- No. 4 UNEP/FAO: Research on the effects of pollutants on marine organisms and their populations (MED POL IV). MAP Technical Reports Series No. 4. UNEP, Athens 1986 (118 pages) (parts in English, French or Spanish only).
- No. 5 UNEP/FAO: Research on the effects of pollutants on marine communities and ecosystems (MED POL V). MAP Technical Reports Series No. 5. UNEP, Athens 1986 (146 pages) (parts in English or French only).
- No. 6 UNEP/IOC: Problems of coastal transport of pollutants (MED POL VI). MAP Technical Reports Series No. 6. UNEP, Athens 1986 (100 pages) (English only).
- No. 7 UNEP/WHO: Coastal water quality control (MED POL VII). MAP Technical Reports Series No. 7. UNEP, Athens 1986 (426 pages) (parts in English or French only).
- No. 8 UNEP/IAEA/IOC: Biogeochemical studies of selected pollutants in the open waters of the Mediterranean (MED POL VIII). MAP Technical Reports Series No. 8. UNEP, Athens 1986 (42 pages) (parts in English or French only).
- No. 8 UNEP: Biogeochemical studies of selected pollutants in the Add. open waters of the Mediterranean (MED POL VIII). Addendum, Greek Oceanographic Cruise 1980. MAP Technical Reports Series No. 8, Addendum. UNEP, Athens 1986 (66 pages) (English only).
- No. 9 UNEP: Co-ordinated Mediterranean pollution monitoring and research programme (MED POL - PHASE I). Final report. 1975- 1980. MAP Technical Reports Series No. 9. UNEP, Athens 1986 (276 pages) (English only).
- No. 10 UNEP: Research on the toxicity, persistence, bioaccumulation, carcinogenicity and mutagenicity of selected substances (Activity G). Final reports on projects dealing with toxicity (1983-85). MAP Technical Reports Series No. 10. UNEP, Athens 1987 (118 pages) (English only).

- No. 11 UNEP: Rehabilitation and reconstruction of Mediterranean historic settlements. Documents produced in the first stage of the Priority Action (1984-1985). MAP Technical Reports Series No. 11. UNEP, Priority Actions Programme, Regional Activity Centre, Split 1986 (158 pages) (parts in English or French only).
- No. 12 UNEP: Water resources development of small Mediterranean islands and isolated coastal areas. Documents produced in the first stage of the Priority Action (1984-1985). MAP Technical Reports Series No. 12. UNEP, Priority Actions Programme, Regional Activity Centre, Split 1987 (162 pages) (parts in English or French only).
- No. 13 UNEP: Specific topics related to water resources development of large Mediterranean islands. Documents produced in the second phase of the Priority Action (1985-1986). MAP Technical Reports Series No. 13. UNEP, Priority Actions Programme, Regional Activity Centre, Split 1987 (162 pages) (parts in English or French only).
- No. 14 UNEP: Experience of Mediterranean historic towns in the integrated process of rehabilitation of urban and architectural heritage. Documents produced in the second phase of the Priority Action (1986). MAP Technical Reports Series No. 14. UNEP, Priority Actions Programme, Regional Activity Centre, Split 1987 (500 pages) (parts in English or French only).
- No. 15 UNEP: Environmental aspects of aquaculture development in the Mediterranean region. Documents produced in the period 1985- 1987. MAP Technical Reports Series No. 15. UNEP, Priority Actions Programme, Regional Activity Centre, Split 1987 (101 pages) (English only).
- No. 16 UNEP: Promotion of soil protection as an essential component of environmental protection in Mediterranean coastal zones. Selected documents (1985-1987). MAP Technical Reports Series No. 16. UNEP, Priority Actions Programme, Regional Activity Centre, Split 1987 (424 pages) (parts in English or French only).
- No. 17 UNEP: Seismic risk reduction in the Mediterranean region. Selected studies and documents (1985-1987). MAP Technical Reports Series No. 17. UNEP, Priority Actions Programme, Regional Activity Centre, Split 1987 (247 pages) (parts in English or French only).
- No. 18 UNEP/FAO/WHO: Assessment of the state of pollution of the Mediterranean Sea by mercury and mercury compounds. MAP Technical Reports Series No. 18. UNEP, Athens 1987 (354 pages) (English and French).
- No. 19 UNEP/IOC: Assessment of the state of pollution of the Mediterranean Sea by petroleum hydrocarbons. MAP Technical Reports Series No. 19. UNEP, Athens 1988 (130 pages) (English and French).

