



منظمة الأغذية والزراعة للأمم المتحدة

联合国粮食及农业组织

FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION
OF THE UNITED NATIONS

ORGANISATION DES NATIONS UNIES POUR
L'ALIMENTATION ET L'AGRICULTURE

ORGANIZACION DE LAS NACIONES UNIDAS
PARA LA AGRICULTURA Y LA ALIMENTACION

FIR/MEDPOL/OT/5

26 NOVEMBER 1988

26 NOVEMBRE 1988

REPORT OF THE FAO/UNEP/IAEA/WHO REVIEW MEETING
ON THE ORGANOTIN PILOT SURVEY

RAPPORT DE LA REUNION FAO/PNUE/AIEA/OMS CHARGEE D'EXAMINER
L'ETUDE PILOTE SUR LES COMPOSES ORGANOSTANNIQUES

Erdemli, Turkey, 7-9 November 1988

Erdemli, Turquie, 7-9 novembre 1988

Organised in the framework of the Long-term Programme
for Pollution Monitoring and Research in the
Mediterranean (MED POL - Phase II)

Réunion organisée dans le cadre du Programme à long terme
de surveillance continue et de recherche en matière de
pollution de la Méditerranée (MED POL - Phase II)

Convened jointly with:

Convoquée conjointement avec:



UNEP
PNUE



IAEA
AIEA



WHO
OMS

Athens/Athènes, 1988



منظمة الأغذية والزراعة للأمم المتحدة

联合国粮食及农业组织

FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION
OF THE UNITED NATIONS

ORGANISATION DES NATIONS UNIES POUR
L'ALIMENTATION ET L'AGRICULTURE

ORGANIZACION DE LAS NACIONES UNIDAS
PARA LA AGRICULTURA Y LA ALIMENTACION

FIR/MEDPOL/OT/5

26 NOVEMBER 1988

26 NOVEMBRE 1988

REPORT OF THE FAO/UNEP/IAEA/WHO REVIEW MEETING
ON THE ORGANOTIN PILOT SURVEY

RAPPORT DE LA REUNION FAO/PNUE/AIEA/OMS CHARGEE D'EXAMINER
L'ETUDE PILOTE SUR LES COMPOSES ORGANOSTANNIQUES

Erdemli, Turkey, 7-9 November 1988

Erdemli, Turquie, 7-9 novembre 1988

Organised in the framework of the Long-term Programme
for Pollution Monitoring and Research in the
Mediterranean (MED POL - Phase II)

Réunion organisée dans le cadre du Programme à long terme
de surveillance continue et de recherche en matière de
pollution de la Méditerranée (MED POL - Phase II)

Convened jointly with:

Convoquée conjointement avec:



UNEP
PNUE



IAEA
AIEA



WHO
OMS

Athens/Athènes, 1988

TABLE OF CONTENTS/
TABLE DES MATIERES

	<u>Page No.</u>
Administrative Report	1
Rapport Administratif	3
ANNEX I : List of participants	5
ANNEXE I : Liste des participants	5
ANNEX II : Agenda	9
ANNEXE II : Ordre du jour	9
ANNEX III : FAO/UNEP/IAEA/WHO Pilot Survey of Organotins in Selected Mediterranean Areas	11
ANNEXE III : Etude pilote FAO/PNUE/AIEA/OMS sur les composés organostanniques dans des zones sélectionnées de la Méditerranée	37

ADMINISTRATIVE REPORT

1. Following a recommendation of the FAO/UNEP/IAEA/WHO ad-hoc meeting on organotin compounds (Athens, 5-7 October 1987) a pilot survey was undertaken in selected Mediterranean areas to establish the levels of organotin compounds, primarily tributyl tin and its derivatives, in the marine environment.
2. The present meeting was organized to review the results of the pilot survey and the intercalibration exercise, and to incorporate all the information in a report which will be submitted to the second meeting of the Scientific and Technical Committee (Athens, May 1989). It was jointly convened by FAO, UNEP, IAEA and WHO and hosted by the Institute of Marine Sciences of Middle East Technical University at its premises in Erdemli, Turkey from 7-9 November 1988. It was attended by the principal investigators of the pilot survey, an outside expert and representatives of FAO and IAEA. A list of participants appears in Annex I.
3. The meeting was opened by Mr. G.P. Gabrielides, FAO Senior Fishery Officer (Marine Pollution) on behalf of the Food and Agriculture Organization of the United Nations and the Co-ordinating Unit for the Mediterranean Action Plan. He welcomed the participants and expressed his gratitude to the Institute of Marine Sciences for its invitation to host the meeting.

Mr. U. Unlüata, Professor of Physical Oceanography and the Director of the Institute welcomed the participants and wished them all a pleasant stay.

Mr. Gabrielides then explained the scope and purpose of the meeting.

4. The meeting unanimously elected Mr. C. Alzieu, IFREMER, Nantes, as Chairperson and Mr. I. Salihoglu, Professor at METU, Erdemli, as Rapporteur. Mr. G.P. Gabrielides acted as Technical Secretary. The provisional agenda was unanimously adopted and appears in Annex II. It was also agreed that no rigid timetable would be followed and that discussion and writing sessions would be decided by the Chairperson as necessary.
5. The intercalibration results were presented and analysed by Mr. J. Readman of ILMR. Results have indicated that the techniques employed can adequately differentiate the "polluted" areas from uncontaminated regions. Reasonable agreement was achieved for the analyses of a "spiked" sample. Certain problems, however, require additional investigation and it was therefore decided to extend the intercalibration to the analysis of a "reference material" to be provided by ILMR before the end of November and to the analysis of a polluted sample collected from Mersin Harbour, of which subsamples were distributed during the meeting. This water sample should be analysed as soon as possible.

6. The technical coordinator of the pilot survey, Mr. Alzieu, presented his report which was based on the individual reports prepared by the principal investigators. This report was extensively discussed and a modified version appears as Annex III.
7. Under agenda item "Recommendations for future action" the meeting discussed the necessity of continuing the survey, the inclusion of TBT in National Monitoring Programmes and the possibility of collecting data from other Mediterranean regions. Future research work was also discussed and the following recommendations were adopted:
 - a) The presence of high levels of tributyltin in Mediterranean coastal water and sediments arising from marine anti-fouling paints and industrial discharges as shown in Annex III of this report, should be brought to the attention of national pollution regulatory authorities in order to reinforce the urgent need for controls on the use of products containing this biocide.
 - b) Further work is required to provide more detailed information on the extent to which triorganotin compounds are a problem in the Mediterranean area and on the effectiveness of the regulatory measures when they are introduced. This work should include the following studies:
 - (i) the development of limited cooperative surveys of butyltin compounds in seawater and perhaps sediments along those parts of the Mediterranean coastline not included in the pilot survey,
 - (ii) the refinements of analytical techniques used to measure butyltin compounds in order to assess more accurately the efficiency of the regulatory measures and to assure the intercomparability of the data obtained. Participation in international inter-calibration exercises outside the Mediterranean area should be encouraged,
 - (iii) research projects on the mass balance, fluxes, persistence and biological importance of tributyltin in selected areas of present high contamination in order to construct and validate predictive models for use in pollution control and the protection of natural resources.
8. This report was adopted by the participants of the meeting on Wednesday, 9th November 1988.
9. In his closing remarks, the Chairperson, Mr. Alzieu, expressed his thanks to the Director, Staff and especially Mr. Salihoglu of the Institute of Marine Sciences (Middle East Technical University) for the hospitality and facilities afforded to participants during the meeting. Mr. Gabrielides, the Technical Secretary, warmly endorsed his remarks.

RAPPORT ADMINISTRATIF

1. Suite à une recommandation de la réunion spéciale FAO/PNUE/AIEA/OMS sur les composés organostanniques (Athènes, 5-7 octobre 1987), une étude pilote a été entreprise dans certaines zones de la Méditerranée afin d'y déterminer les niveaux de composés organostanniques, principalement le tributylétain et ses dérivés, dans le milieu marin.
2. La présente réunion a été organisée afin d'examiner les résultats de l'étude pilote et de l'exercice d'inter-étalonnage et d'intégrer tous les renseignements dans un rapport qui sera soumis à la deuxième réunion du Comité scientifique et technique (Athènes, mai 1989). Cette réunion a été convoquée conjointement par la FAO, le PNUE, l'AIEA et l'OMS, et elle a été hébergée par l'Institut des sciences de la mer de l'Université technique du Moyen-Orient dans ses locaux d'Erdemli, Turquie, du 7 au 9 novembre 1988. Y ont pris part les chercheurs responsables de l'étude pilote, un expert extérieur et des représentants de la FAO et de l'AIEA. Une liste des participants est jointe en annexe.
3. La réunion a été ouverte par M. G.P. Gabrielides, expert FAO des pêches (pollution marine), au nom de l'Organisation des Nations Unies pour l'alimentation et l'agriculture et de l'Unité de coordination du Plan d'action pour la Méditerranée. Il a souhaité la bienvenue aux participants et a exprimé sa gratitude à l'égard de l'Institut des sciences de la mer pour son invitation à héberger la réunion.

M. U. Unlüata, professeur d'océanographie physique et directeur de l'Institut, a formulé des paroles de bon accueil à l'intention de tous les participants en leur souhaitant un agréable séjour.

M. Gabrielides a alors exposé la portée et l'objet de la réunion.

4. La réunion a élu à l'unanimité M. C. Alzieu, IFREMER, Nantes, comme président, et M. I. Salihoglu, professeur à l'Université technique du Moyen-Orient, comme rapporteur. M. G.P. Gabrielides a fait office de secrétaire technique. L'ordre du jour provisoire a été adopté à l'unanimité; il figure à l'annexe II. Il a été également convenu qu'on ne suivrait pas un emploi du temps rigoureux et que les séances de discussion et de rédaction seraient laissées à l'initiative du président selon que de besoin.
5. Les résultats de l'inter-étalonnage ont été présentés et analysés par M. J. Readman du LIRM. Les résultats ont indiqué que les techniques employées peuvent permettre d'opérer une distinction suffisante entre zones "polluées" et zones non contaminées. Un accord valable s'est dégagé au sujet des analyses d'un échantillon injecté par une solution étalon. Mais certains problèmes nécessitent toutefois des investigations supplémentaires et il a donc été décidé d'étendre l'inter-étalonnage à l'analyse d'un "matériel de référence" que le LIRM devait fournir avant la fin novembre ainsi qu'à l'analyse d'un échantillon pollué prélevé dans le port de Mersin et dont des sous-échantillons ont été distribués au cours de la réunion. Cet échantillon d'eau devait être analysé dans le plus bref délai possible.

6. Le coordonnateur technique de l'étude pilote, M. Alzieu, a présenté son rapport rédigé d'après les comptes rendus individuels établis par les chercheurs responsables. Le rapport a été longuement débattu et une version modifiée figure en annexe.
7. Au titre du point de l'ordre du jour "Recommandations pour des actions à venir", la réunion a examiné la nécessité de poursuivre l'étude, l'inclusion du TBT dans les programmes nationaux de surveillance continue et la possibilité de recueillir des données d'autres zones de la Méditerranée. Les travaux de recherche à venir ont également fait l'objet d'un échange de vues, et les recommandations ci-après ont été adoptées:
 - a) La présence, dans les eaux et sédiments du littoral méditerranéen, de niveaux élevés de tributylétain imputables aux peintures antisalissures et aux rejets industriels, comme il ressort de l'annexe III, devrait être portée à l'attention des autorités nationales chargées de la réglementation antipollution afin de renforcer la nécessité urgente de contrôles de l'utilisation des produits contenant ce biocide.
 - b) Des travaux plus poussés sont nécessaires pour obtenir des renseignements plus détaillés sur le degré de contamination de la zone de la mer Méditerranée par les composés organostanniques et sur l'efficacité des mesures de réglementation quand celles-ci sont prescrites. Ces travaux devraient comporter les études suivantes:
 - (i) développement, dans un cadre coopératif, d'études restreintes des composés butylstanniques dans l'eau de mer et éventuellement dans les sédiments le long de sections du littoral méditerranéen qui ne sont pas incluses dans l'étude pilote;
 - (ii) affinement des techniques d'analyse utilisées pour déterminer les composés butylstanniques en vue d'évaluer avec plus de précision l'efficacité des mesures de réglementation et d'assurer l'intercomparabilité des données obtenues. Il conviendrait d'encourager la participation à des exercices internationaux d'inter-étalonnage en dehors de la zone de la mer Méditerranée.
 - (iii) projets de recherche sur le bilan matière, les flux, la persistance et l'importance biologique du tributylétain dans certaines zones actuellement fort contaminées afin de construire et de valider des modèles de prévision à utiliser dans la lutte antipollution et dans la protection des ressources naturelles.
8. Le présent rapport a été adopté par les participants à la réunion le mercredi 9 novembre 1988.
9. Dans ses observations finales, le président a exprimé ses remerciements au directeur et au personnel de l'Institut des sciences de la mer (Université technique du Moyen-Orient), et notamment à M. Salihoglu, pour l'hospitalité et les facilités qu'ils ont offertes aux participants lors de la réunion. M. G.P. Gabrielides, secrétaire technique de la réunion, a chaleureusement souscrit à ces observations.

