

## ORGANOTIN POLLUTION IN THE MARINE ENVIRONMENT

(Review)

Lale KIRLI\*

University of Kocaeli, Faculty of Engineering, Department of Environmental Engineering, 41040,  
Izmit, Kocaeli, TURKEY, e-mail: laleklr@kou.edu.tr

### ABSTRACT

The literature related to organotin compounds has been reviewed in this article. Tributyltin (TBT) has been used extensively as a biocide in antifouling paints for ship hulls. This organometallic compound is very efficient in preventing settlement of organisms on ships' hulls, but has deleterious effects in non-target organisms. Especially gastropods and bivalves are among the most sensitive organisms. Due to their sensitive response several snail species have been used world wide as bioindicators of TBT pollution. In 1989 the European Union published a Directive (89/677/CEE) banning TBT from vessels smaller than 25 m. Following the ban on TBT-based antifouling paints in most of the developed countries, monitoring programs are currently carried out in order to assess the effectiveness of present regulation. Surveys carried out in different coastal areas and offshore waters and open seas. Monitoring data reveal that organotin compounds are ubiquitous in aquatic organisms and marine system. Therefore TBT pollution is still a major problem. In the review article, the chemical structure of organotin compounds, their detection methods in the samples which were collected from abiotic and biotic environment and produced the functional and structural changes on the bioindicator organisms have been discussed. The problems that could result from the legal regulations banning the organotin compounds in the antifouling paints have been emphasized.

**Key Words:** Bioindicator, global pollution monitoring, imposex, organotin compounds, tributyltin (TBT)

## DENİZLERDE ORGANOKALAY KİRLENMESİ

(Derleme)

### ÖZET

Bu derlemede organokalay bileşikleri ile ilgili kaynaklar gözden geçirilmiştir. Gemi karınlarındaki antifouling boyalarda biyosit olarak büyük ölçüde Tributylkalay (TBT) kullanılmaktadır. Bu organometal bileşiği gemi karınları üzerine yerleşen organizmaların önlenmesinde çok etkilidir, fakat hedef olmayan organizmalara zararlı etkileri vardır. Özellikle gastropodlar (karından bacaklılar) ve bilvalveler (çift kabuklular) en duyarlı organizmalar arasındadır. Bütün dünyada duyarlı cevaplarından dolayı çeşitli salyangoz türleri TBT kirlenmesinde biyoindikatör olarak kullanılmaktadır. 1989'da Avrupa Birliği 25 m'den küçük deniz araçlarında TBT'yi yasaklayan bir kararname çıkarmıştır (89/677/CEE). TBT bazlı antifouling boyaların yasaklanmasını takiben gelişmiş ülkelerin çoğunda mevcut düzenlemelerin etkinliğini tayin etmek için sürekli izleme programları gerçekleştirilmiştir. Araştırmalar farklı kıyı bölgeleri, kıyılardan uzak sular ve açık denizlerde yapılmıştır. İzleme sonuçları organokalay bileşiklerinin sucul organizmaların ve deniz sistemlerinin her yerinde bulunduğunu göstermiştir. Bu nedenle TBT kirlenmesi hala büyük bir problemdir. Derlemede organokalay bileşiklerinin kimyasal yapısı, biyotik ve abiyotik çevreden alınan örneklerdeki miktar tayinleri, biyoindikatör canlılarda oluşturduğu yapısal ve işlevsel değişiklikler üzerinde durulmuştur. Antifouling etkili gemi boyalarına organokalay bileşiklerinin katılmasını yasaklayan düzenlemelerin oluşturabileceği sorunlara dikkat çekilmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Biyoindikatör, küresel kirlilik izleme, imposeks, organokalay bileşikleri, tributylkalay (TBT).

## 1. GİRİŞ

Kalay insanların Bronz Çağından beri kullandıkları bir metal olmasına rağmen, organokalay bileşiklerinin üretilmesine II. Dünya Savaşı yıllarında başlanmıştır. Savaş sonrası gelişen endüstriyel faaliyetlerde ve ziraatte bu bileşiklerin değişik amaçlarla kullanıma alındığını görmekteyiz.

Endüstriyel amaçlarla üretilen bütün organokalay bileşiklerinde, kalay dört değerlidir. Bu bileşiklerde en az bir tane karbon-kalay bağı vardır. Genel formülleri  $R_{(4-n)}SnX_n$  şeklinde verilir.  $n=0-3$  arasında olabilir. R merkezdeki kalay atomuna kovalent bağla bağlanmış alkil veya aril yapılu grubu, X ise  $-OH$ ,  $-SH$ ,  $-OSnR_3$ ,  $-OR$  gibi bir anyonu gösterir.

Endüstride kullanılan önemli organokalay bileşikleri mono-, di-,tri- süstitüe butilikalay veya fenilikalay bileşikleridir. MBT (monobutilikalay), DBT (dibutilikalay), TBT (tributilikalay), MPT (monofenilikalay), DPT (difenilikalay), TPT (trifenilikalay) en fazla kullanılan organokalay bileşikleridir (1). Mono- ve di- süstitüe bileşikler PVC stabilizatörü, katalizör, ahşap koruyucusu gibi amaçlarla kullanılırken, triorganokalay bileşikleri biosit özellikleri nedeniyle şamandıra gibi deniz içi araçlarda, özellikle gemi karinası boyalarında antifouling katkı maddesi ve ziraatte pestisit olarak kullanılırlar (2).

Denizlerdeki insan yapısı araç ve gereçlerin yüzeylerine tutunarak yaşayan organizmaların gelişimine "fouling olayı" denir. Bu organizmaların ortak özellikleri kendilerini su hareketlerinden ileri gelebilecek her türlü etkiye karşı koyabilecek şekilde tespit etmiş olmalarıdır. Bunun sonucu deniz suyunun temas ettiği yüzeylerde kütleler halinde birikir ve zararlara neden olurlar. Fouling olayının özellikle gemilerin hızını azaltıcı etki gösterdiği bilinmektedir. Örneğin yeni inşa edilen bir geminin suya indirilmesinden altı ay sonra normal hızını yapabilmesi için %30 oranında daha fazla yakıt gereksinimi olacağı ve bu hız azalışının zamanla artacağı saptanmıştır. Bu nedenle gemi karinaları ve deniz içi araçların yüzeylerinde antifouling etkili kimyasalların kullanılmasına ihtiyaç duyulur (3).

Topraktan gelen sızıntılar, plastiklerde havanın etkisiyle meydana gelen değişmeler, gemi boyalarından serbest hale geçen bileşikler veya dökülen partiküller, kentsel atıksular organokalay bileşiklerinin su ortamına girmesine neden olur ve çevre problemleri yaratır. Özellikle TBT'nin kullanımından oluşan sucül kirlenme, hedef olmayan deniz organizmalarını da etkilediği için dünyadaki tüm ülkeleri ilgilendiren bir sorun haline gelmiştir.

### 1.1. İndikatör Deniz Canlıları

Deniz ekosisteminde organokalay bileşiklerinin etkileri imposeks, kabuklularda şekil bozuklukları, midye larvalarının ölümü gibi değişik şekillerde belirir. Bu olumsuz etkiler 1980'li yıllarda Fransa'da istiridyelerde keşfedildi ve Fransız yetkililer 1982 yılında 25 m'den daha uzun deniz araçlarında TBT içeren boyaların kullanımını yasakladılar. Birkaç yıl sonra benzer kararlar İngiltere, ABD, İsveç, Hollanda, Yeni Zelanda ve Japonya'da alındı ve 1989 yılında Avrupa Birliği de aynı

## 1. INTRODUCTION

Although human beings have used tin since the Bronze Age, the production of organotin compounds started around the World War II. The usage of these compounds for various purposes in industrial processes and agriculture is extensively increased especially after the war.

The tin is a tetravalent atom in all industrially produced organotin compounds that have at least one tin-carbon bond. The general formula for these organotin compounds is  $R_{(4-n)}SnX_n$  with  $n=0-3$ . Here, R represents the alkyl or aryl groups that are bound covalently with the central tin atom, and X represents the anions as  $-OH$ ,  $-SH$ ,  $-OSnR_3$ , or  $-OR$ .

The most significant organotin compounds used in the industry are mono-, di-, tri-substituted butyltin and phenyltin compounds. Monobutyltin (MBT), dibutyltin (DBT), tributyltin (TBT), monophenyltin (MPT), diphenyltin (DPT), and triphenyltin (TPT) are the most commonly used organotin compounds (1). While mono- and di-substituted compounds are used as PVC stabilizers, catalysts, and wood preservatives, triorganotin compounds are usually used antifouling agent in the paints due to their biocide characteristics. The triorganotin compounds are especially used in the marine equipments like buoy and ship hulls and as pesticides in the agriculture (2).