- No. 20 UNEP/WHO: Epidemiological studies related to Environmental Quality Criteria for bathing waters, shellfish-growing waters and edible marine organisms (Activity D). Final report on project on relationship between microbial quality of coastal seawater and health effects (1983-86). MAP Technical Reports Series No. 20. UNEP, Athens 1988 (156 pages) (English only).
- No. 21 UNEP/UNESCO/FAO: Eutrophication in the Mediterranean Sea: Receiving Capacity and Monitoring of Long term Effects. MAP Technical Reports Series No. 21. UNEP, Athens 1988 (200 pages) (parts in English or French only).
- No. 22 UNEP/FAO: Study of ecosystem modifications in areas influenced by pollutants (Activity I). MAP Technical Reports Series No. 22. UNEP, Athens 1988 (146 pages) (parts in English or French only).
- No. 23 UNEP: National Monitoring programme of Yugoslavia, Report for 1983-1986. MAP Technical Reports Series No. 23. UNEP, Athens 1988 (223 pages) (English only).
- No. 24 UNEP/FAO: Toxicity, persistence and bioaccumulation of selected substances to marine organisms (Activity G). MAP Technical Reports Series No. 24. UNEP, Athens 1988 (122 pages) (parts in English or French only).
- No. 25 UNEP: The Mediterranean Action plan in a Functional Perspective: A Quest for Law and Policy. MAP Technical Reports Series No. 25. UNEP, Athens 1988 (105 pages) (English only).
- No. 26 UNEP/IUCN: Directory of Marine and Coastal Protected Areas in the Mediterranean Region - part I Sites of biological and ecological value. MAP Technical Reports Series No. 26. UNEP, Athens 1989 (195 pages) (English only).
- No. 27 UNEP: Implications of Expected Climate Changes in the Mediterranean Region: An Overview. MAP Technical Reports Series No. 27. UNEP, Athens 1989 (52 pages) (English only).
- No. 28 UNEP: State of the Mediterranean Marine Environment. MAP Technical Reports Series No. 28. UNEP, Athens 1989 (221 pages) (English only).
- No. 29 UNEP: Bibliography on Effects of Climatic Change and related topics. MAP Technical Reports Series No. 29. UNEP, Athens 1989 (143 pages) (English only).
- No. 30 UNEP: Meteorological and Climatological Data from Surface and Upper Measurements for the Assessment of Atmospheric Transport and Deposition of Pollutants in the Mediterranean Basin: A Review. MAP Technical Reports Series No. 30. UNEP, Athens, 1989 (137 pages) (English only).

- No. 31 UNEP/WMO: Airborne Pollution of the Mediterranean Sea. Report and Proceedings of a WMO/UNEP Workshop. MAP Technical Reports Series No. 31. UNEP, Athens 1989 (243 pages) (parts in English or French only).
- No. 32 UNEP/FAO: Biogeochemical cycles of specific pollutants (Activity K). MAP Technical Reports Series No. 32. UNEP, Athens, 1989 (139 pages) (parts in English or French only).

PUBLICATIONS "MAP TECHNICAL REPORTS SERIES"