ANNEX I/ANNEXE ILIST OF PARTICIPANTS
LISTE DES PARTICIPANTS

O. ABOUL DAHAB
Oceanography Dept.
Faculty of Science
University of Alexandria
Moharrem Bay
Alexandria
EGYPT

Tel. (203) 4922918-9
Telex 54467 UNIVY UN

C. ALZIEU
IFREMER
Centre de Nantes
B.P. 1049
Rue de l'Ile d'Yeu
44037 Nantes Cedex 01
FRANCE

Tel. (40) 374000
Telex 711196
Telefax (40) 374001

E. BACCI
Department of Environmental Biology
University of Siena
Via delle Cerchia 3
53100 Siena
ITALY

Tel. (577) 298836
Telex 572459 UNIV SI I
Telefax (577) 298860

C. GAGGI
Department of Environmental Biology
University of Siena
Via delle Cerchia 3
53100 Siena
ITALY

Tel. (577) 298836
Telex 572459 UNIV SI I
Telefax (577) 298860

Nilgün KUBILAY
Institute of Marine Sciences
Middle East Technical University
P.K. 28
Erdemli - İçel
TURKEY

Tel. (7586) 1406
Telex 67796 DMSTR

R. LLOYD
Ministry of Agriculture, Fisheries and Food
Fisheries Laboratory
Remembrance Avenue
Burnham-on-Crouch
Essex CM0 8HA
UNITED KINGDOM

Tel. (621) 782658
Telex 995543 FSHBUR

I. SALIHOGLU
Institute of Marine Sciences
Middle East Technical University
P.K. 28
Erdemli - İçel
TURKEY

Tel. (7586) 1406
Telex 67796 DMSTR

S. YEMENICIOGLU
Institute of Marine Sciences
Middle East Technical University
P.K. 28
Erdemli - İçel
TURKEY

Tel. (7586) 1406
Telex 67796 DMSTR

Ayshen YILMAZ
Institute of Marine Sciences
Middle East Technical University
P.K. 28
Erdemli - İçel
TURKEY

Tel. (7586) 1406
Telex 67796 DMSTR

FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION
OF THE UNITED NATIONS/
ORGANISATION DES NATIONS UNIES POUR
L'ALIMENTATION ET L'AGRICULTURE

G.P. GABRIELIDES
(Technical Secretary of the Meeting)
Senior Fishery Officer (Marine Pollution)
FAO Project Office
Co-ordinating Unit for the Mediterranean
Action Plan
P.O. Box 18019
Vas. Konstantinou 48,
GR 116 10 Athens
GREECE

Tel. 7244536
Telex 222611 MEDU GR
Telefax 7218246

INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY
AGENCE INTERNATIONALE DE L'ENERGIE ATOMIQUE

J.W. READMAN
Marine Environmental Studies
Laboratory
ILMR/IAEA
24, Avenue de Fontvieille
98000 MONACO

Tel. 93504488
Telex 479378 ILMR

ANNEX II/ANNEXE II

AGENDA

1. Opening of the Meeting
2. Scope and purpose
3. Election of officers
4. Organization of work
5. Review of intercalibration results
6. Review of monitoring results
7. Recommendations for future action
8. Adoption of the report
9. Closure of the Meeting

ORDRE DU JOUR

1. Ouverture de la réunion
2. Portée et objet
3. Election du bureau
4. Organisation des travaux
5. Examen des résultats de l'inter-étalonnage
6. Examen des résultats de la surveillance continue
7. Recommandations en vue des actions à venir
8. Adoption du rapport
9. Clôture de la réunion

ANNEX III

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

TABLE OF CONTENTS

	<u>Page No.</u>
1. INTRODUCTION	14
2. SELECTED AREAS	15
2.1 French Mediterranean coast	15
2.2 Northern Tyrrhenian coast	21
2.3 Southern coast of Turkey	23
2.4 Alexandria coastal area	25
3. METHODOLOGY	25
3.1 Sampling techniques	25
3.1.1 Sea water	25
3.1.2 Sediments	26
3.2 Analytical techniques	26
3.2.1 Sea water	26
3.2.1.1 HG-AAS	27
3.2.1.2 cGC-FPD	27
3.2.2 Sediments	27
3.3 Intercalibration of techniques	28
4. RESULTS AND DISCUSSION	28
4.1 Seawater samples	28
4.2 Sediment samples	31
5. CONCLUSIONS	34
6. REFERENCES	35

1. INTRODUCTION

Organotin compounds were introduced in the late 1940s as degradation inhibitors of polyvinylchloride. They were then used as biocides in agricultural practices and, since the 1960s, in wood preservatives and antifouling treatments. Present worldwide production of organotins accounts for about 40,000 t/a, of which 30% is used in biocidal applications. The major concern for the marine environment is the use of tributyltin (TBT) derivatives as antifouling compounds in boat paints and in cooling water systems.

Tributyltin at low and environmental concentrations is highly toxic to various non-target marine organisms, especially molluscs (Cardwell and Sheldon, 1986). Its degradation products are at least one to two orders of magnitude less toxic (Wong *et al.*, 1982). It is important, therefore, to differentiate between the different organotins present in the environmental sample in order to provide a rational, equitable and effective basis for future regulations.

Sediments temporally integrate and can act as long-term sinks for numerous hydrophobic contaminants such as organotins and their residues. The bound contaminants may be available for uptake by benthic organisms and may serve as a source of contaminants to the water column through diffusive flux and resuspension/desorption events.

As the use of organotins, mainly TBT, has increased, international concern for the fate and effect of these compounds in the marine environment has also increased. A number of countries have already taken action against the use of these compounds. In the Mediterranean, only France has, so far banned the use of organotin antifouling paints for the protection of hulls of boats less than 25 meters. However the Contracting Parties to the Barcelona Convention have a legal obligation to eliminate pollution by substances listed in Annex I to the Land-based Sources Protocol. Organotin compounds and substances which may form such compounds in the marine environment are listed in this annex.

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 document.

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".

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.