The settlement and growth of the organisms living on to the surfaces of the manmade vessels and equipments is called "fouling fact". The fact that they are located so as to protect themselves from any effect that can come from water movements is the common characteristics of these organisms. Therefore, they settle in the mass on the vessel surfaces that the sea water touches and cause damage. The "fouling fact" especially reduces the speed of the ships. In one study, it was indicated that a newly constructed ship would require %30 more fuel after 6 months of operation in order to obtain the normal speed. Hence, the chemicals having antifouling effect are usually applied on the surface of the ship hulls and the sea vessels (3).

The most significant pathways for organotin contamination in the environment are leachate from soil, changes in the plastics due to atmospheric effects, the release of compounds from ship paints or spilled particles, and municipal wastewater. The marine pollution caused by extensive TBT usage became a world wide problem since TBT affects the non-target organisms.

### 1.1. Indicator Sea Organisms

The effects of the organotin compounds on marine ecosystems appear in different ways such as imposex, structural deformations in crustaceans, and mussel larvae mortality. After the negative effects were observed in oysters in France, the TBT usage in the sea vessels longer than 25 m was banned by the French authorities in 1980s. Following years, similar regulative measures were taken by UK, USA, Switzerland, The Netherlands, New Zealand, Japan and the European Union (89/677/CEE) (4).

kararı kabul etti (89/677/CEE) (4). IMO (International Maritime Organization) 1 Ocak 2003 tarihinden sonra TBT bazlı antifouling katkılı boyaaların gemilerde kullanımını bütün dünyada yasaklanmıştır. IMO, TBT'nin 1 Ocak 2008 tarihinden sonra tamamen yasaklanmasını sağlamak için MEPC (The Marine Environmental Protection Committee) tarafından geliştirilen anlaşmayı kabul etmiştir (5).

Antifouling etkili organokalay bileşikleri hedef olmayan deniz organizmalarını da etkiler. Özellikle gastropoda ve bivalvia sınıfından canlılar toksik etkilere en duyarlı canlılardır. Ortamdaki TBT miktarı ~1 ng/L olduğu zaman hormonal etkiler gözlenmektedir (1). Imposeks, dişi gastropodlarda erkek seks karakterlerinin oluşmasıdır. Dişilerde bir penis ve sperm kanalı gelişmeye başlar ve ileri aşamalarda sperm kanalının yumurta kanalı üzerine yerleşmesi ile kısırılık oluşur (6). Imposeks 1970'li yıllarda ilk defa Blaber tarafından *Nucella lapillus*'ta tanımlanmış, sonuçları özellikle TBT ile ilişkilendirilmiştir. Imposeks daha sonra bütün dünyada 63 cinsten 118 gastropod türü üzerinde araştırılmış ve türlerin çoğunda geriye dönüşümsüz olduğu görülmüştür (7). Duyarlı cevaplarından dolayı çeşitli deniz salyangozu türleri TBT kirlenmesinin biyoindekatörü olarak kullanılmaktadır (6).

İtalya'da Sicilya adası kıyılarında gastropodlardaki imposeks oluşum sıklığı değerlendirilmiş, deniz trafiğinin az olduğu veya doğal deniz koruma alanları içinde kalan bölgelerde daha az imposeks olayına rastlanmıştır (8). Kanada Vancouver ve Victoria'da 1999 yılında yapılan çalışmalarda 15 bölgeden toplanan gastropodlar ve bivalve sınıfı canlılarda TBT konsantrasyonları ve imposeks olayı incelenmiştir. Neogastropodlar Vancouver çevresinde bulunamamıştır. Çünkü çok şiddetli TBT kirliliği nedeniyle neogastropod nüfusu yok olmuştur. Vancouver çevresindeki midye türünün (*Mytilus trossulus*) dokularında yüksek konsantrasyonda TBT saptanmıştır. TBT kirliliğinin Vancouver bölgesinde devam ettiği, Victoria bölgesinde ise azalma olduğu gözlemlenmiştir (9).

TBT yasaklamalarının sonrasında Avustralya'da Yeni Güney Galler kıyılarında imposeks araştırması gastropod sınıfından *Thais orbita* ile yapılmıştır. *T. orbita* diğer gastropodlarla beslenen bir deniz salyangozudur. Bu canlıda yapılan incelemeler 1989'dan bu yana uygulanan kısıtlamaların etkili olduğunu ve imposeks olayında azalma meydana geldiğini göstermiştir. Ancak limanlar, körfezler imposeks için hala sıcak noktalar (7). Yine Avustralya Victoria'da Phillip Körfezi limanında *T. orbita* ile yapılan çalışmalarda da yasağın etkili olduğu teyit edilmekle beraber, Melbourne gibi aktivitesi yüksek limanlarda TBT kirlenmesinin devam ettiği gözlenmiştir (10).

TBT yasaklamalarından sonra imposeks düzeyi ile ilgili çalışmalar Portekiz'de de yapılmıştır. 1995-1996 yıllarında Portekiz'in, kuzeyden güneye uzanan 600 km'lik kıyı şeridinde 27 bölgeden alınan deniz salyangozu (*Nucella lapillus*) örnekleri ile gerçekleştirilen çalışmalar sonrasındaki sonuçlar, 2000-2001 yılında aynı bölgeden alınan örneklerle karşılaştırılmıştır. Imposeks düzeyinin Portekiz sahillerinde hala yüksek olduğu görülmektedir.

In the January 1st of 2003, the usage of TBT based antifouling paints for ships was banned all over the world by the International Maritime Organization (IMO). The usage of TBT will be completely banned after the January 1st of 2008, as a result of treaty stated by the Marine Environmental Protection Committee (MEPC) (5).

The organotin compounds with antifouling effects have an influence on non-target marine organisms. The gastropods and bivalves are especially among the most sensitive organisms to toxic effects. Endocrine effects were observed at levels of ~1 ng/L (1). Imposex is the imposition of male sexual characteristics upon female gastropods. A penis and a vas deferens develop in females, and in advanced stages of imposex, the growth of a vas deferens locate in occlusion of oviduct, thus causing sterility.(6). Imposex was first defined in *Nucella lapillus* by Blaber in 1970s and the results were related especially to the TBT. After that, imposex was searched on 118 gastropods from 63 species all over the world, and it was observed that it was unrecoverable for most of the species (7). Various kinds of sea snail species were used as bioindicators for TBT pollution due to their sensitive responds (6).

In Italy, the gastropods from the Sicilian coasts, the imposex formation frequency was evaluated and less imposex facts were observed in the regions having low shipping densities and located in the natural sea protection areas (8). In 1999, the TBT concentrations and imposex facts were observed in gastropods and bivalves collected at 15 sites at Vancouver and Victoria in Canada. The neogastropods was extirpated by severe TBT pollution in Vancouver and high TBT concentrations were observed in the tissues of mussel (*Mytilus trossulus*). It was concluded that while the TBT pollution has a decreasing trend in Victoria, the pollution still present in Vancouver (9).

Following the ban, the imposex researches were carried out on gastropode called *Thais orbita*, a snail feeding on other gastropods, in New South Wales coast in Australia. The results on these organisms showed that the restrictions of TBT usage till 1989 became effective with a decrease in the number of imposex facts. However, it was indicated that harbors and bays are still hot points for imposex (7). In Australia, although the studies on *T. Orbita* confirmed the positive effects of restrictions in Port Phillip Bay in Victoria, the studies showed continuous TBT pollution in busy harbors like Melbourne (10).

In Portugal, similar studies on imposex level were carried out after the ban. The results obtained in 1995-1996 on the whelk samples (*Nucella lapillus*) collected from 27 sites over a distance of 600 km of Portuguese coastline from north to south were compared to those samples collected from the same sites in 2000-2001. It was concluded that the imposex level in Portuguese coasts are still high (6).

The monitoring surveys were also performed along the Japanese coasts, with crustacean *Caprella* spp. after the restriction of TBT. These species were collected from 18 regions in the Pacific coast of northern Japan (Tokyo Bay), adjacent areas, and the coast of western Japan. In the samples, MBT, DBT and TBT analyses were carried out.

(6).

Japon kıyılarında da TBT kullanımının yasaklanmasından sonra yapılan izleme çalışmaları Crustacea familyasından *Caprella* türleri ile yapılmıştır. Bu türler Kuzey Japonya'da Pasifik kıyıları, Japon denizi kıyıları, Tokyo körfezi, buna komşu sahalar ve Batı Japonya kıyılarının dahil olduğu 18 bölgeden toplanmıştır. Örneklerde MBT, DBT ve TBT tayinleri yapılmış ve butilikalay kirliliğinin hala devam ettiği, 1990 yılında getirilen yasaklamaların yeterli derecede etkili olamadığı gösterilmiştir (11).