- No. 1 PNUE/COI/OMM: Etudes de base et surveillance continue du pétrole et des hydrocarbures contenus dans les eaux de la mer (MED POL I). MAP Technical Reports Series No. 1. UNEP, Athens 1986 (96 pages) (parties en anglais, français ou espagnol seulement).
- No. 2 PNUE/FAO: Etudes de base et surveillance continue des métaux, notamment du mercure et du cadmium, dans les organismes marins (MED POL II). MAP Technical Reports Series No. 2. UNEP, Athens 1986 (220 pages) (parties en anglais, français ou espagnol seulement).
- No. 3 PNUE/FAO: Etudes de base et surveillance continue du DDT, des PCB et des autres hydrocarbures chlorés contenus dans les organismes marins (MED POL III). MAP Technical Reports Series No. 3. UNEP, Athens 1986 (128 pages) (parties en anglais, français ou espagnol seulement).
- No. 4 PNUE/FAO: Recherche sur les effets des polluants sur les organismes marins et leurs peuplements (MED POL IV). MAP Technical Reports Series No. 4. UNEP, Athens 1986 (118 pages) (parties en anglais, français ou espagnol seulement).
- No. 5 PNUE/FAO: Recherche sur les effets des polluants sur les communautés et écosystèmes marins (MED POL V). MAP Technical Reports Series No. 5. UNEP, Athens 1986 (146 pages) (parties en anglais ou français seulement).
- No. 6 PNUE/COI: Problèmes du transfert des polluants le long des côtes (MED POL VI). MAP Technical Reports Series No. 6. UNEP, Athens 1986 (100 pages) (anglais seulement).
- No. 7 PNUE/OMS: Contrôle de la qualité des eaux côtières (MED POL VII). MAP Technical Reports Series No. 7. UNEP, Athens 1986 (426 pages) (parties en anglais ou français seulement).
- No. 8 PNUE/AIEA/COI: Etudes biogéochimiques de certains polluants au large de la Méditerranée (MED POL VIII). MAP Technical Reports Series No. 8. UNEP, Athens 1986 (42 pages) (parties en anglais ou français seulement).
- No. 8 Add. PNUE: Etudes biogéochimiques de certains polluants au large de la Méditerranée (MED POL VIII). Addendum, Croisière Océanographique de la Grèce 1980. MAP Technical Reports Series No. 8, Addendum. UNEP, Athens 1986 (66 pages) (anglais seulement).
- No. 9 PNUE: Programme coordonné de surveillance continue et de recherche en matière de pollution dans la Méditerranée (MED POL - PHASE I). Rapport final. 1975 - 1980. MAP Technical Reports Series No. 9. UNEP, Athens 1986 (276 pages) (anglais seulement).

- No. 10 PNUE: Recherches sur la toxicité, la persistance, la bioaccumulation, la cancérogénicité et la mutagénicité de certaines substances (Activité G). Rapports finaux sur les projets ayant trait à la toxicité (1983-85). MAP Technical Reports Series No. 10. UNEP, Athens 1987 (118 pages) (anglais seulement).
- No. 11 PNUE: Réhabilitation et reconstruction des établissements historiques méditerranéens. Textes rédigés au cours de la première phase de l'action prioritaire (1984-1985). MAP Technical Reports Series No. 11. UNEP, Priority Actions Programme, Regional Activity Centre, Split 1986 (158 pages) (parties en anglais ou français seulement).
- No. 12 PNUE: Développement des ressources en eau des petites îles et des zones côtières isolées méditerranéennes. Textes rédigés au cours de la première phase de l'action prioritaire (1984- 1985). MAP Technical Reports Series No. 12. UNEP, Priority Actions Programme, Regional Activity Centre, Split 1987 (162 pages) (parties en anglais ou français seulement).
- No. 13 PNUE: Thèmes spécifiques concernant le développement des ressources en eau des grandes îles méditerranéennes. Textes rédigés au cours de la deuxième phase de l'action prioritaire (1985-1986). MAP Technical Reports Series No. 13. UNEP, Priority Actions Programme, Regional Activity Centre, Split 1987 (162 pages) (parties en anglais ou français seulement).
- No. 14 PNUE: L'expérience des villes historiques de la Méditerranée dans le processus intégré de réhabilitation du patrimoine urbain et architectural. Documents établis lors de la seconde phase de l'Action prioritaire (1986). MAP Technical Reports Series No. 14. UNEP, Priority Actions Programme, Regional Activity Centre, Split 1987 (500 pages) (parties en anglais ou français seulement).
- No. 15 PNUE: Aspects environnementaux du développement de l'aquaculture dans la région méditerranéenne. Documents établis pendant la période 1985-1987. MAP Technical Reports Series No. 15. UNEP, Priority Actions Programme, Regional Activity Centre, Split 1987 (101 pages) (anglais seulement).
- No. 16 PNUE: Promotion de la protection des sols comme élément essentiel de la protection de l'environnement dans les zones côtières méditerranéennes. Documents sélectionnés (1985-1987). MAP Technical Reports Series No. 16. UNEP, Priority Actions Programme, Regional Activity Centre, Split 1987 (424 pages) (parties en anglais ou français seulement).
- No. 17 PNUE: Réduction des risques sismiques dans la région méditerranéenne. Documents et études sélectionnés (1985-1987). MAP Technical Reports Series No. 17. UNEP, Priority Actions Programme, Regional Activity Centre, Split 1987 (247 pages) (parties en anglais ou français seulement).
- No. 18 PNUE/FAO/OMS: Evaluation de l'état de la pollution de la mer Méditerranée par le mercure et les composés mercuriels. MAP Technical Reports Series No. 18. UNEP, Athens 1987 (354 pages) (anglais et français).