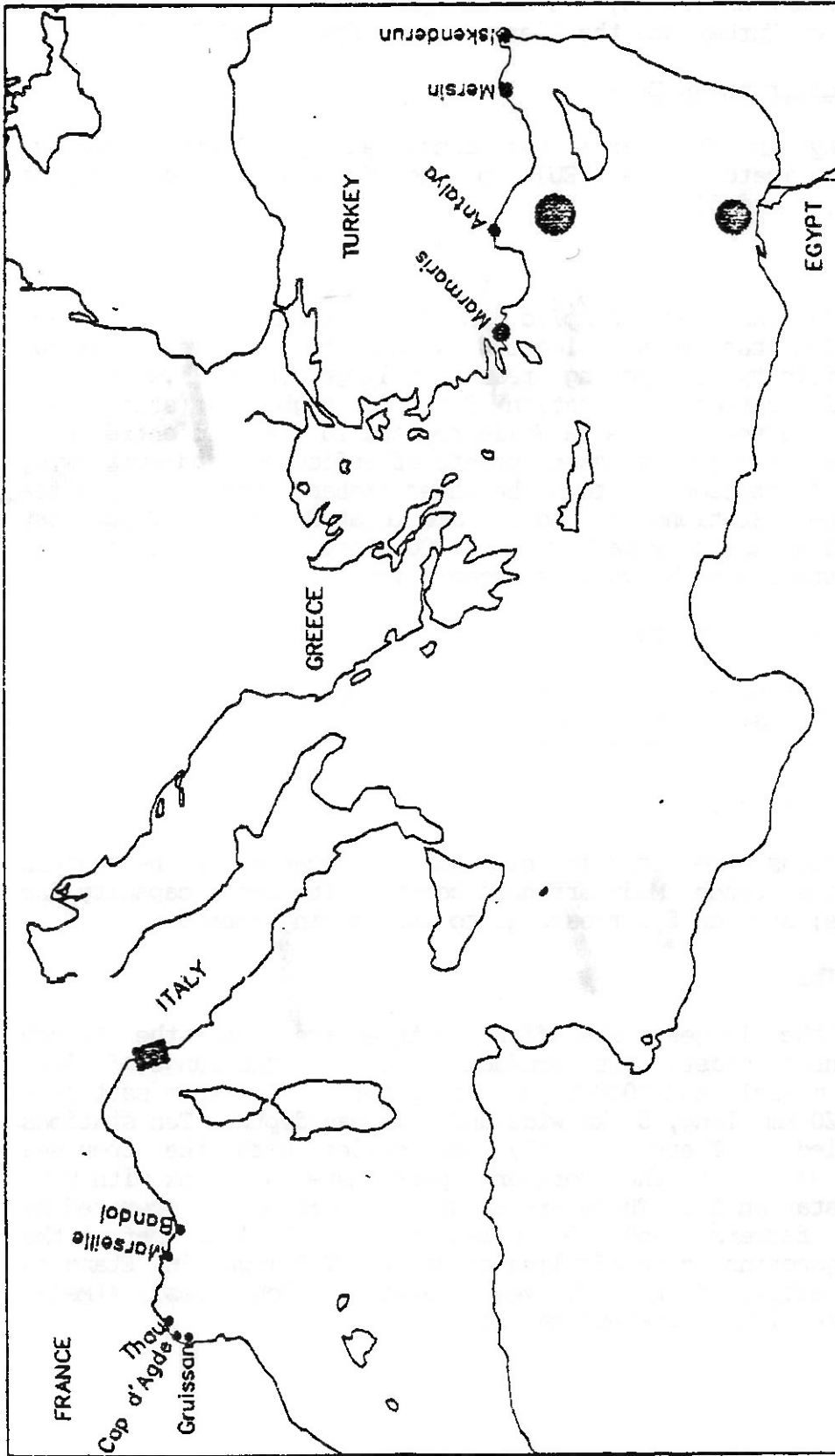


Fig. 1 The selected Mediterranean areas for the organotin pilot survey

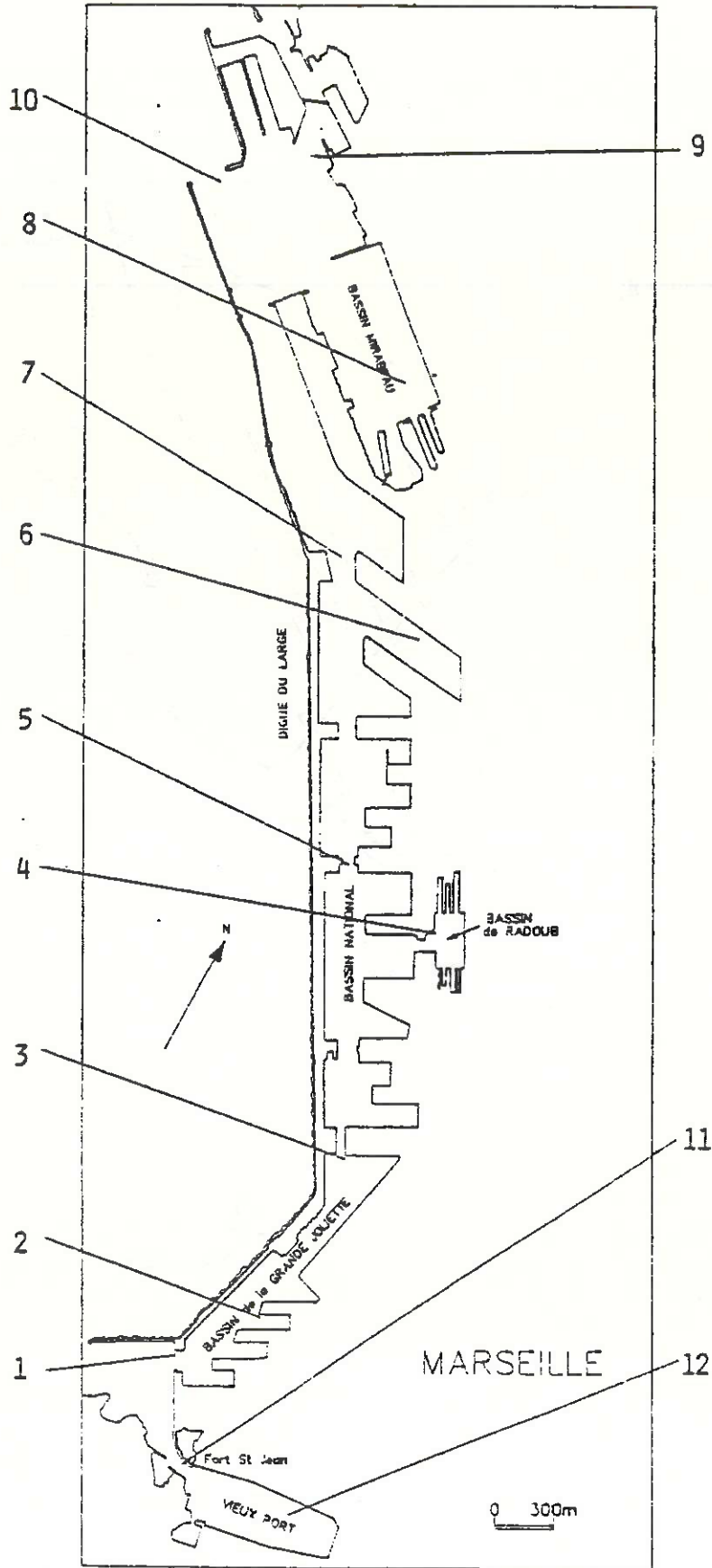


Fig. 2 Stations in Marseille area

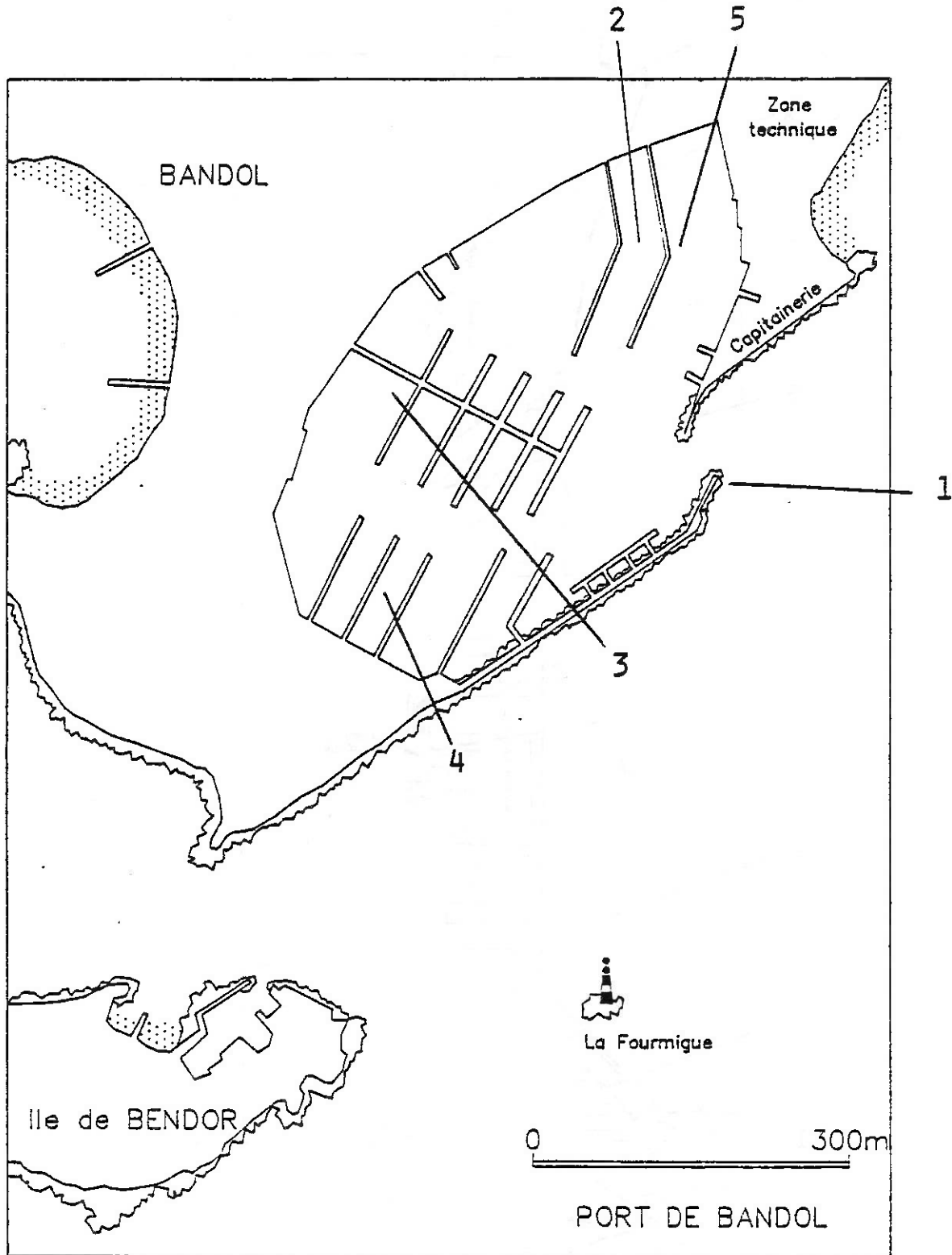


Fig. 3 Stations in the Bandol marina

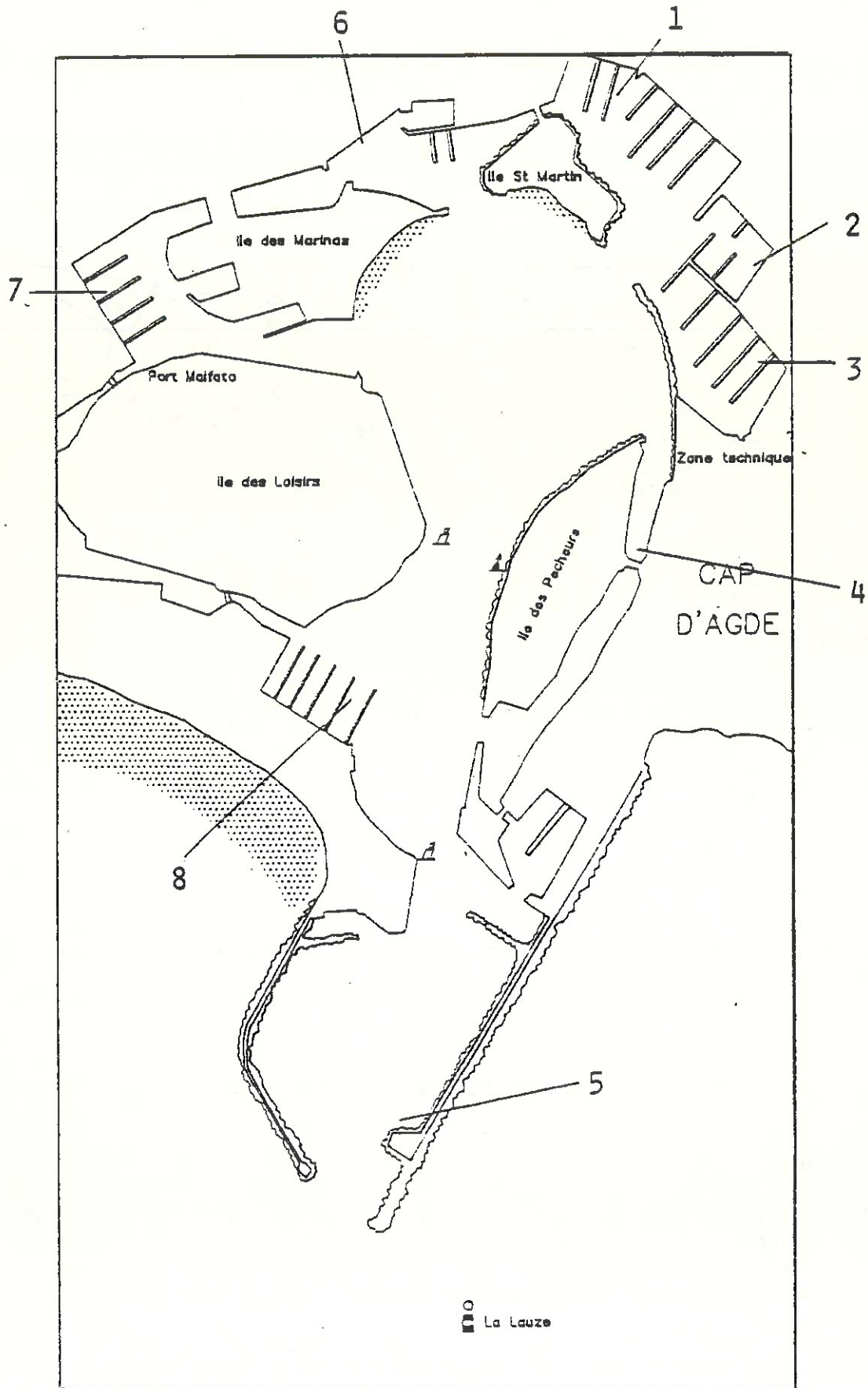


Fig. 4 Stations in the Cap d'Agde

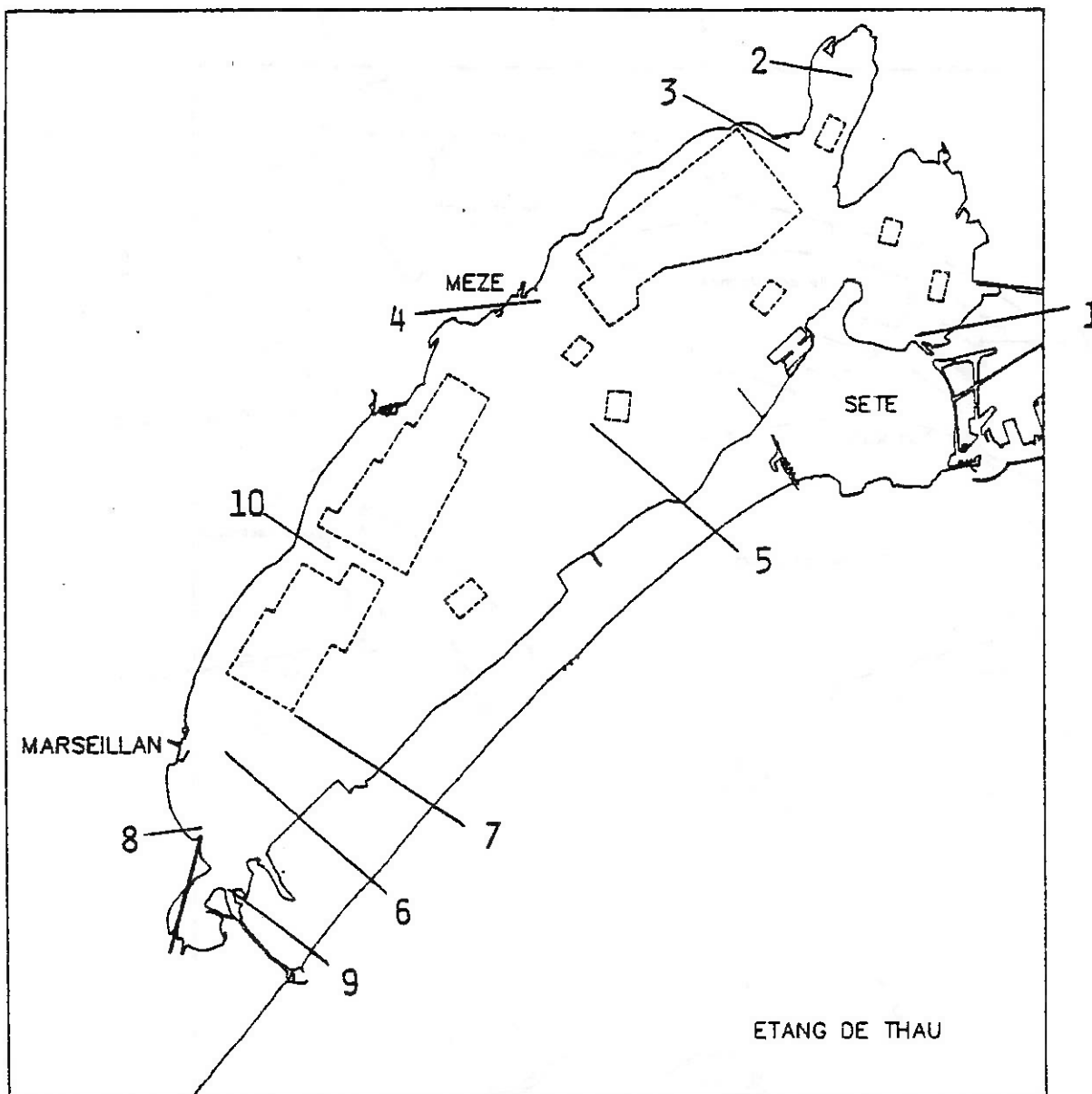


Fig. 5 Stations in the Etang de Thau

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.

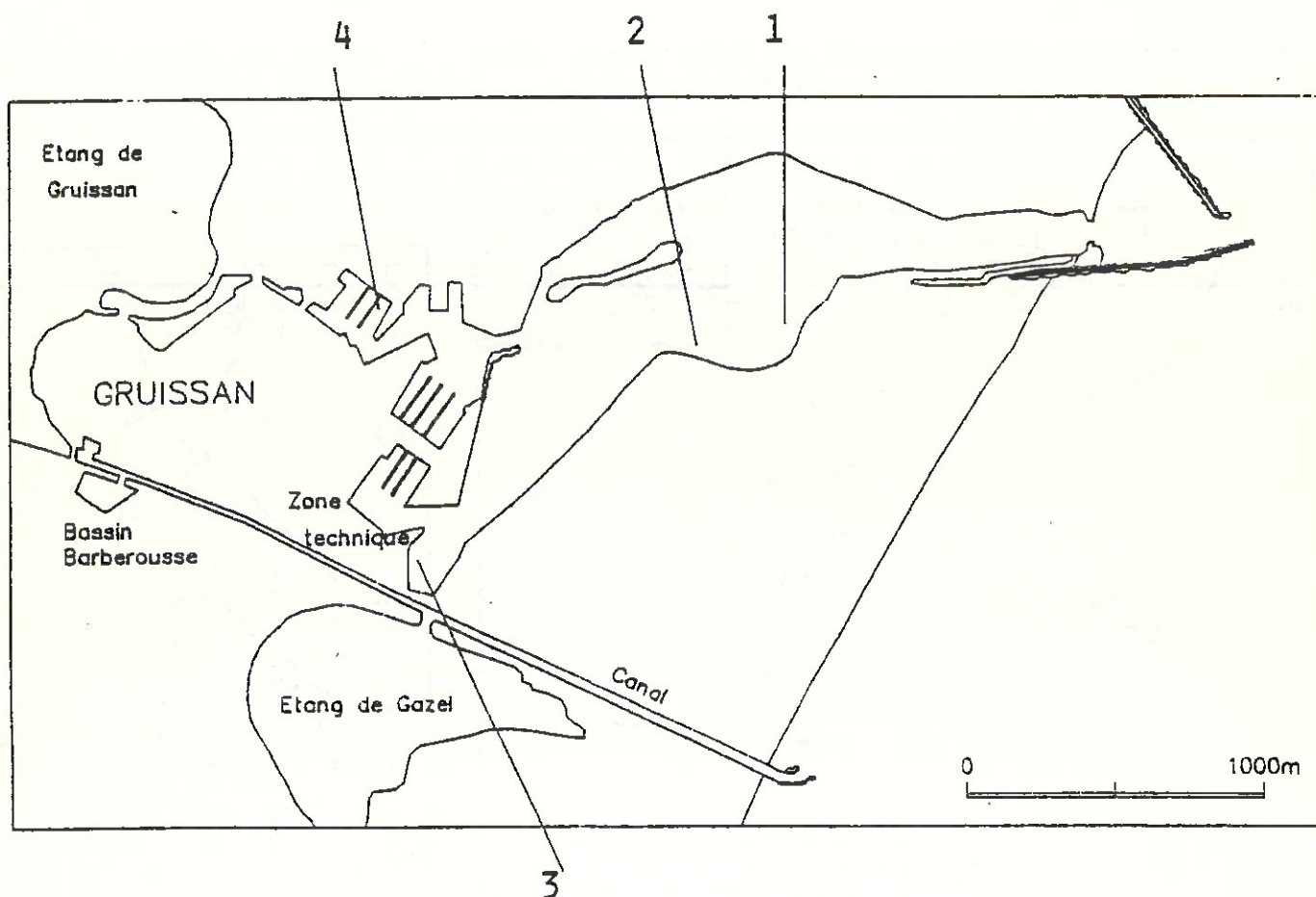


Fig. 6 Stations in the Gruissan

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).