Yasaklama sonrası yapılan çalışmalardan bir tanesi de gemicilik faaliyetlerinin yoğun olduğu Danimarka ve İsveç arasındaki Sound ve Great Belt geçitleri ile Kattegat-Skagerrak bölgesinde gerçekleştirilmiştir. Bu bölgeler yoğun gemi trafiğinin yanında kuvvetli ve değişken akıntıların olduğu sulardır. Araştırma 24 bölgeden alınan *Nuculana pernula* örnekleri ile gerçekleştirilmiştir. TBT ve bozulma ürünleri olan DBT ve MBT'nin dağılımı incelenmiştir. *N. pernula* sedimentten beslenen bir organizmadır. TBT'in bu organizmada biyoakümüle olduğu gözlemlenmiş, durumun sediment kirliliği ile yakından ilişkili olduğu ortaya konmuştur. Bu nedenle *N. pernula*'nın sedimentteki TBT kirliliğini göstermek için iyi bir indikatör olduğu söylenebilir. Gemi faaliyetlerinin yoğun olduğu bu bölgelerde *N.pernula*'daki TBT konsantrasyonlarının giderek azaldığı bulunmuştur (12).

1999-2000 senelerinde Grönland'ın batı kıyılarındaki 6 sahada liman içi ve liman dışı bölgelerde TBT ve bozulma ürünleri araştırılmış, Nuuk limanı içinden toplanan bivalve sınıfından *Mytilus edulis* türünde TBT konsantrasyonu yüksek bulunmuştur. Diğer limanlardan toplanan bivalve örneklerinde TBT konsantrasyonunun dikkate değer olduğu, liman dışı örneklerde konsantrasyonların daha düşük seviyelerde kaldığı görülmüştür. Imposeks araştırması neogastropod sınıfından *Buccinum* türleri ile yapılmıştır. Limanlardan alınan bütün örneklerde imposeks görülmesine karşın, liman dışı örneklerde imposeks oluşumuna rastlanmamıştır (13). Bu sonuçlar limanlarda yoğunlaşan TBT kirliliğinin açık göstergesidir.

Baltık denizinin Polonya kıyılarında organokalay kirlenmesinin değerlendirilmesi midye (*Mytilus edulis*) ve bir balık (*Platichthys flesus*) ile 10 bölgeden alınan örneklerde yapılmıştır. Sonuçta bütün midye örneklerinde butilikalay bileşiklerinin olduğu görülmüş, en yüksek değerlerin ise Gdansk Körfezi'ndeki organizmalarda olduğu saptanmıştır. Balık örneklerinin dokuları ayrı ayrı analiz edilmiş ve butilikalay bileşikleri en fazla karaciğerde bulunmuştur. TPT'ye midye örneklerinde rastlanmamış fakat bütün balık örneklerinde bulunduğu görülmüştür (14).

Butilikalay bileşiklerinin balıkların değişik organlarında, farklı birikimini gösteren bir çalışmada Sri Lanka'nın batı kıyılarındaki tavşan balıkları üzerinde yapılmış ve yine en yüksek butilikalay konsantrasyonu balığın karaciğerinde bulunmuştur (15).

Tayland'ın batı kıyılarında gastropodlardaki imposeks olayı 1996-2000 yılları arasında Phangna Körfezi'ndeki 21 bölgeden alınan örnekte araştırılmıştır. Güneydoğu Asya

It was observed that butyltin pollution was still present, and the regulations effective after 1990 had not been effective enough (11).

Another study performed following the ban was carried on the strait between the Sound and Great Belt (Denmark) and the Kattegat/Skagerrak (Sweden). The strait has very heavy ship traffic and strong and fluctuating currents. The research was carried on *Nuculana pernula* samples collected from 24 regions. The TBT and the distribution of degradation products like DBT and MBT were analyzed. *N. Pernula* is an organism feeding from sediment. It was observed that the TBT was bioaccumulated in the organism, and stated that the fact was closely related to the sediment pollution. Therefore, it was concluded that *N. Pernula* is a good indicator to show the TBT pollution in the sediment. It was also found that the TBT concentrations in *N. Pernula* were getting lower in such an heavy shipping region (12).

In 1999-2000, the TBT and the degradation products were searched in 6 areas in the inside and the outside harbors of the west coast in Greenland. The TBT concentration was found to be high in bivalve *Mytilus edulis* collected from the Nuuk Harbors. It was observed that while the TBT concentrations in the bivalve samples collected from the inside the harbors were high; the concentrations were low in the outside harbors. An imposex study was also carried out on neogastropod *Buccinum*. In spite of the fact that the imposex was observed in all the samples collected from the harbor, it was not observed in the outside harbors (13). The results were the definite sign for the TBT pollution in the region.

The evaluation of organotin pollution along the coast of Baltic Sea in Poland was carried on mussel (*Mytilus edulis*) and fish (*Platichthys flesus*) samples collected from 10 regions. The butyltin compounds were observed in all the mussel samples, and the highest values were found in the organisms from Gdansk Gulf. The tissues of the fish samples were analyzed one by one, and the butyltin was mostly observed in livers. While the TPT was not observed in any of the mussels samples, it was found in all of the fish samples (14).

The butyltin accumulation was also observed in rabbit fish living along the west coast of Sri Lanka. The highest concentration level of butyltin, like previous studies, was found in the samples of fish livers (15).

In order to search the imposex facts in gastropods living along the west coast of Thailand, samples were collected from 21 regions in Phangna Bay. It was observed that the gastropod *Thais* spp. can be used as bioindicator. Despite the global trends, it was seen that the pollution was increased in this region due probably to no restriction of the usage of the TBT based paints (16).

The studies on the effects of organotin compounds on the aquatic systems were not carried out with the gastropods. The study on the marine microalga *Nannochloropsis oculata* taken from the coastal waters of South Korea was showed the adverse effects of the TBT on microalgal species, especially on the photosynthetic pigments (17).

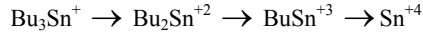
kıyılarında yayılış ve duyarlılık açısından gastropodlardan *Thais* türlerinin TBT kirlenmesi için biyoindikatör olarak kullanılabileceği görülmüştür. Küresel eğilimlere karşı bu bölgede kirliliğin arttığı saptanmıştır. Çünkü Tayland'da TBT bazlı boyaların kullanımını yasaklayan yasalar bulunmamaktadır (16).

Organokalay bileşiklerinin sucul sistemlerdeki etkileri üzerindeki çalışmalar sadece gastropodlar ile sınırlı değildir. Güney Kore kıyılarındaki gözlemlerden bir tanesi *Nannochloropsis oculata* türü bir deniz mikroalgi ile yapılmıştır. TBT, mikroalg türleri üzerine de ters etkiler yapmakta, özellikle alglerin fotosentetik pigmentlerini etkilemektedir (17).

Deniz ürünleri ile özellikle istiridye ile beslenen insanların TBT bileşiklerine daha fazla maruz kalabileceği Tayvan'da yapılan bir çalışmada gösterilmiştir (18).

## 1.2. Bozunma ve Akıbetleri

Organokalay bileşiklerinin çoğunun sudaki çözünürlüğü düşüktür ve çözünürlük; pH, iyon kuvveti, sıcaklığa bağlıdır. TBT-Cl'nin sudaki çözünürlüğü 5-50 mg/L arasında değişirken DBT-Cl<sub>2</sub>'nin çözünürlüğü daha yüksektir ve 92 mg/L'ye kadardır. Çevresel şartlara bağlı olarak organokalay bileşikleri su ortamında nötral iyon çiftleri, kompleksler ve kanyonlar halinde bulunabilirler. Taşıdıkları hidrokarbon yapılı süstitüentler nedeniyle kazandıkları hidrofobik karakter, merkezdeki kalay atomuna bağlı gruplar veya alkil zincirinin uzunluğuna göre değişir (1). Su ortamında organokalay bileşiklerinin degradasyonu biyotik veya abiyotik yolla olmaktadır. Dealkilasyon ve dearilasyon sonrasında inorganik kalay ortaya çıkmaktadır (19).



Organokalay bileşiklerinin abiyotik degradasyonu fotoliz veya hidroliz sonucu gerçekleşir ve pH, sıcaklık gibi diğer çevresel şartlardan etkilenir. Deniz suyunda veya tatlı sularda TBT'nin biyotik degradasyonu 6 günden birkaç haftaya kadar değişkenlik gösterir. Anaerobik sediment şartlarında bu süreç yaklaşık iki yıldan on yıla uzanır (1).