- No. 19 PNUE/COI: Evaluation de l'état de la pollution de la mer Méditerranée par les hydrocarbures de pétrole. MAP Technical Reports Series No. 19. UNEP, Athens 1988 (130 pages) (anglais et français).
- No. 20 PNUE/OMS: Etudes épidémiologiques relatives aux critères de la qualité de l'environnement pour les eaux servant à la baignade, à la culture de coquillages et à l'élevage d'autres organismes marins comestibles (Activité D). Rapport final sur le projet sur la relation entre la qualité microbienne des eaux marines côtières et les effets sur la santé (1983-86). MAP Technical Reports Series No. 20. UNEP, Athens 1988 (156 pages) (anglais seulement).
- No. 21 PNUE/UNESCO/FAO: Eutrophisation dans la mer Méditerranée: capacité réceptrice et surveillance continue des effets à long terme. MAP Technical Reports Series No. 21. UNEP, Athens 1988 (200 pages) (parties en anglais ou français seulement).
- No. 22 PNUE/FAO: Etude des modifications de l'écosystème dans les zones soumises à l'influence des polluants (Activité I). MAP Technical Reports Series No. 22. UNEP, Athens 1988 (146 pages) (parties en anglais ou français seulement).
- No. 23 PNUE: Programme national de surveillance continue pour la Yougoslavie, Rapport pour 1983-1986. MAP Technical Reports Series No. 23. UNEP, Athens 1988 (223 pages) (anglais seulement).
- No. 24 PNUE/FAO: Toxicité, persistance et bioaccumulation de certaines substances vis-à-vis des organismes marins (Activité G). MAP Technical Reports Series No. 24. UNEP, Athens 1988 (122 pages) (parties en anglais ou français seulement).
- No. 25 PNUE: Le plan d'action pour la Méditerranée, perspective fonctionnelle; une recherche juridique et politique. MAP Technical Reports Series No. 25. UNEP, Athens 1988 (105 pages) (anglais seulement).
- No. 26 PNUE/UICN: Répertoire des aires marines et côtières protégées de la Méditerranée. MAP Technical Reports Series No. 26. UNEP, Athens 1989 (196 pages) (anglais seulement).
- No. 27 PNUE: Implications des modifications climatiques prévues dans la région méditerranéenne: une vue d'ensemble. MAP Technical Reports Series No. 27. UNEP, Athens 1989 (52 pages) (anglais seulement).
- No. 28 PNUE: Etat du milieu marin en Méditerranée. MAP Technical Reports Series No. 28. UNEP, Athens 1989 (225 pages) (anglais seulement).
- No. 29 PNUE: Bibliographie sur les effets des modifications climatiques et sujets connexes. MAP Technical Reports Series No. 29. UNEP, Athens 1989 (143 pages) (anglais seulement).

- No. 30 PNUE: Données météorologiques et climatologiques provenant de mesures effectuées dans l'air en surface et en altitude en vue de l'évaluation du transfert et du dépôt atmosphériques des polluants dans le Bassin méditerranéen: un compte rendu. MAP Technical Reports Series No. 30. UNEP, Athens 1989 (137 pages) (anglais seulement).
- No. 31 PNUE/OMM: Pollution par voie atmosphérique de la mer Méditerranée. Rapport et actes des Journées d'étude OMM/PNUE. MAP Technical Reports Series No. 31. UNEP, Athens 1989 (243 pages) (parties en anglais ou français seulement).
- No. 32 PNUE/FAO: Cycles biogéochimiques de polluants spécifiques (Activité K). MAP Technical Reports Series No. 32. UNEP, Athens, 1989 (139 pages) (parties en anglais ou français seulement).