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 $\mu\text{g l}^{-2}$. 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.

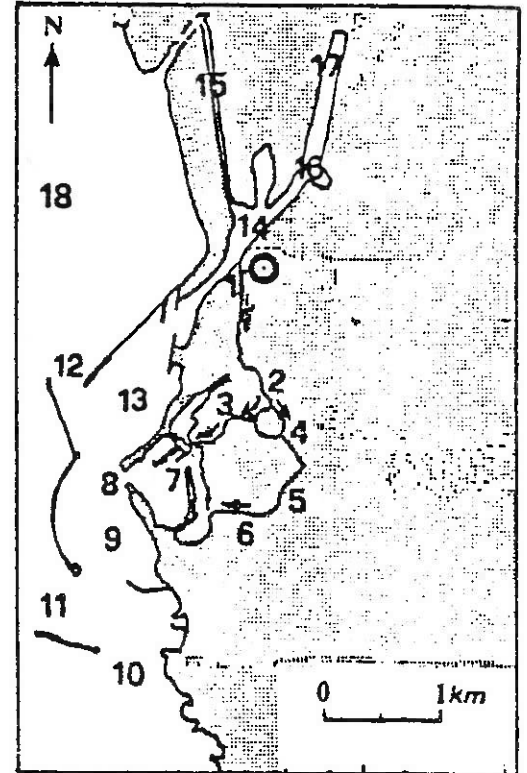
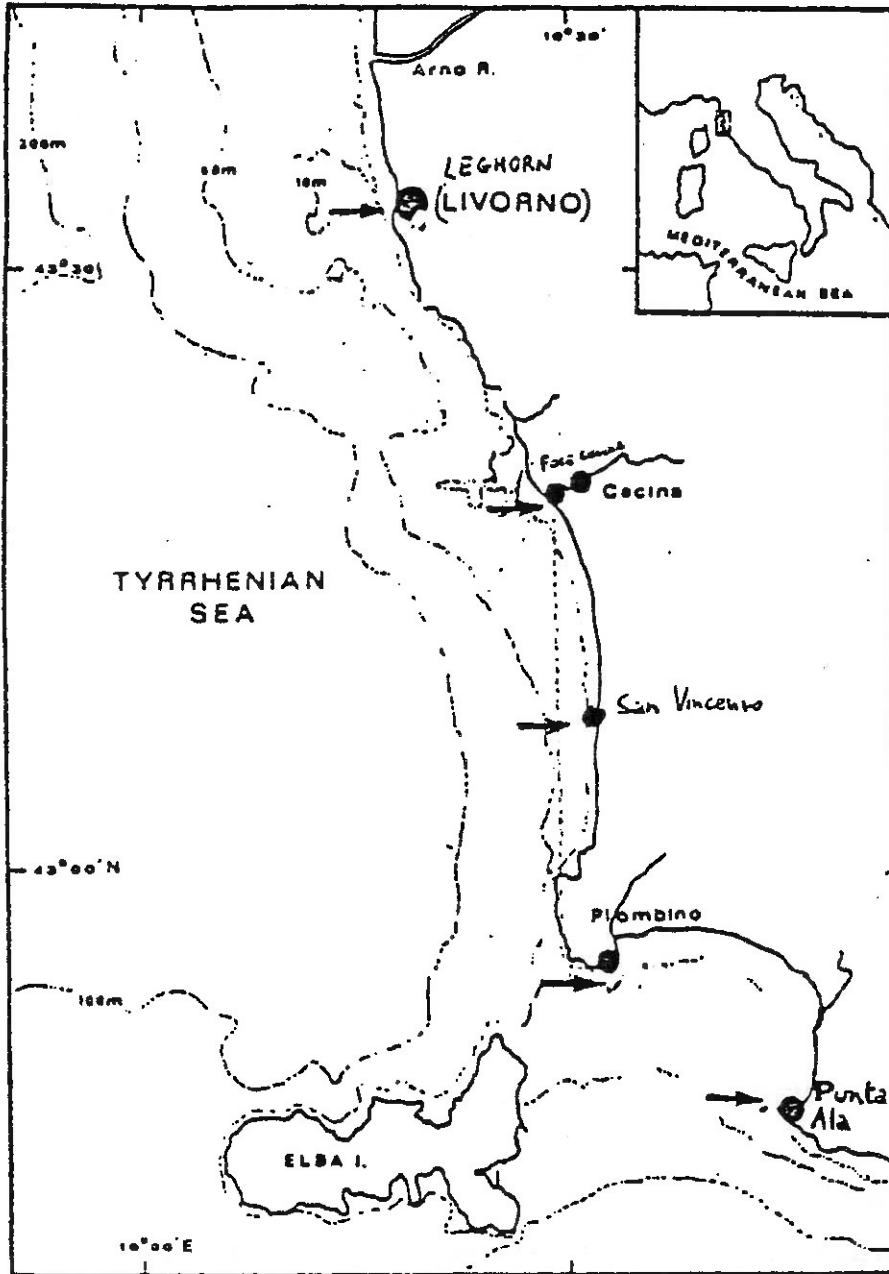


Fig. 7 Sampling locations in the North Tyrrhenian Sea with a detailed plan showing sampling sites in the Leghorn harbour area and in the "Fossi Medicei" (stations 2-6). ⊙ Power plant

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.

Antalya marina:

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

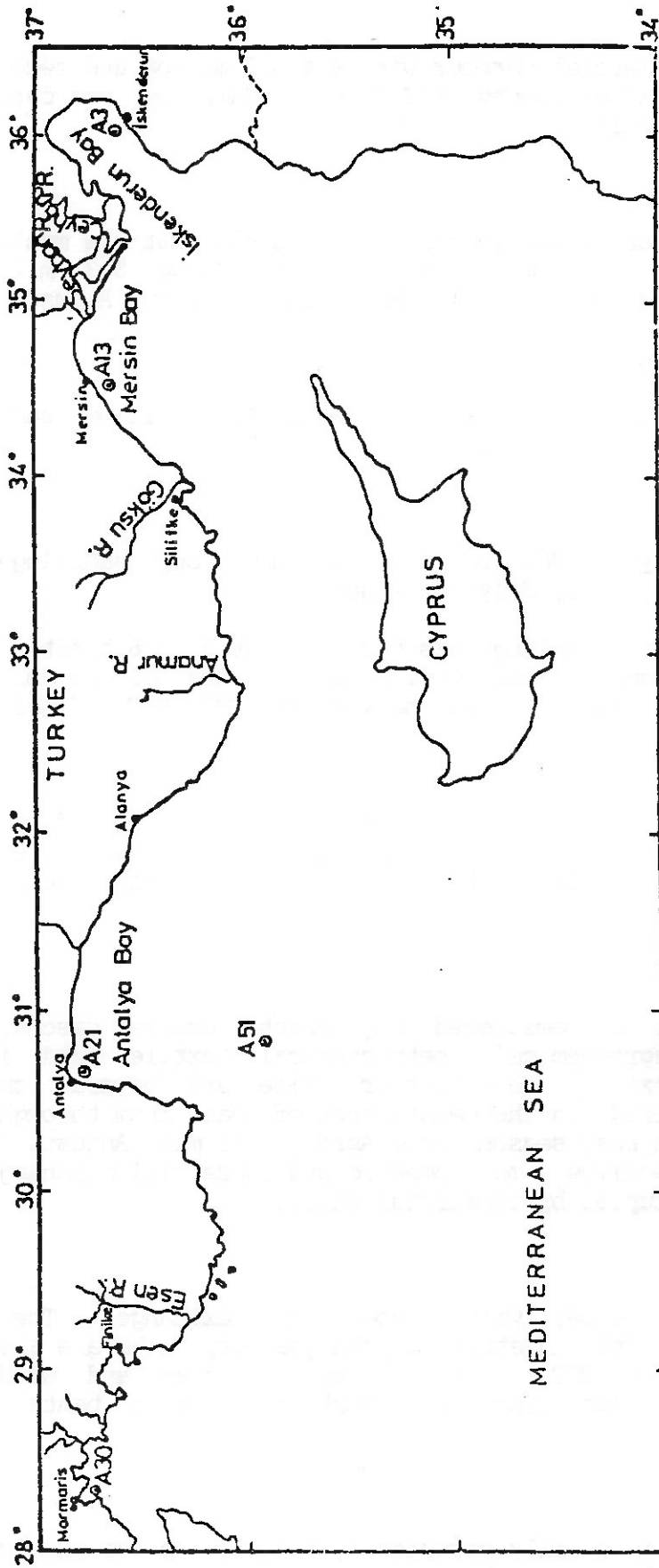


Fig. 8 Sampling locations in the Southern coast of Turkey

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-PPD 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-PPD analyses were stored at <4°C in darkness and were analysed within 2 days of collection.

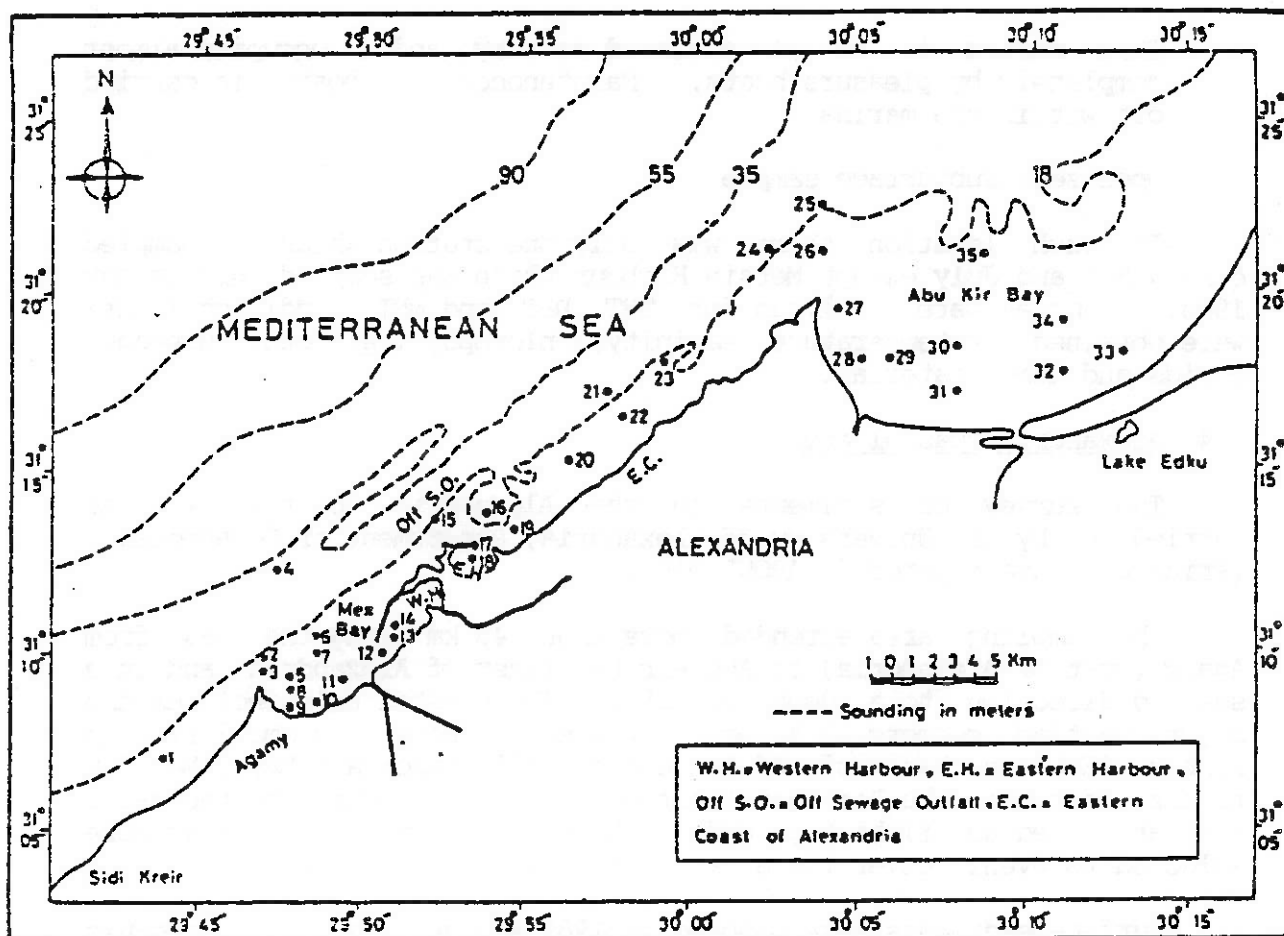


Fig. 9 Area of study and sampling stations (from O. Aboul Dahab, 1988 in press)

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 μ m 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 µl. 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 µm 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.

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.

Table I

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

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

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.

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 to 35 ng g⁻¹), 7 times greater in Eastern Harbour (260 to 35 ng g⁻¹) and about 7 times greater in Abu Kir Bay (35 to 252 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.