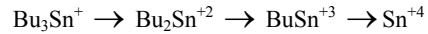
Sedimentler TBT için sonlanma yerleri olarak tanımlanabilir. Ancak desorbsiyon deneyleri, TBT'nin katı partiküllere adsorbsiyonun geriye dönüşümlü bir proses olduğunu ortaya koymuştur. Bu nedenle sedimentler bu toksik madde için sonlanma yerleri değil, aynı zamanda yenilenebilir kirlenme kaynaklarıdır (20). Nitekim kuzeybatı Portekiz'deki Oporto limanı, belli bir derinlikte tutulması için, zaman zaman taranmakta ve tarama materyali kıyıda 4-5 km açığındaki bir sahaya deşarj edilmektedir. Deşarj sahası çevresinde *Hinia reticulata* türü deniz salyangozu ile yapılan imposeks çalışmalarında, kirlenmenin deşarj sahası civarında arttığı gözlemlenmiştir (21).

TBT; sudaki partiküller maddelere dolayısıyla sedimente bağlanmaya eğilimlidir. Karada toprak ve su ortamında sediment genellikle fazla miktarlarda organik karbon içerir. Bunlar ya partiküller organik madde veya mineral faza tutunmuş organik madde şeklindedir. Fonksiyonel gruplarından dolayı organik madde farklı

Another study done in Taiwan showed that human consumption of sea foods, especially the oysters, may object to the TBT compounds (18).

## 1.2. Degradation and Fate

The solubility of the most of the organotin compounds in water is low, and it depends on pH, ionic strength and temperature. While the solubility of TBT-Cl in water ranges in between 5-50 mg/L, DBT-Cl<sub>2</sub> has a higher solubility up to 92 mg/L. With respect to the environmental conditions, organotin compounds can exist in water in the form of neutral ion pairs, complexes, or cations. The hydrofobic characteristics depend to the hydrocarbon substituents that changes according to the groups bonded to the central tin atom or the length of the alkyl chain (1). The degradation of the organotin compounds in water takes place in either biotic or abiotic way. The inorganic tin is formed following dealkylation and dearylation.



Abiotic degradation of organotin compounds occurs by photolysis or hydrolysis, and it is affected from environmental conditions like pH and temperature. The degradation of TBT in sea or fresh waters takes from 6 days to a couple of weeks. This period may be as long as from 2 years to 10 years under anaerobic sediment conditions (1).

Although sediments can be identified as ending point, desorption of TBT into solid particles is considered as a feedback process. Therefore, sediments are actually not ending points for this toxic matter, but they are the renewable pollutant sources (20). Likewise, in order to obtain a concerned depth in the Oporto Harbor in northwest of Portugal (bottom hatching) dredging was done from time to time, and the dredged material was discharged to an area from 4-5 km away from the shore. In the imposex studies done on the snails of *Hinia reticulata* around the discharge area, it was observed that the pollution increased around the area.

Like in sediments, the TBT has a tendency to bond to particular matters in water. Terrestrial soils and aquatic sediments usually contain considerable amounts of organic carbon. They are in the form of either particulate organic matter or attached to the mineral phase. Due to the functional groups, organic matters can adsorb different pollutants, thus, the content of organic carbon in soils and

kirliticileri adsorblayabilir. Böylelikle topraktaki ve sedimentteki organik karbon içeriği TBT'nin alıkonma kapasitesini şiddetle etkileyebilir. Sedimentin mineral bileşimi, özellikle kil fraksiyonunun bileşenleri TBT'nin adsorblanmasını etkilediği için önemlidir. Kildeki maksimum TBT adsorbsiyonu pH 6-7 arasında gerçekleşir. Partikül konsantrasyonu ve tuzluluk da adsorbsiyonu etkiler. TBT'nin sedimente adsorbsiyonunu en fazla organik maddenin (hem mineral partiküllere adsorblanmış organik madde, hem de partiküler organik madde) etkilediği saptanmıştır (20).

Atıksularda yüksek miktarlarda bulunan askıda katı madde ile TBT arasında ilişki vardır. Adsorblanmış madde özellikle bentik ve suyu süzerek beslenen canlıları etkiler. Sudan veya sedimentten alınan organokalay bileşikleri canlıların vücudunda birikir. Canlılardaki birikim; bir taraftan çevrede yani suda bulunan maddenin konsantrasyonu ile ilgilidir, diğer taraftan canlılardaki biyodegradasyon ve atılma mekanizmaları tarafından etkilenir. Biyoakümülyasyonun bir başka etkeni de pH'dır. Deniz suyunda pH>8 olduğundan TBT ve TPT de dissosiyasyon düşüktür ve sucul organizmaların doku ve organlarında birikme eğilimi gösterir (1).

### 1.3. Sediment Kirliliği

Denizlerde TBT kirlenmesi ile ilgili çalışmalar özellikle gemicilik faaliyetlerinin yoğun olduğu kıyı ve limanlardan alınan sediment örnekleri ile yapılmıştır. Brezilya'da Sao Paulo Eyaleti kıyılarındaki yüzey sedimentlerinde yapılan araştırmalarda, yoğun gemi trafiği olan Santos limanı ve Guaruja marinasında TBT konsantrasyonlarının yüksek, sadece balıkçılık yapılan Cananea'da ise düşük olduğu görülmüştür (22). Kuzey İspanya'da Gıpuzkoa nehrinin halindeki yüzey sedimentinden alınan örnekler MBT, DBT ve TBT yönünden araştırılmış, sahanın balıkçılık ve endüstriyel geçmişi ile ilgili kirlenmeyi sedimentlerin gösterebileceği anlaşılmıştır (23).

Korsika adası kıyılarındaki sediment örnekleri (24) ve Malta adası kıyısındaki sediment örnekleri (19) ilgili çalışmalar Akdeniz'de organokalay kirlenmesi gösteren çalışmalardan birkaçıdır. TBT yasaklanmasından 10 yıl sonra İspanya'nın Akdeniz kıyılarında yüzey sedimentleri ile yapılan bir çalışmada, ticari ve balıkçılık faaliyetlerinin yoğun olduğu limanlarda kirlenmenin devam ettiği görülmüştür. Diğer taraftan kentsel atıksuların organokalay kirlenmesine katkısı olduğu bildirilmiştir (4).

Umman Körfezi ve körfezdeki dört ülkeden (Katar, Bahreyn, Umman ve Birleşik Arap Emirlikleri) alınan sediment örnekleri, balıklar ve istiridyelerde organokalay bileşikleri ile kirlenme saptanmıştır (25).

Yasaklanma sonrası yapılan çalışmaların bir kısmı özellikle TBT'nin bozunma ürünleri olan DBT ve MBT ile ilgilidir. TBT organokalay bileşikleri içinde en yüksek toksisiteyi göstermesine rağmen, DBT de canlıların vücutlarında birikir. DBT'nin ortamda bulunuşu TBT'nin mikrobiyal veya fotokimyasal bozunması ile ilgilidir. Ancak kentsel atıksular, kanal çamurları ve katı atık depolama alanlarından gelen sızıntılarda DBT deniz

sediments should strongly influence their capability to retain the TBT. The mineral composition of the sediment, especially clay fraction components, is important as they influence the adsorption of TBT. The maximum TBT adsorption in clay takes place in pH 6-7. The particle concentration and salinity also influence the adsorption. It was determined that the adsorption of TBT into the sediment was mostly affected from organic matters (both the organic matter adsorbed to mineral particles and particulate organic matter) (20).

In the wastewaters having high amounts of suspended solids, the TBT is mainly associated with particulate matter. The adsorbed matters influence especially the benthic organisms and the ones feeding by filtering the water. Organotin compounds taken from water and sediments may accumulate in the body of organism. The accumulation as the result of both pathways is often proportional to concentration of the compound in the environment. The extent of bioaccumulation is further influenced by biodegradation excretion of respective organism. Another factor of bioaccumulation is the pH. Since the pH of seawater is higher than 8, the dissociation of the TBT and the TPT are low, and has a tendency to accumulate in the tissues and organs of aquatic organisms (1).

### 1.3. Sediment Pollution

The studies on marine TBT pollution were especially carried out on the sediments collected from the coasts and the harbors having heavy ship traffic. In a study on the surface sediments collected along the coast of Sao Paulo State in Brazil, it was observed that while the TBT concentrations were high in Santos Seaport and Guaruja Marina, an area having intensive ship traffic, the concentrations were low in the Cananea, an area with only fishing boats (22). The surface sediments collected from estuaries of Gıpuzkoa were examined with for the MBT, DBT and TBT, and it was concluded that the sediments can reflect a pollution related with a long lasting industrial and fishing activities of the area (23).