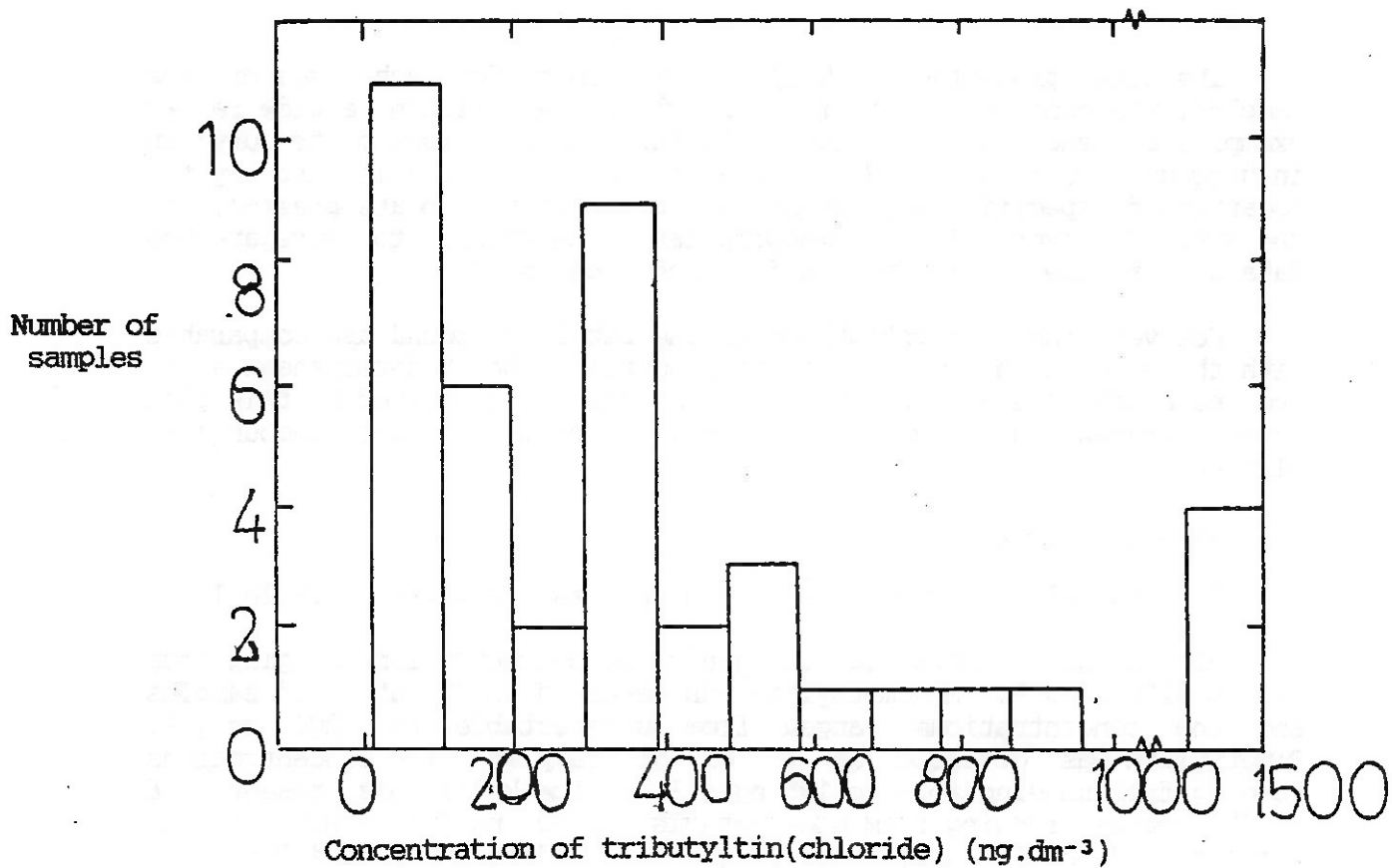


Fig. 10 TBT Concentrations in Marina Samples

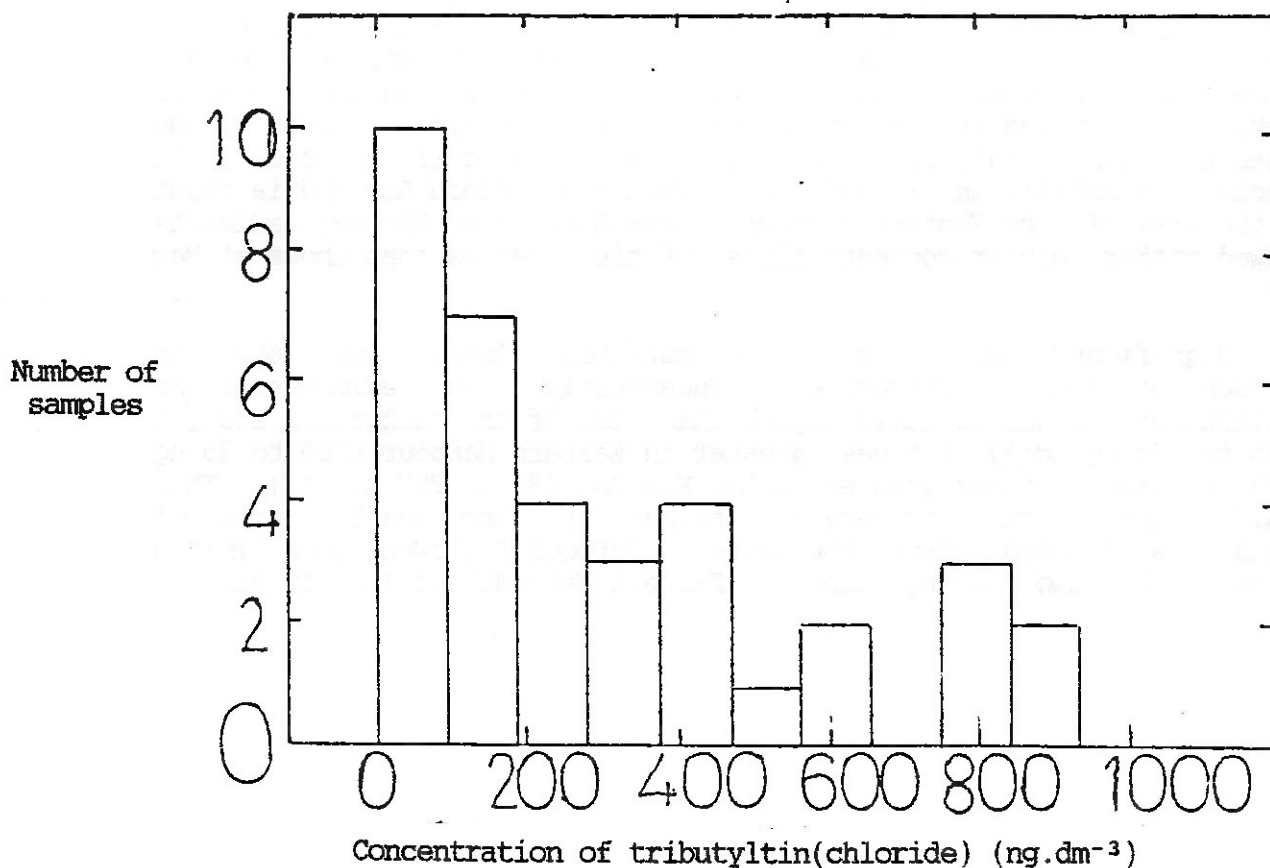


Fig. 11 TBT Concentrations in Harbour Samples

Table II

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

	I Ref. St	II Agamy	III Mex Bay	IV Western Harbour	V Off Sewage	VI Off Eastern outfall	VII Eastern Harbour	VIII Eastern coast	IX Abu Kir
Station No.	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

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 1-50 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.

6. REFERENCES

- Aboul Dahab, O. (1988), Speciation of tin compounds in sediments of the Alexandria coastal belt. Water, Air & Soil Pollution (in press).
- Braman, R.S. and M.A. Thompkins (1979), Separation and determination of nanogram amounts of inorganic tin and methyltin compounds in the environment. Anal.Chem., 51:12-19.
- 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.
- 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.
- Matthias, C.L., J.M. Bellama, G.J. Olson and F.E. Brinkman (1986), Comprehensive method for the 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.
- 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.
- 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.
- 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.

ANNEXE III

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

TABLE DES MATIERES

	<u>Page No.</u>
1. INTRODUCTION	40
2. ZONES SELECTIONNEES	41
2.1 Littoral méditerranéen de la France	41
2.2 Littoral nord de la mer Tyrrhénienne	47
2.3 Littoral sud de la Turquie	49
2.4 Zone littorale d'Alexandrie	51
3. METHODOLOGIE	51
3.1 Techniques d'échantillonnage	51
3.1.1 Eau de mer	51
3.1.2 Sédiments	52
3.2 Techniques d'analyse	53
3.2.1 Eau de mer	53
3.2.1.1 HG-AAS	53
3.2.1.2 CGC-FPD	53
3.2.2 Sédiments	54
3.3 Inter-étalonnage des techniques	54
4. RESULTATS ET DISCUSSION	54
4.1 Echantillons d'eau de mer	55
4.2 Echantillons de sédiment	57
5. CONCLUSIONS	60
6. REFERENCES	62

1. INTRODUCTION

Des composés organostanniques ont été introduits à la fin des années 1940 comme inhibiteurs de la biodégradation du chlorure de polyvinyle. Puis ils ont servi de biocides dans des procédés agricoles, et, à partir des années 1960, dans les conservateurs du bois et les traitements antisalissures (ou antifouling). A l'heure actuelle, la production mondiale d'organostanniques est de l'ordre de 40.000 t/an, dont 30% servent dans les applications biocides. C'est l'emploi des dérivés du tributylétain (TBT) comme agents antisalissures dans les peintures pour bateaux et dans les systèmes de refroidissement par eau qui suscite les plus vives préoccupations à l'égard du milieu marin.

Aux concentrations faibles et environnementales, le tributylétain est extrêmement toxique pour divers organismes marins qui ne sont pas visés par son emploi, notamment les mollusques (Cardwell et Sheldon, 1986). Ses produits de dégradation présentent une toxicité qui est inférieure de un à deux ordres de grandeur (Wong et al., 1982). Il importe donc d'opérer la distinction entre les différents organoétains présents dans les échantillons environnementaux afin de fournir aux futures réglementations une assise rationnelle, équitable et efficace.

Les sédiments incorporent temporairement et peuvent jouer le rôle de réservoirs à long terme pour de nombreux contaminants hydrophobes tels que les composés organostanniques et leurs résidus. Les contaminants liés aux sédiments peuvent être disponibles pour leur fixation par les organismes benthiques et servir de source de contaminants pour la colonne d'eau par suite de flux diffusifs et de phénomènes de resuspension/désorption.

Vu l'emploi sans cesse accru des organostanniques, et principalement du TBT, les préoccupations concernant le devenir et les effets de ces composés dans le milieu marin n'ont fait que s'accroître. Un certain nombre de pays ont déjà pris des mesures contre l'emploi de ces composés. En Méditerranée, jusqu'à présent, la France est la seule à avoir prohibé l'emploi des peintures antisalissures à base d'organoétains servant à traiter les coques de bateaux d'une longueur inférieure à 25 m. Toutefois, les Parties contractantes à la Convention de Barcelone étant légalement tenues d'éliminer la pollution par les substances énumérées à l'annexe I du Protocole relatif à la pollution d'origine tellurique, les composés organostanniques et les substances qui peuvent donner naissance à de tels composés dans le milieu marin figurent précisément dans ladite annexe.

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.

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,

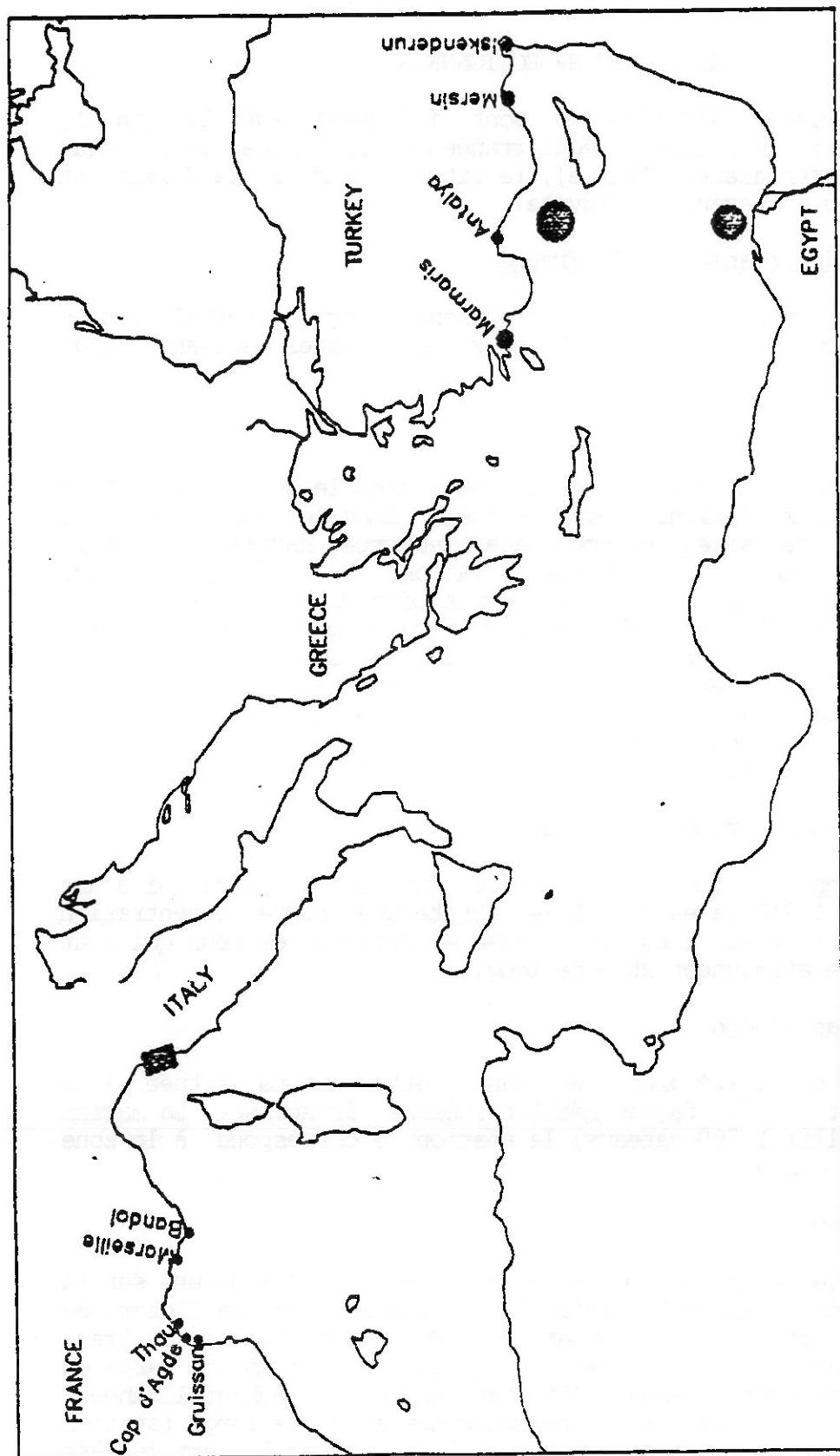


Fig. 1 Les zones de la Méditerranée sélectionnées pour l'étude pilote sur les composés organostanniques

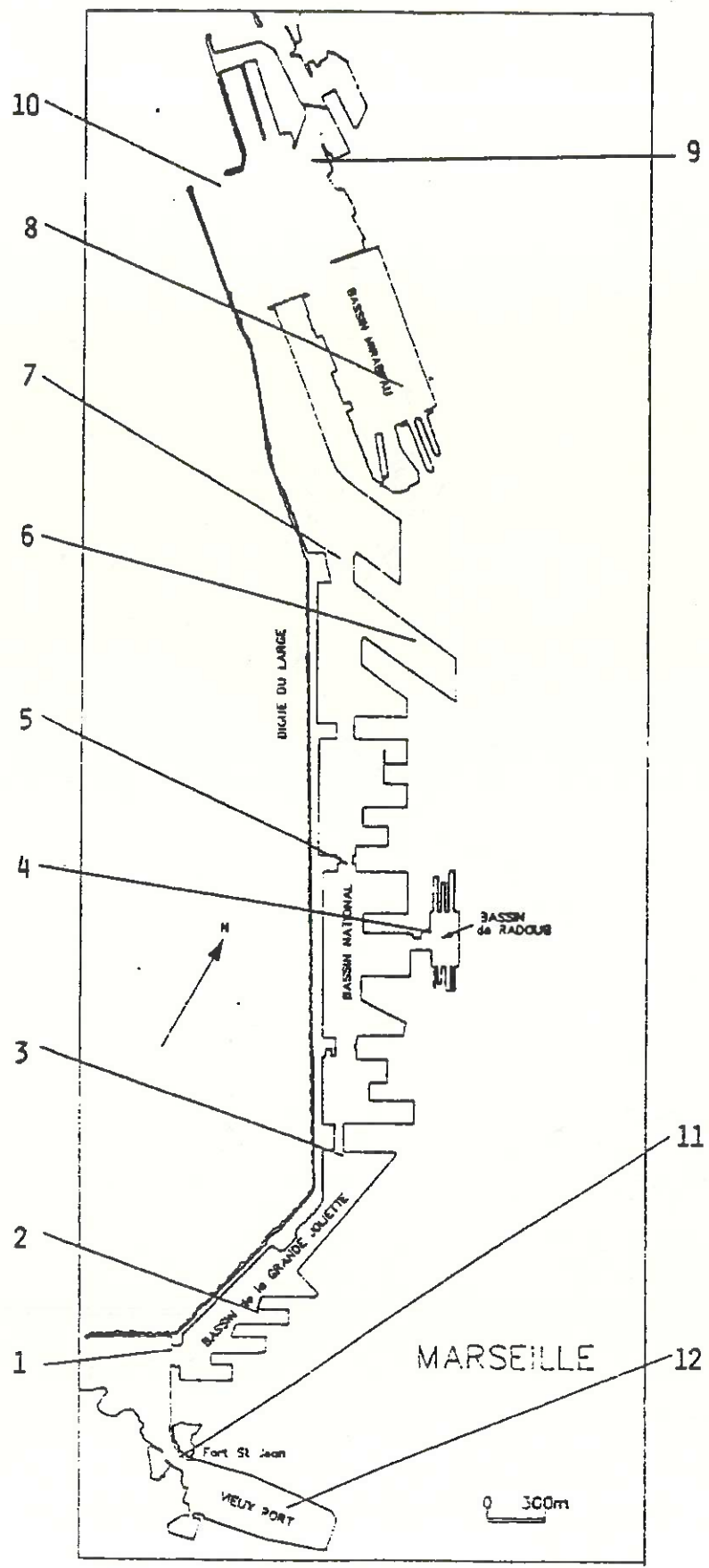


Fig. 2 Stations de la zone de Marseille

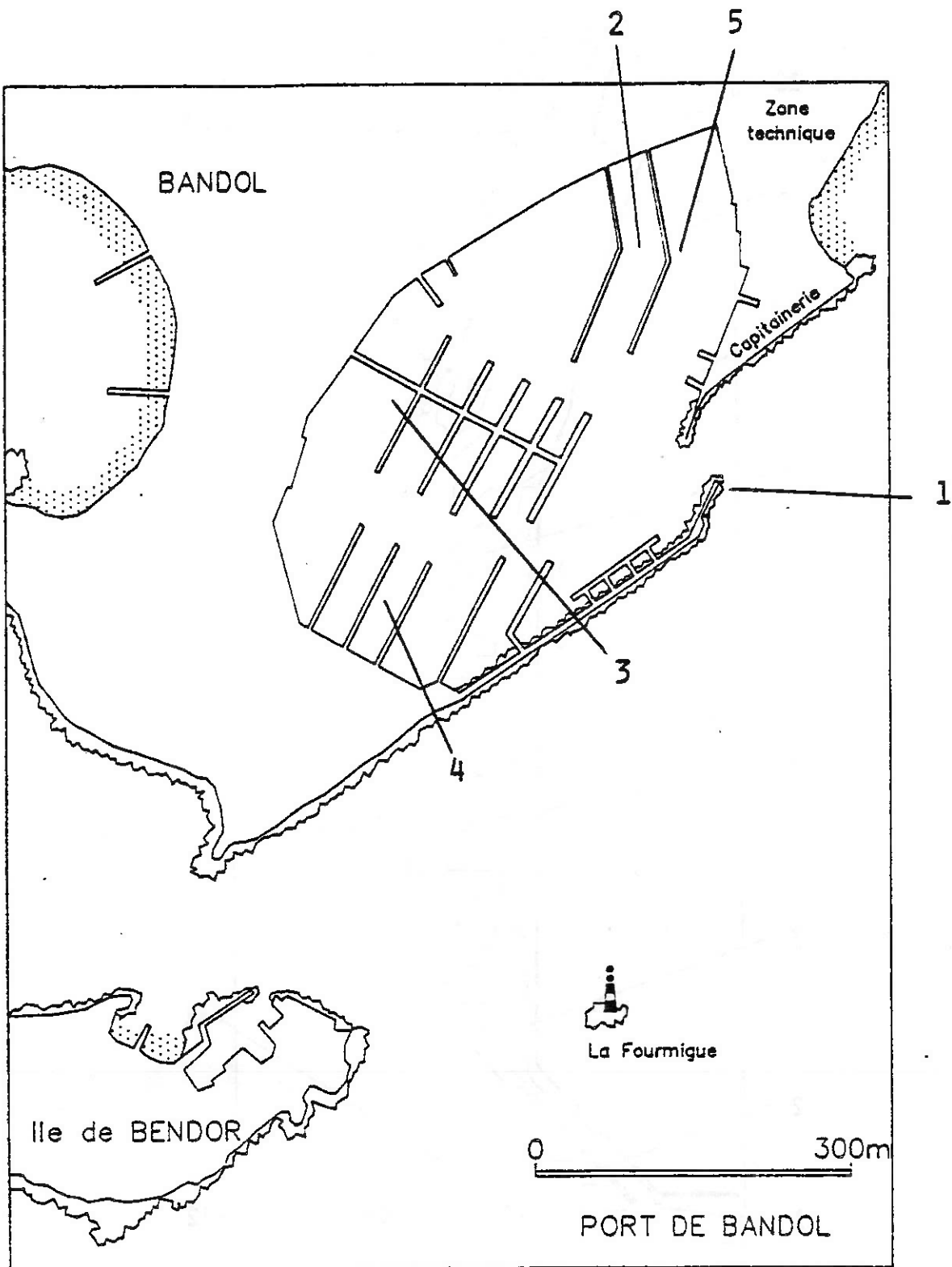


Fig. 3 Stations de la marina de Bandol

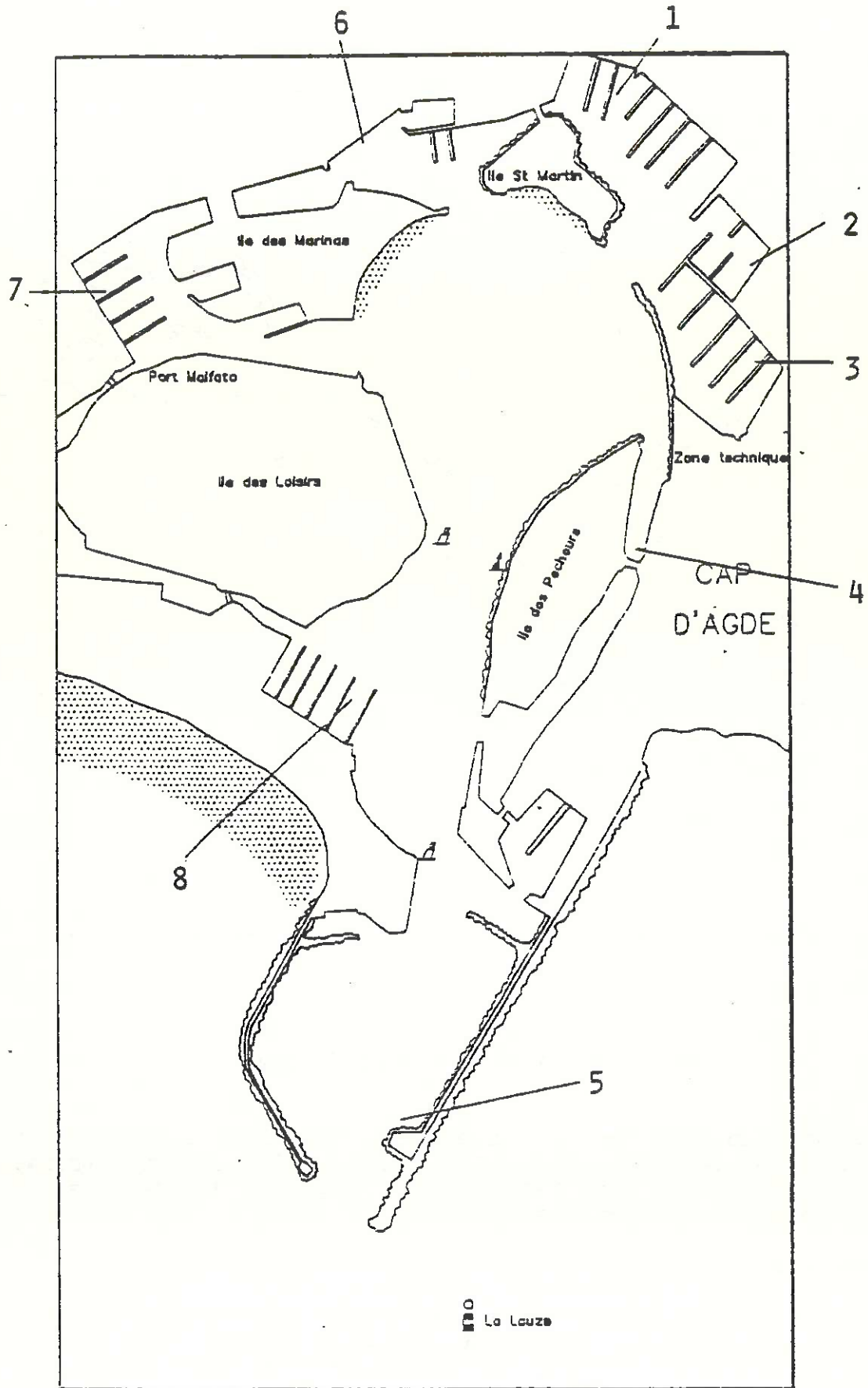


Fig. 4 Stations du Cap d'Agde

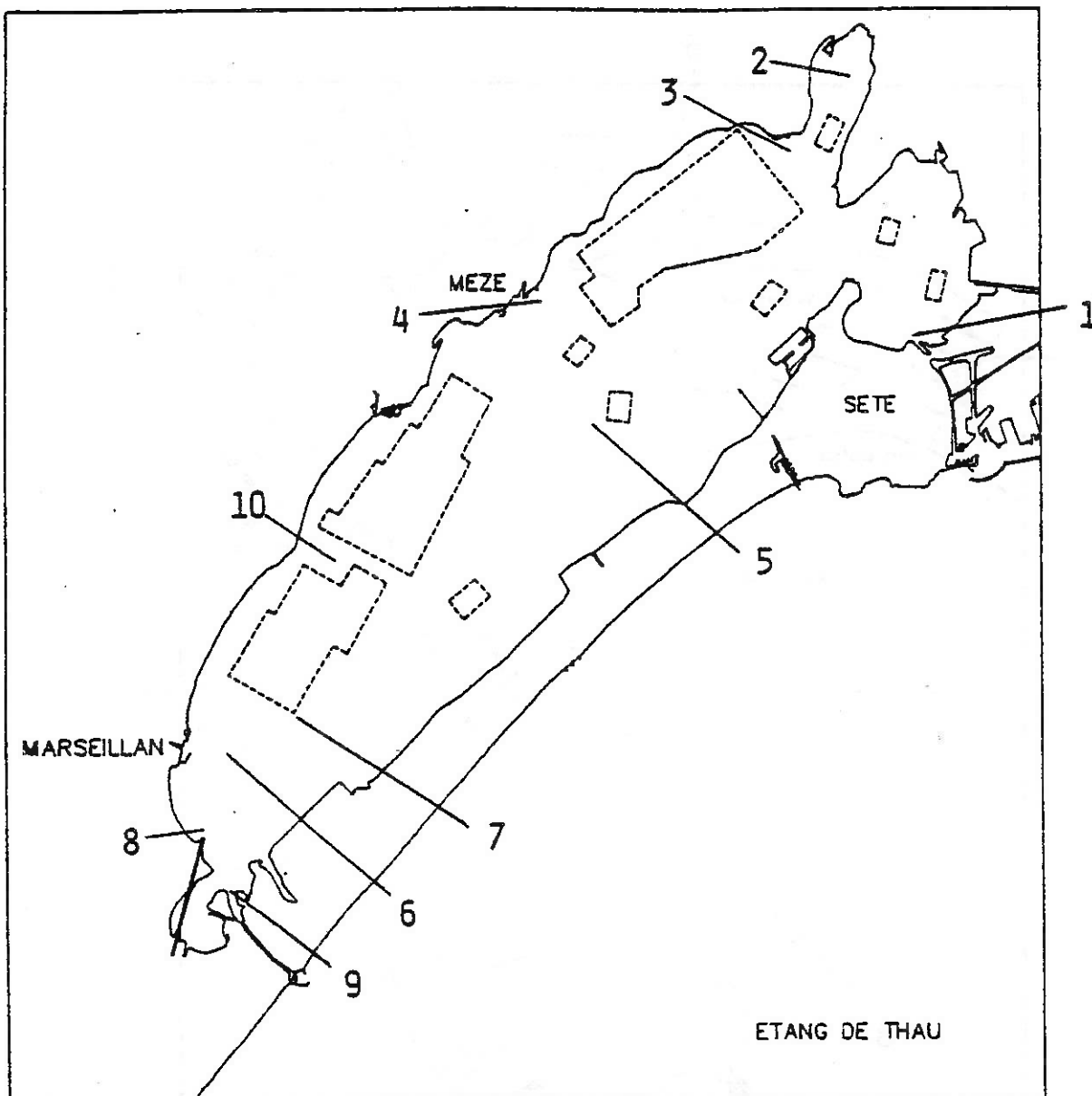


Fig. 5 Stations de l'étang de Thau

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.