The studies on the sediment samples collected from the coasts of Corsica Island (24) and from the coasts of Malta Island (19) were among the studies of the pollution in the Mediterranean Sea. In the study of the surface sediments collected from Mediterranean coasts of Spain after the 10 years of prohibition of the TBT, it was observed that the pollution was still going on in the commercial and fishing harbors having heavy ship traffic. On the other hand, it was stated that the municipal wastewater had an influence on the organotin pollution (4).

It was also observed that the sediments, fishes and oysters samples collected from the Oman Gulf and four countries in the Gulf Region, i.e., Qatar, Bahrain, Oman, and United Arab Emirates, were polluted with organotin compounds (25).

Most of the researches done after the prohibition are on the DBT and MBT which are the degradation products of the TBT. While the TBT organotin compounds have the highest level of toxicity, the DBT may also accumulate in the body of organisms. The occurrences of the DBT in the environment are related to the microbial or photochemical

ortamına doğrudan girebilir. Sudaki çözünürlüğü TBT'e göre daha fazla olduğundan, yeraltı suları ve tatlı sulardaki dağılımı daha yüksektir. Sucul sistemlerde kil yönünden zengin sedimentlerde butilikalay bileşiklerinin dağılımında pH ve tuzluluk önemli parametrelerdir (26).

Metilikalay bileşiklerinin Türkiye'yi çevreleyen denizlerdeki dağılımını inceleyen çalışma Yemenicioğlu ve ark. (1997) tarafından yapılmıştır (27). Metilikalay bileşiklerinin deniz ortamında bulunması butil ve fenilikalay bileşiklerinin biyotik/abiyotik çevrede bozunmasından ileri gelebileceği gibi, 0,+2,+4 değerlikli inorganik kalay bileşiklerinin ortamın redoks potansiyeline bağlı olarak biyotik/abiyotik şekilde metillenmesi ile de oluşabilir.

Türkiye'yi çevreleyen Karadeniz, Marmara Denizi ve Akdeniz fiziksel ve biyokimyasal yönlerden birbirinden çok farklı özellikler gösterirler. Bilindiği gibi, dar su geçitleri olan İstanbul Boğazı ve Çanakkale Boğazı ile, Marmara Denizi, Karadeniz ve Akdeniz birbirine bağlıdır. Marmara denizinin az tuzlu yüzey suları (0-20 m) Karadeniz, tuzlu dip suları Akdeniz kaynaklıdır. Akdeniz'in doğusu özellikle kuzeydoğudaki Yakın Doğu Havzası sınırlı tatlı su girişi, düşük partiküler madde ve yüksek buharlaşma hızı nedeniyle dünyadaki en oligotrofik denizlerdendir. Kıbrıs ve Rodos adaları arasındaki dinamik bölge, dikey besin tuzu taşınımının etkin olması nedeniyle nispeten ötrofiktir. Buna karşın Karadeniz nehirlerinden önemli miktarda tatlı su ve partiküler madde alır. Bu nedenle geniş kıta sahanlığı bölgesi Akdeniz ve diğer okyanuslarla karşılaştırıldığında çok üretkendir.

1988-1989 yıllarındaki araştırmaların sonuçlarına göre, Marmara ve Karadeniz'in üretken suları kalayın metilasyonundan öncelikle TMT oluşturur. Bununla beraber TMT sadece Göksu ırmağının ağzındaki haliç suları ve Rodos bölgesinin üretken sularında bulunmuştur. MMT ve DMT türleri kalayla kirlenmiş İskenderun Körfezi sularında ve Akdeniz'deki haliç sularında en fazladır. Metilikalay bileşikleri deniz ortamında bulunuşu ve akibeti sadece inorganik ve organik kalay girişine değil, diğer biyotik ve abiyotik şartlara da bağlıdır (27).

#### 1.4. Kıyı Atmosferinde Kirlilik

Organokalay bileşiklerinin buhar basınçları düşüktür. Ancak metillenmiş organokalay bileşiklerinin (tetrametilikalay gibi) sulu ortamdan buharlaşmaları dikkate değerdir. Buharlaşan miktar çevresel şartlara bağlıdır. Örneğin mevcut iyonların büyük bir kısmı iyon halinde olduğundan, düşük pH değerlerinde buharlaşan miktar azalmaktadır.(1). Bu durum birçok gelişmiş ülkede küresel yasaklama sonrasında, devamlı izleme çalışmalarına ihtiyaç duyulacağı tartışmalarına yol açmıştır (4). Sığ sulardaki kirliliği TBT ve bozunma ürünleri için bir rezervuar gibidir. Buharlaşan bozunma ürünlerinin atmosfere kaçışı bir moleküler harekettir. Ancak yapılan çalışmalar göstermiştir ki

degradasyonun TBT. Ancak, DBT deniz ortamına doğrudan olarak belediye atıksuyu, çamur ya da çöp deşme alanı leachate tarafından deniz ortamına girebilir. Çünkü DBT'nin çözünürlüğü TBT'ye göre daha yüksektir. Bu nedenle, yeraltı suları ve tatlı sularda da yaygın olarak bulunabilir. Ayrıca, deniz ortamında bulunan DBT, tuzluluk ve pH ile çözünürlüğü artar. Deniz ortamında bulunan DBT, tuzluluk ve pH ile çözünürlüğü artar. Deniz ortamında bulunan DBT, tuzluluk ve pH ile çözünürlüğü artar.

A study on the dispersion of methyltin compounds around the seas in Turkey was also carried out by Yemenicioğlu et al., (1997) (27). The reason why the methyltin compounds were found in sea environment was not only the result of degradation of butyl and phenyltin compounds in biotic/abiotic environment, but also the methylation of inorganic tin compounds with the valence of 0, +2, +4 depending the redox potentials of the environment.

The Black Sea, Marmara Sea, and the Mediterranean Sea in Turkey have different physical and biochemical characteristics. The three seas are connected with the Bosphorus and Dardanelles Straits. While the less salty surface water of the Marmara Sea (0-20 m) is originated from the Black Sea, the salty bottom water is originated from the Mediterranean Sea. The eastern Mediterranean Sea, particularly Levantine Basin in the north-east, is known to be one of the most oligotrophic seas in the world due to the limited freshwater inflow, low precipitation and high evaporation rate. The dynamic part between Cyprus and Rhodes Islands is relatively eutrophic due to active vertical nutrient transfer. On the contrary, the Black Sea receives significant amounts of freshwater and particular matter from the rivers. Therefore, the wide coastal shelf regions are very productive when compared to the Mediterranean Sea and other seas.

According to the results of the researches carried out in 1988-1989 in the reproductive waters of the Marmara and Black Seas, the methylation of tin predominantly proceeded to yield. However, the TMT was only found in the estuarine waters at the mouth of the Göksu River and in the productive waters of the Rhodos Gyre. The MMT and DMT species predominated in the tin-polluted waters of Iskenderun Bay and in the estuarine waters of the Mediterranean Sea. The occurrence and the fate of methyltin compounds in marine environment were dominated not only by inorganic/organic tin input, but also by other biotic and abiotic conditions.

#### 1.4. Pollution in the Coastal Atmosphere

The vapor pressures of organotin compounds are low. However, the methylated organotin compounds, i.e. tetramethyltin, show a significant volatility from aqueous solutions. The amount volatilized depends on actual environmental conditions. For example, volatility is reduced at low pH levels because of the existence of ions of the major fraction of the molecules exists (1). This fact causes many discussions resulting in continuous monitoring studies in many developed countries after the prohibition (4). The polluted sediments in shallow waters act as reservoirs for the TBT and degradation products. Although the lost of the volatilized degradation products into the atmosphere is a molecular motion, the studies

TBT'nin sudan havaya yükselen aerosol ile geçmesi mümkündür. Su ortamında oluşan köpüklerin patlaması, fiziksel transferi gerçekleştirmektedir. Bu durum özellikle sahillerin yakınlarında, limanlarda, sığ kanallarda önem kazanmaktadır. Çünkü bu gibi yerlerde büyük gemilerin dümen sularında bir damlacık bulutu oluşmakta ve atmosfere geçiş kolaylaşmaktadır (28). Bu nedenle kıyı bölgelerindeki atmosferden organokalay bileşiklerinin analizinde materyel olarak yararlanabileceği görüşü ileri sürülmüştür (19).

### 1.5. Açık Denizlerdeki Kirliliğin Tespiti

Organokalay bileşikleri ile kirlenme bütün dünya denizlerine yayılmıştır. Ancak konuyla ilgili biyotik/abiyotik ortamlarda yapılan çalışmaların çoğu kıyı ekosistemlerini kapsamaktadır. Kıyılardan uzak sular ve açık denizlerin durumunu gösteren bilgiler daha azdır. Bu ekosistemlerdeki butilkalay kirlenmesini saptamak için uygun biyoindikatöre gereksinim vardır. Kirlenmenin açık denizler ve kıyılardan uzak sulardaki dağılımını göstermek için yapılan izleme çalışmalarında bir balık türü olan *Katsuwonus pelamis*'den yararlanılmıştır. Bu türün Pasifik, Atlantik ve Hint okyanuslarının tropikal ve ılıman sularında yaşadığı, ekvatordaki yumurtlama sahalarından ılıman bölgelerdeki sulara göç ettiği bilinmektedir. Örnekler Japonya açıkları, Japon denizi, Tayvan açıkları, Doğu Çin Denizi, Güney Çin Denizi, Filipin açıkları, Endonezya açıkları, Bengal Körfezi gibi Asya'nın kıyılardan uzak sularında, Seyşel adaları açıkları ve Brezilya açıkları ve Kuzey Pasifik'ten toplanmıştır. Balığın doku ve organları ayrı analiz edilmiştir. Birikmenin en fazla ka raciğerde olduğu saptanmıştır *Katsuwonus pelamis* türünün kullanıldığı küresel izleme çalışmaları özellikle butilkalay kirliliğinin kıyılardan uzak sularda ve açık denizlerde de yaygın olduğunu göstermiştir. En yüksek butilkalay konsantrasyonu Japonya etrafındaki açık suların alınan örneklerde izlenmiştir. Bunu Asya'nın gelişmekte olan ülkelerinin kıyılarından uzaktaki suların alınan örnekler izlemektedir. Bu durum antropojenik faaliyetlerin organokalay kirlenmesini arttırdığının bir göstergesidir (29).

### 1.6. Analiz ve Tayin Yöntemleri

Biyotik ve abiyotik çevreden alınan örneklerdeki inorganik kalay bileşiklerinin analizleri asit dijestiyonundan sonra atomik absorpsiyon spektrometrisi (AAS) kullanılarak yapılabilir. Diğer metodlar indüktif eşleşmiş plazma-optik emisyon spektrometri (ICP-OES) ve indüktif eşleşmiş plazma-kütle spektrometri (ICP-MS) olabilir. Düşük konsantrasyonlarda hidrür oluşturulmasından sonra AAS veya ICP-MS kullanılabilir.

Organokalay bileşikleri çoğunlukla ekstraksiyon veya dijestiyon sonrası ya Grignard metoduna göre (örneğin, pentilmagnezyum bromür ile türevlendirilerek) veya etilborat metoduna göre analiz edilebilirler. Her iki metotta da oluşan türevler uçucudur ve gaz kromatografisi metotları (GC) ile tayinlerinde atomik emisyon dedeksiyonu (GC-AED) ve (GC-MS) kütle spektrometrisi kullanılabilir (1).

Vella ve ark. (2000) tarafından yapılan bir çalışmada, çevresel örneklerin analizinde Grignard reaktifi olarak propilmagnezyum bromür kullanılmış ve analizler gaz

showed that it is possible for the TBT to transfer into air from water by aerosol ejection. The bursting of the bubbles formed in the aqueous environment results in the physical transfer. Since the clouds of bubbles generated in the wake of large ships and the transport to the atmosphere become easier, this mechanism is significant in the near shore environments, harbors, and shallow channels (28). Hence, it was stated that the coastal atmosphere would be for an analysis material of organotin compounds (19).

### 1.5. Monitoring of the Pollution in Open Seas

The organotin pollution is a common and widespread problem in the seas all over the world. However, majority of the studies carried out in the biotic and abiotic environment cover coastal ecosystems. No data are currently available in offshore waters and open seas. In order to elucidate the butyltin pollution, it is necessary to find out a suitable bioindicator. The *Katsuwonus pelamis* is used in the monitoring studies carried out to determine the distribution of the pollution in open seas and offshore waters. It is known that these species live in tropical and temperate waters of Pacific, Atlantic and Indian Oceans, and migrate from the equatorial spawning areas to the warm waters. The samples were collected from Asian offshore waters such as off- Japan, Japan Sea, off-Taiwan, East China Sea, The South China Sea, off-Philippines, off-Indonesia, the Bay of Bengal and off-Seychelles, off-Brazil and the North Pacific. The tissues and the organs of the fish were analyzed one by one. The accumulation was mostly observed in the liver. The global monitoring study carried out by using *Katsuwonus pelamis* species showed that the butyltin pollution was widespread in the offshore waters and the open seas. The highest butyltin concentration was observed in offshore waters around Japan. The next highest concentration was found in the samples collected from offshore waters around Asian developing countries. This is a sign for the organotin pollution increase due to the anthropogenic activities (29).

### 1.6. Analysis and Determination Methods

The most common method is the analysis of the inorganic tin compounds in the samples collected from the biotic and abiotic environment is carried out using an atomic absorption spectrometry (AAS) following the acidic digestion. The other methods use the techniques of the inductively coupled plasma-optical emission spectrometry (ICP-OES) and inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS).

Organotin compounds are usually analyzed after extraction or digestion applying either the Grignard method (e.g., by derivation pentylmagnesium bromide), or the ethylborate method. The resulting derivatives from both methods are volatile, and can be analyzed by gas chromatographic (GC) methods, detection with atomic emission detection (GC-AED) or mass spectrometry (GC-MS) (1).

In a study by Vella et al., (2000), propylmagnesium bromide was used as Grignard reagent, and the analysis



kromatografisinde 610 nm filtresi olan alev fotometrik dedektörü (GC-FPD) ile yapılmıştır (19). Elde edilen piklerin doğrulanması farklı sütunlarda yapıldıktan sonra, analizler gaz kromatografi-kütle spektrometride, iyon yakalayıcı dedektör (GC-ITDMS) ile tekrarlanmıştır. İyon yakalayıcı dedektöre göre alev fotometrik dedektörün (FPD) organokalay bileşikleri için daha hassas olduğu bulunmuştur. FPD de alevi oluşturma, kullanılan hidrojenin akış hızına bağlı olduğu ve hidrojen bakımından daha zengin alevin daha yüksek duyarlılık gösterdiği saptanmıştır.

Organokalay bileşiklerinin tayini sodyum tetraetil borat ile türevlendirme ve katı faz mikroekstraksiyonu (SPME) sonrası gaz kromatografide (GC) alev iyonizasyon dedektörü (FID) ile yapılabilir (23,30).

TBT ve DBT'nin miktar tayini için biyolojik metotlar da geliştirilmiştir. Bakteriyal biyoluminesans tabanlı tayin metotunda *Escherichia coli* türleri kullanılmıştır. Organokalay bileşikleri ile 60 dakika temasta bırakılan bakterinin verdiği ışıktan yararlanılarak TBT'nin 26 µg/L DBT'nin 0.03 µg/L ye kadar tayin edilebileceği bulunmuştur (31).

### 1.7. İzleme Çalışmaları ve Yasal Düzenlemeler

TBT'nin yasaklanması kirlenme ile ilgili çalışmaların bittiği anlamını taşımamaktadır. Kıyıları, liman suları ve açık deniz sularında yüksek seviyede TBT bulunması, imposeks olayının salyangoz türlerini büyük ölçüde etkilemeye devam etmesi, balıkçılık alanları ve dalyanlarda biyoakümüülasyonun sürmesi, organokalay bileşikleri ile çalışmaların devam edeceğinin göstergesidir.

Küresel yasaklamaya rağmen, birçok ülkenin bu konuda kabul edilmiş ve onaylanmış düzenlemeleri bulunmamaktadır. Bu ülkelerde TBT'li boyalarla boyanan gemiler uluslararası sularda veya düzenleme yapmış ülkelerin ulusal sularında dolaşabilmektedir. TBT'li boyaların düzenleme yapmamış ülkelerde satılması söz konusudur. İzleme, araştırma ve teknoloji geliştirmede eksiklikleri bulunan bu ülkelerde ekonomik nedenlerle TBT'li boyaların kullanımı kolaylaşabilmektedir (32).