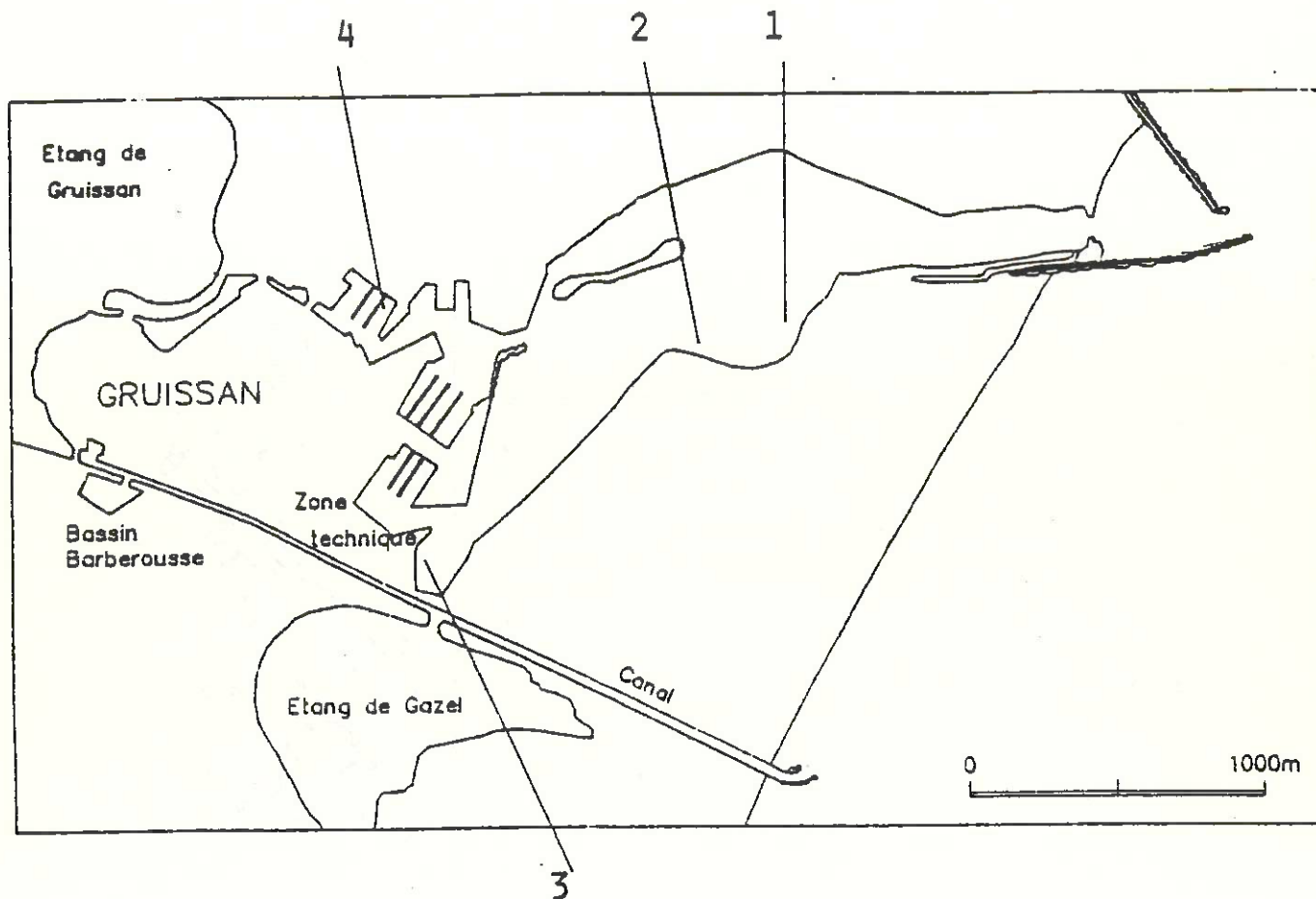


Fig. 6 Stations de Gruissan

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):

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.

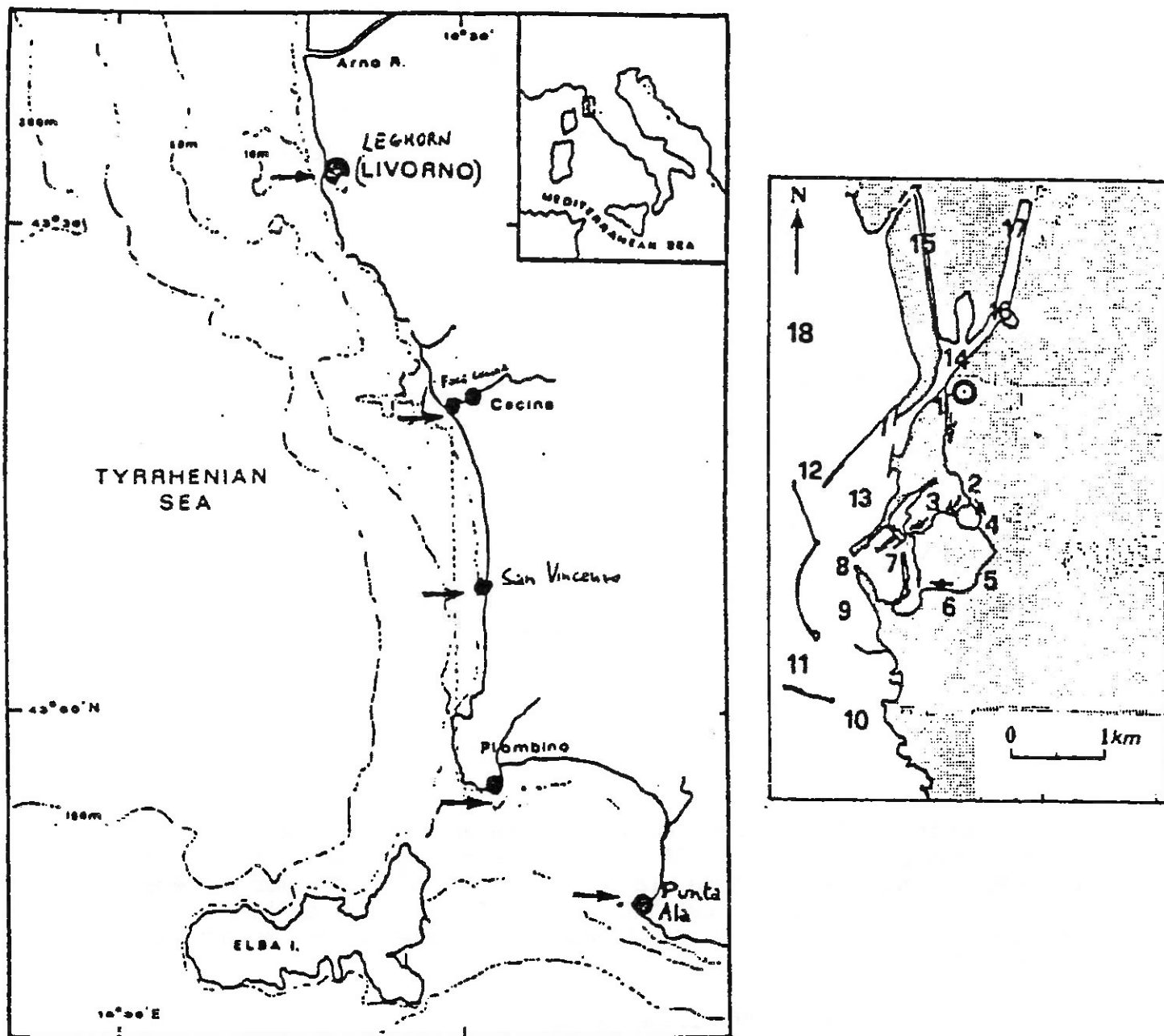


Fig. 7 Sites d'échantillonnage au nord de la mer Tyrrhénienne, avec un plan détaillé indiquant les stations de prélèvement dans le port de Livourne et les "Fossi Medicei" (stations 2 à 6). Centrale thermique

Piombino:

C'est un port commercial d'importance secondaire assorti d'une petite marina; 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, textiles, 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.

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.