Yasaklama birçok konuda yeni düzenleme ve problemleri de beraberinde getirecektir. 1 Ocak 2008 tarihinde kadar geçecek uyum sürecinde tersaneler ile ilgili ulusal ve yerel düzenlemelerin yapılması gerekmektedir. Gelecekte TBT ile kirlenmiş kıyı ve limanlarda yapılacak dip taraması çalışmalarından kimin sorumlu tutulacağı ise tartışmaya açıktır (5).

Yasaklamanın getireceği ekonomik etkilerden birisi de gemilerin karinalarındaki ağırlık nedeniyle taşıma kapasitelerinin azalması, maliyetlerin artması, ticari filoların verimliliğinin düşmesidir. Avrupa'da yük taşımacılığı kara yollarından deniz yollarına doğru kaydırıldığından, maliyet artışlarının ekonomiye yansımaları doğaldır. Bu yasakların daha zor çözümlenecek çevre problemlerine yol açacağı zannedilmektedir (33).

Diğer taraftan TBT içermeyen boyalarda farklı kimyasallar antifouling amaçlarla kullanılmaya başlanmıştır. Irgarol 1051, dichlofluanid, ziram, diuron, zineb, chlorothalonil, TCMTB (2-(tiyosyanometiltiy) )

were carried out by flame photometric detector with 610 nm filter in gas chromatography (GC-FPD) (19). After the confirmation of the peak identities in different columns, analysis was repeated by gas chromatography-mass spectrometry using an Ion Trap Detector (GC-ITDMS). It was realized that the flame photometric detector (FPD) was more sensitive than ion trap detector for organotin compounds. It was also determined that the generation of flame in FPD was related to the flow rates of hydrogen, and hydrogen-rich flame favored higher sensitivity.

The gas chromatography-flame ionization detection (FID) may be used to determine the organotin compounds after derivatization with sodium tetraethyl borate and solid phase microextraction (SPME) (23,30).

To determine the amount of TBT and DBT, biological methods were also developed. *Escherichia coli* bacterial strain was used on a bacterial bioluminescence-based bioassay. It was found that bacterial strain, followed by 60 minute of contact time with the organotin compound for significant light production, may be determined TBT up to 26 µg/L and DBT up to 0.03 µg/L (31).

### 1.7. Monitoring Surveys and Legal Arrangements

The prohibition of TBT does not mean the end of the studies on TBT related pollution. The presence of high amount of TBT in coasts, seaport and open sea waters shows the fact that imposex still has a crucial effect on snails; there is a bioaccumulation in fishing areas and in fisheries. Therefore, the studies on organotin compounds will go on.

Despite the increased global prohibition in the years, many countries have not agreed and accepted regulations yet. In those countries, the ships painted with TBT based paints continue sail in international waters without any restrictions. Moreover, the TBT based paints are sold in the countries does not have any regulations for the TBT. The economic impacts make it easy to sell the TBT based paints in those countries having deficiencies in monitoring, research and developing technologies (32).

With prohibition, new regulations and arrangements in many aspects will be required. National and local arrangements about shipyards need to be completed until the day of the January 1st of 2008. In the future, the responsibility of dredging facility in the polluted coasts and harbors with the TBT will still be a disputious subject (5).

The economical effects of prohibition of the TBT is the increasing ship hull roughness, reducing transport capacity, increasing capital cost, and reducing in fleet efficiency. Since the sea transport will be more important than road transport in the future in Europe, an increase in the potential cost will affect the economic benefits (33).

In the mean time, different chemicals are started to be used as antifouling in the TBT free paints. Irgarol 1051, dichlofluanid, ziram, diuron, zineb, chlorothalonil, TCMTB (2-(tiyosyanometiltiy) ) and benzotiyazol are some of the examples of these chemicals. The studies about the fates, distribution and the behaviors of these chemicals in aquatic environment were performed (34,35).

benzotiyazol) gibi maddeler bunlardan bazılarıdır. Bu maddelerin sucul ortamlardaki akıbetleri, dağılımları, davranışları ile ilgili çalışmalara başlanmıştır (34,35). Ancak TBT'li boyaların yerini alan yeni biyositlerin toksisiteleri, bu etkiyi arttıran sinerjik ilişkileri, sub-letal etkileri ve çevredeki dayanıklılıkları hakkında yeterli bilgi bulunmamaktadır (36).

## 2. SONUÇ

Dünyadaki izleme programları organokalay kirlenmesinin kıyılarda, haliçlerde ve açık denizlerde devam ettiğini göstermektedir. Pasifik, Atlantik ve Hint Okyanusu kıyılarında ve bunlara bağlı iç denizlerde yapılan iki yönlü çalışmalar deniz trafiğinin yoğun olduğu limanlar ve marinalarda organokalay kirliliğinin boyutlarını vurgulamaktadır. Çalışmaların bir kısmı deniz suyunda ve sedimentte organokalay bileşiklerinin miktarı ve tayin metotları üzerine yoğunlaşmıştır. Çalışmaların diğer kısmı ise deniz canlıları ile yapılmıştır. Özellikle biyoidikatör deniz canlılarında oluşan yapısal ve işlevsel zararlar saptanmıştır. Canlılarda biriken organokalay bileşiklerinin miktarı tayin edilmiş ve en çok hangi organlarda birikim olduğu gösterilmiştir.

Deniz suyundaki organokalay bileşiklerinin dalga hareketleri ve deniz araçlarının oluşturduğu su hareketleri ile aerosol şekline havaya yayıldığı saptanmıştır. Denizlerde organokalay kirlenmesinde sedimentlerin önemi vurgulanmıştır. Çalışmalar göstermiştir ki deniz ortamındaki organokalay bileşikleri için sedimentler sonlanma yerleri değil, yenilenebilir kaynaklardır. Bu durumun denizlerde organokalay kirliliğinin devamında sedimentlerin önemli bir etken olduğuna, aynı zamanda limanlardaki dip taramaları sonunda ortaya çıkan atıkların berterafının yeni kirlenmelere yol açabileceğine dikkat çekilmiştir.

Antifouling etkili gemi boyalarına organokalay bileşiklerinin katılması yasaklayan yasal düzenlemeler sonrasında ortaya çıkabilecek sorunlar tartışılmıştır. Su ortamında henüz zararlı etkileri saptanamamış yeni kimyasalların kullanımının gündeme gelmesi ve fouling olayına karşı kimyasal kullanılmaması durumunda fazlaşacak yakıt giderlerinin deniz yolu taşıma ücretlerine getireceği yük, en önemli konular olarak ortaya çıkmıştır.

Türkiye'de Karadeniz, Boğazlar, Marmara, Ege ve Akdeniz kıyılarında kamu ve özel sektöre ait limanlar ve sayıca artış gösteren marinalar organokalay bileşikleri ve diğer antifouling etkili biyositler açısından araştırılmaya değer bölgelerdir. Özellikle Türkiye'yi çevreleyen denizlerdeki canlıların etkilenme şekilleri ve bunun su ürünlerine ne şekilde yansıdığı ayrı araştırmaların konularıdır.

## KAYNAKLAR/ REFERENCES

1. Rüdél, H., "Case Study: bioavailability of tin and tin compounds", *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 56: 180-189 (2003).
2. Ashby, J.R., Craig P.J., "Organometallic compounds in the environment. In: Harrison R.M (ed), *Pollution: Causes, Effects, and Control, Second Edition*", *Royal Society of Chemistry*, 311-320, Great Britain, (1990).

However, there is not sufficient information about the toxicity, the synergistic interactions between biocides enhance their toxic effects, and relations increasing these toxic effects, sub-lethal effects and persistence in the environment of new biocides replace the TBT based paints (36).

## 2. CONCLUSION

The monitoring studies in the world shows that the organotin pollution still goes on in the coastal areas, bays and in open seas. The studies carried out in the coastal areas and the inland seas of Pacific, Atlantic and Indian Oceans emphasized the critical level of organotin pollution in the harbors and the marinas having intensive sea traffic. While most of the studies were based on the determination methods and the amount of organotin compounds in sea water and in sediments, some other studies were carried out with sea organisms. Especially physical and functional damages were observed in the indicator sea organisms. The amount of organotin compounds accumulated in the organisms was determined, and it was showed that they were accumulated mostly in organs.

It was determined that the organotin compounds in the sea water were diffused in the air in the form of aerosol with wave and the water movements due to sea vessels. The importance of sediments in organotin pollution was noticed. The studies showed that the sediments were not the end point but they were a renewable source. It was emphasized that this situation was the reason why sediments were significant factors in the continuation of organotin pollution in seas since, at the same time, removal of the dredging wastes caused new pollutions.