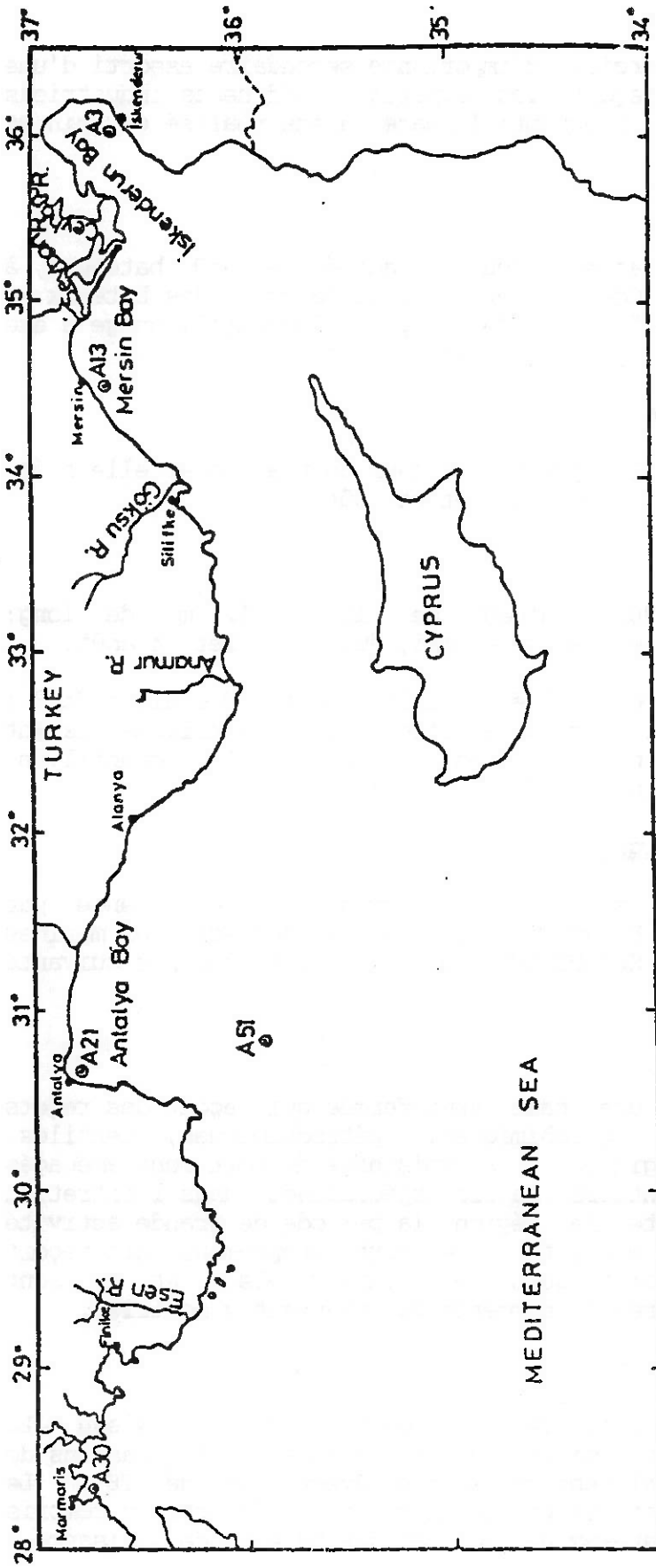


Fig. 8 Sites d'échantillonnage le long du littoral sud de la Turquie

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

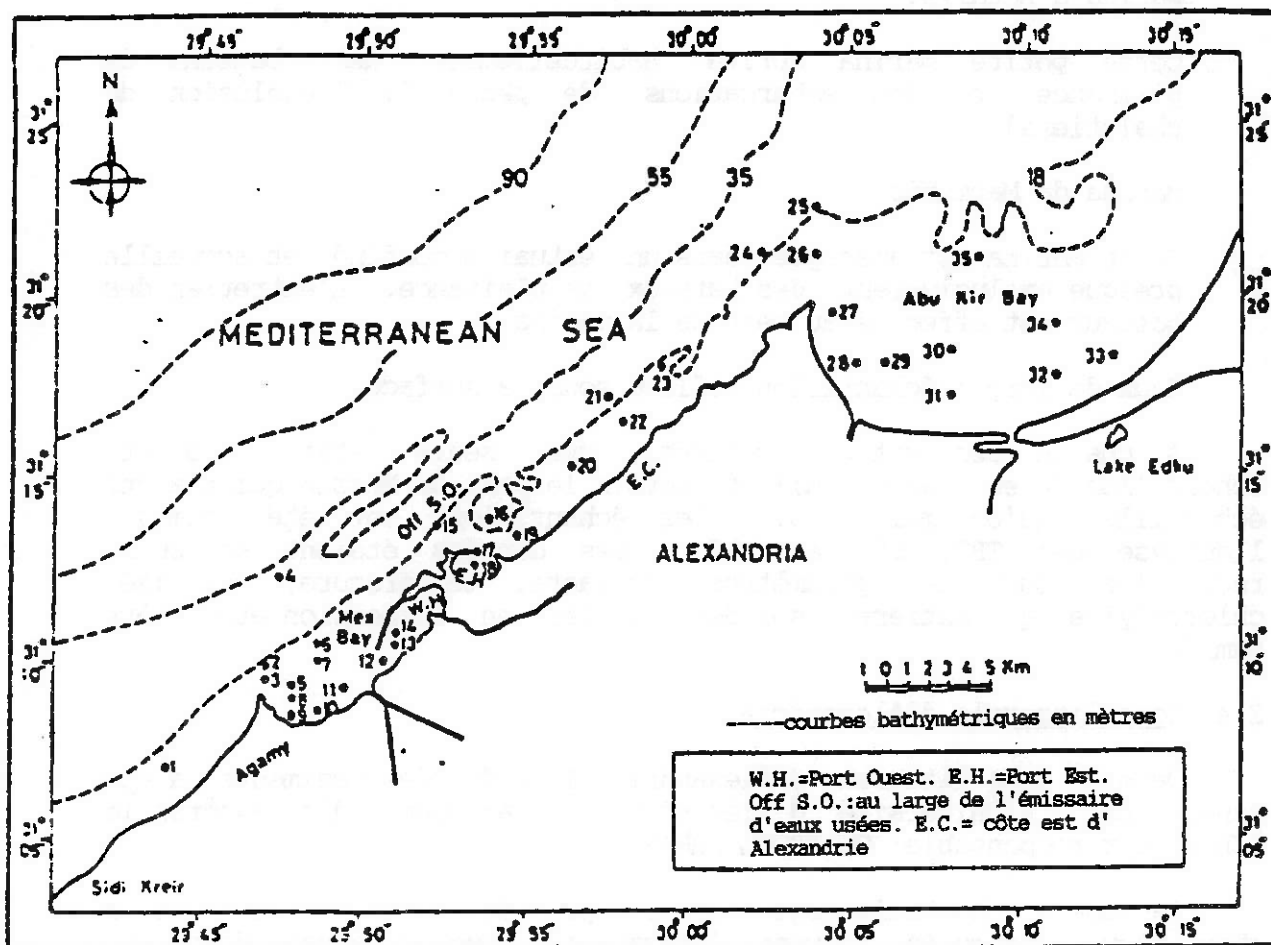


Fig. 9 Zone étudiée et stations d'échantillonnage (d'après O. Aboul Dahab, sous presse).

Les échantillons d'eau de subsurface 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-FFD 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 μ l. 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 Nucleorope R polycarbonate, 0,4 μ m). 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 ngSn 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 participant 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 analysés. 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 industriels 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

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>			
LIVOURNE (I) Emissaire de la centrale Fossi Medicei Stations 2 à 6	11930;12150 1125-3180	70;95 65-385	<100 <100
<u>PORTS</u>			
MARSEILLE (F) Stations 1 à 10	41-201	38-141	20-98
LIVOURNE (I) Stations 7 à 17	<20-810	<20-340	<100
PIOMBINO (I)	<20	<20	<100
ISKENDERUN (T) Station A.3	<10;83	56;484	8;2774
MERSIN (T) Station A.13	936	266	30
<u>MARINAS</u>			
GRUISSAN (F) Stations 3 et 4	16;102	17;26	4;9
THAU (F) Stations 4 et 6	54;59	23;25	8;38
CAP D'AGDE (F) Stations 1 à 8	34;536	16-36	16-56
BANDOL (F) Stations 1 à 5	10-390	<1-161	<1-83
MARSEILLE (F) 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
MARMARIS (T) Station A.30	11-353	121-742	<0.5
ANTALYA (T) Station A.21	154;184	121;677	<0.5
<u>MARICULTURE</u>			
GRUISSAN (F) Stations 1 et 2	13;17	16;16	10;10.5
THAU (F) 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.

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.

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

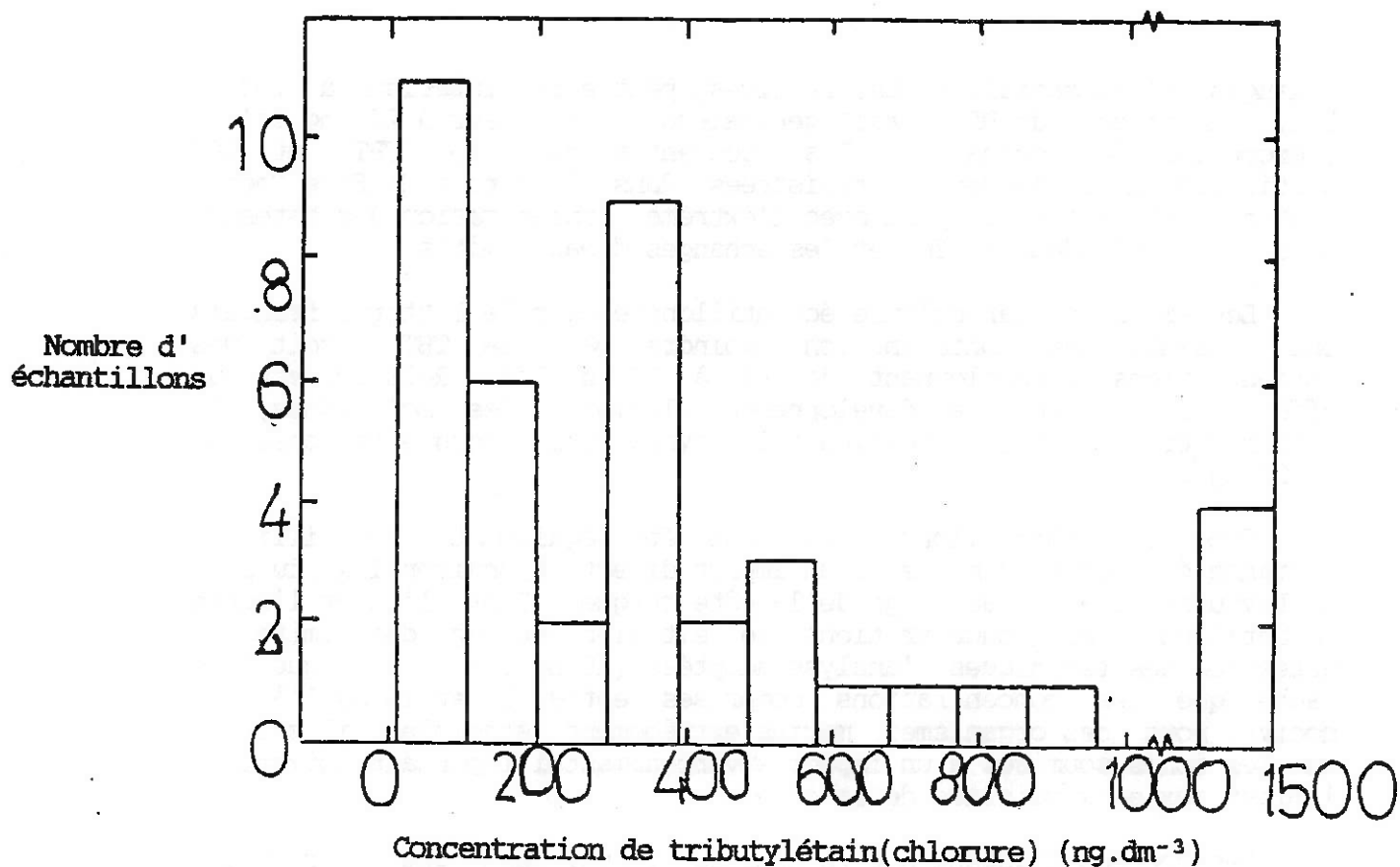


Fig. 10 Concentrations de TBT dans les échantillons de marinas

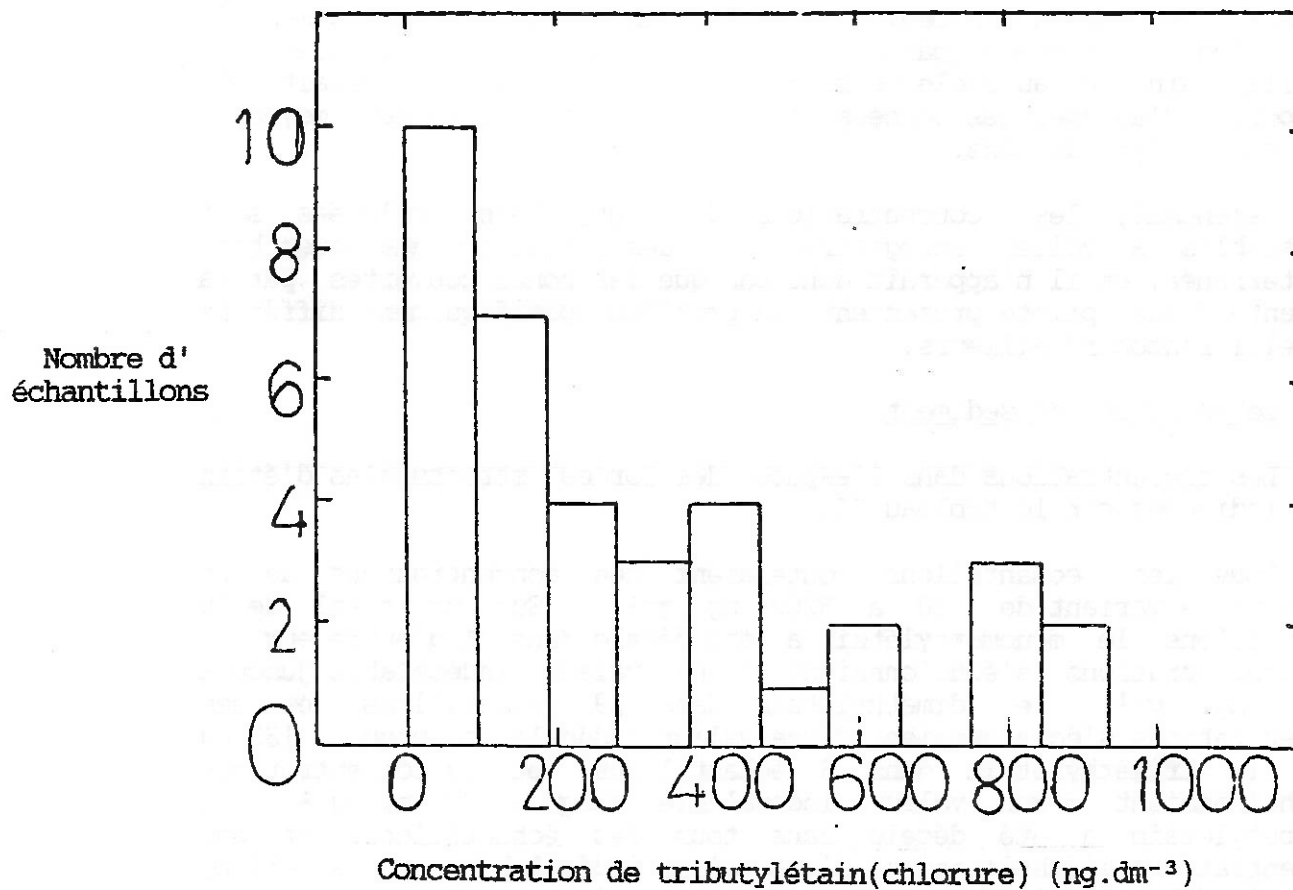


Fig. 11 Concentrations de TBT dans les échantillons de ports

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).

	I St. de réf.	II Agamy	III Baie de Mex	IV Port Ouest	V au large des rejets d'eaux usées	VI au large de l' émis- saire est	VII Port Est	VIII Côte est	IX Abu Kir
Station No.	4	1-3	5-11	12-14	15	16	17-18	19-26	27-35
Nombre d'échantillons	1	3	7	3	1	1	2	8	9
Sn inorganique	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
MT total	15	32	104	1136	155	45	545	64	173
% MMT/MT total	0	63	68	88	0	0	91	68	70
% DMT/MT total	100	37	32	7	45	100	4	32	30
% TMT/MT total	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
BT total	45	97	294	1610	295	275	518	186	401
% MBT/BT total	0	38	19	22	15	20	27	32	20
% DBT/BT total	22	15	16	19	22	22	23	34	15
% TBT/BT total	78	47	65	59	63	58	50	34	65

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.

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.

6. REFERENCES

- Aboul Dahab, O. (1988), Speciation of tin compounds in sediments of the Alexandria coastal belt. Water, Air & Soil Pollution (in press).
- Braman, R.S. and M.A. Thompkins (1979), Separation and determination of nanogram amounts of inorganic tin and methyltin compounds in the environment. Anal.Chem., 51:12-19.
- 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.
- 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.
- Matthias, C.L., J.M. Bellama, G.J. Olson and F.E. Brinkman (1986), Comprehensive method for the 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.
- 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.
- 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.
- 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.