In this study, the problems that can emerge after the legislative arrangements about the prohibition of the addition of organotin compounds to ship paint to have antifouling effect were discussed. The most significant subjects determined after this discussion were the usage of new chemical matters that their hazardous affects were not examined yet in the environment, and additional cost of increased fuel oil consumption in sea transportation in the case of not using chemicals for fouling.

In Turkey, public and private seaports and the increasing number of marinas constructed on the Bosphorus and Dardanelles Straits, Black Sea, Marmara Sea, Eagan Sea and Mediterranean Sea coasts are noteworthy regions to make researches on organotin compounds and other biocides having antifouling effect. Especially, the ways of attraction of the organisms living in the seas around Turkey and the reflection of these influences to the sea products are the subjects of other studies.

3. Geldiay, R, Kocataş, A., “Deniz Biyolojisine Giriş”. *Ege Üniversitesi Fen Fakültesi*, No: 31, Üçüncü Baskı, İzmir, (1998).
4. Diez, S., Abalos, M., Bayona, J.M., “Organotin contamination in sediments from the Western Mediterranean enclosures following 10 years of TBT regulation”, *Water Research*, 36: 905-918 (2002).
5. Champ, M. A., “Economic and environmental impacts on ports and harbors from the convention to ban harmful marine anti-fouling systems”, *Marine Pollution Bulletin*, 46: 935-940 (2003).
6. Santos, M.M, Hallers-Tjabbes, C.C, Santos, A.M, Vieira, N., “Imposex in *Nucella lapillus*, a bioindicator for TBT contamination: re-survey along the Portuguese coast to monitor the effectiveness of EU regulation”, *Journal of Sea Research*, 48: 217-223 (2002).
7. Gibson, C.P, Wilson, S.P., “Imposex still evident in eastern Australia 10 years after tributyltin restrictions”, *Marine Environmental Research*, 55: 101-112 (2003).
8. Chiavarini, S., Massanisso, P., Nicolai P., Nobili C., Morabito R., “Butyltins concentration levels and imposex occurrence in snails from Sicilian coasts (Italy)”, *Chemosphere*, 50: 311-319 (2003).
9. Horiguchi, T, Li, Z., Uno, S, Shimizu, M., Shiraishi, H., Morita, M., Thompson, J.A.J., Levings, C.D., “Contamination of organotin compounds and imposex in molluscs from Vancouver, Canada”, *Marine Environmental Research*, 57: 75-88 (2004).
10. Rees, C.M, Brady, B.A., Fabris, G.J., “Incidence of imposex in *Thais orbita* from Port Phillip Bay (Victoria, Australia ), following 10 years of regulation on use of TBT”, *Marine Pollution Bulletin*, 42: 873-878 (2001).
11. Takeuchi, I., Takahashi, S., Tanabe, S., Miyazaki, N., “Butyltin concentrations along Japanese coast from 1997 to 1999 monitored by *Caprella* spp.(Crustacea: Amphipoda)”, *Marine Environmental Research*, 57: 397-414 (2004).
12. Strand, J., Jacobsen, J.A., Pedersen, B., Granmo, A., “Butyltin Compounds in sediment and molluscs from the shipping strait between Denmark and Sweden”, *Environmental Pollution*, 124: 7-15 (2003).
13. Strand, J., Asmund, G., “Tributyltin accumulation and effects in marine molluscs from West Greenland”, *Environmental Pollution*, 123: 31-37 (2003).
14. Albalat, A., Potrykus, J., Pempkowiak, J., Porte, C., “Assessment of organotin pollution along the Polish coast (Baltic Sea) by using mussels and fish as sentinel organisms”, *Chemosphere*, 47: 165-171 (2002).
15. Guruge, K.S, Tanabe, S., “Contamination by persistent organochlorine and butyltin compounds in the west coast of Sri Lanka”, *Marine Pollution Bulletin*, 42: 179-186 (2001).
16. Bech, M., “A survey of imposex in muricids from 1996 to 2000 and identification of optimal indicators of tributyltin contamination along the east of Phuket Island, Thailand”, *Marine Pollution Bulletin*, 44: 887-896 (2002).
17. Sidharthan, M., Young, K. S., Woul, L. H., Soon, P. K, Shin, H. W., “TBT toxicity on the marine microalga *Nannochloropsis oculata*”, *Marine Pollution Bulletin*, 45: 362-371 (2002).
18. Chien, L.C., Hung, T.C., Choang, K.Y., Yeh, C.Y, Meng, P.J, Shieh, M.J, Han, B.C., “Daily intake of TBT, Cu, Zn, Cd and As fisherman in Taiwan”. *The Science of the Total Environment*, 285: 177-185 (2002).
19. Vella, A.J, Mintoff, B, Axiak, V., “Analytical aspects of the gas chromatographic determination of tributyltin and metabolites in environmental samples”, *The Science of the Total Environment*, 258: 81-88 (2000).
20. Hoch, M., Schwesig, D., “Parameters controlling the partitioning of tributyltin (TBT) in aquatic systems”, *Applied Geochemistry*, 19: 323-334 (2004).
21. Santos, M.M., Vieira, N., Reis-Henriques M.A, Santos, A.M., Gomez-Ariza, J.L, Giraldez, I., Ten, Hallers-Tjabbes, J.L., “Imposex and butyltin contamination off the Oporto coast (NW Portugal): a possible effect of the discharge of dredged material”, *Environmental International*, Article in press (2004).
22. Godoi, A.F.L, Montone, R. C, Santiago-Silva, M., “Determination of butyltin compounds in surface sediments from the Sao Paulo State coast (Brazil) by gas chromatography-pulsed flame photometric detection”, *Journal of Chromatography*, 985: 205-210 (2003).

23. Arambarri, I., Garcia, R., Millan, E., "Assessment of tin and butyltin species in estuarine superficial sediments from Gipuzkoa, Spain", *Chemosphere*, 51:643-649 (2003).
24. Michel, P., Averty, B., Andral, B., Chiffolau, J. F., Galgani F., "Tributyltin along the coasts of Corsica (Western Mediterranean): a persistent problem", *Marine Pollution Bulletin*, 42: 1128-1132 (2001).
25. Mora, S.J., Fowler, S. W., Cassi, R., Tolosa, I., "Assessment of organotin contamination in marine sediments and biota from the Gulf and adjacent region", *Marine Pollution Bulletin*, 46: 401-409 (2003).
26. Hoch, M., Alonso-Azcarate, J., Lischick, M., "Assessment of adsorption behavior of dibutyltin (DBT) to clay-rich sediments in comparison to the highly toxic tributyltin (TBT)", *Environmental Pollution*, 23: 217-227 (2003).
27. Yemenicioğlu, S., Tuğrul, S., Kubilay, N., Salihoğlu, I., "The distribution of methyltin species in different seas", *Marine Pollution Bulletin*, 34: 739-744 (1997).
28. Saint-Louis R., Pelletier E., "Sea-to-air flux of contaminants via bubbles bursting. An experimental approach for tributyltin", *Marine Chemistry*, 84: 211-224 (2004).
29. Ueno, D., Inoue, S., Takahashi, S., Ikeda, K., Tanaka, H., Subramanian, A.,N., Fillmann, G., Lam, P.,K.,S., Zheng, J., Muchtar, M., Prudente, M., Chung, K., Tanabe, S., "Global pollution monitoring of butyltin compounds using skipjack tuna as a bioindicator", *Environmental Pollution*, 127: 1-12 (2004).
30. Millan, E., Pawliszyn, J., "Determination of butyltin species in water and sediment by solid-phase microextraction-gas chromatography-flame ionization detection", *Journal of Chromatography*, A 873: 63-71 (2000).
31. Durand, M.J., Thouand, G., Dancheva-Ivanova, T., Vachon, P., DuBow, M., "Specific detection of organotin compounds with a recombinant luminescent bacteria", *Chemosphere*, 52: 103-111 (2003).
32. Champ, M. A., "A review of organotin regulatory strategies, pending actions, related costs and benefits", *The Science of the Total Environment*, 258: 21-71 (2000).
33. Strandenes, S.P., "The second order effects on commercial shipping of restrictions on the use of TBT", *The Science of the Total Environment*, 258: 111-117 (2000).
34. Konstantinou, I.K., Albanis, T.A., "Worldwide occurrence and effects of antifouling paint booster biocides in the aquatic environment: a review", *Environment International*, 30: 235-248 (2004).
35. Wezel, A.P., Vlaardingen, P., "Environmental risk limits for antifouling substances", *Aquatic Toxicology*, in Press (2004).
36. Evans, S.M., Birchenough, A.C., Brancato, M.S., "The TBT Ban: Out of the frying pan into the fire?", *Marine Pollution Bulletin*, 40: 204-211 (2000).