

COMPUESTOS ORGANOESTAÑADOS EN AGUA Y SEDIMENTOS MARINOS DEL PUERTO DE ENSENADA, BAJA CALIFORNIA, MÉXICO

ORGANOTIN COMPOUNDS IN MARINE WATER AND SEDIMENTS FROM THE PORT OF ENSENADA, BAJA CALIFORNIA, MEXICO

Víctor A. Macías-Carranza
José Vinicio Macías-Zamora
Julio A. Villaescusa-Celaya

Instituto de Investigaciones Oceanológicas
Universidad Autónoma de Baja California
Apartado postal 453
Ensenada, 22800, Baja California, México

Recibido en abril de 1997; aceptado en junio de 1997

RESUMEN

Durante septiembre y octubre de 1995 se tomaron muestras de sedimento y agua en el puerto de Ensenada, Baja California, con el doble objetivo de desarrollar un sistema de análisis y cuantificación para compuestos organometálicos (tributil, dibutil y monobutilestaño), conocidos como TBTs (por sus siglas en inglés), y determinar los niveles de esas sustancias tóxicas en esta zona. El método desarrollado se basa en la aplicación de la técnica de generación de hidruros con detección por espectrofotometría de absorción atómica. Las concentraciones encontradas fueron relativamente altas (33 a 1021 ng g⁻¹ de Sn en sedimento y 66 a 469 ng L⁻¹ de Sn en agua), comparadas con valores obtenidos en trabajos similares realizados en la Bahía de San Diego, California, EUA. Estos resultados sugieren que el puerto de Ensenada es una zona que está siendo sujeta a descargas sin regulación de estos compuestos y que pudiera mostrar problemas de contaminación por compuestos organoestañados. Se identificaron dos fuentes principales de compuestos organoestañados en la zona: los astilleros, en la parte norte del puerto, y un dique flotante, cercano a la entrada de la rada. Se sugiere que el enriquecimiento de TBTs se debe a las labores de reparación de embarcaciones, que incluyen raspado y pintura, siendo éstas las actividades que aportan mayor porcentaje. La presencia de los tres compuestos organoestañados en concentraciones decrecientes a partir del tributilestaño sugiere la entrada reciente y continua de estos compuestos. Similarmente, la mayor abundancia de estos compuestos en sedimentos marinos que en el agua, sugiere que existe un mecanismo eficiente de remoción de la columna de agua hacia el sedimento de estos compuestos. Se encontró una correlación lineal ($\alpha = 0.05$) entre el contenido de materia orgánica y la concentración de organoestañados totales en el sedimento. La asociación con material orgánico es una variable que determinó parcialmente la distribución espacial de estos compuestos.

Palabras clave: tributilestaño, generación de hidruros, espectrofotometría de absorción atómica.

ABSTRACT

During September and October 1995, samples of surface sediments and water were collected to develop an analytical set-up to determine the concentrations of the organic compounds known as tributyltins (TBTs), including tributyl-, dibutyl- and monobutyltin. The method was then used to measure the levels of these contaminants in the port of Ensenada, Baja California. The method is based on hydride generation with atomic absorption detection. The concentrations determined were found to be relatively high (33 to 1021 ng g⁻¹ of Sn in sediments and 66 to 469 ng L⁻¹ in water

samples), when compared to those obtained in similar works at San Diego Bay in California, USA. Comparisons are also made with other geographical locations. These results suggest that the port of Ensenada is an area that is receiving substantial amounts of these chemicals and might already be affecting the health of local biota. Two sources of these chemicals were identified: the activities associated with painting and cleaning of both commercial and sport boats, and the presence, at the time of the sampling, of an old platform near the entrance to the port facilities. The presence of the three compounds suggests that there is a permanent entry of these pollutants; furthermore, the presence of decreasing concentrations, starting with the more butylated compounds, suggests a recent introduction. The higher concentrations found in the sediment samples indicates the existence of an efficient method of removal from the water column to the sediments of these compounds. The removal mechanism is associated with the presence of organic matter in the port area. In the sediments, the distribution of TBTs was partially dictated by the organic content, as a significant correlation ($\alpha = 0.05$) between TBT concentration and organic content was found.

Key words: tributyltin, hydride generation, atomic absorption spectroscopy.

INTRODUCCIÓN

Los compuestos de la familia del tributil-estaño (o TBTs por sus siglas en inglés) pertenecen al grupo de los compuestos organometálicos, esto es, son moléculas en donde un carbono se encuentra unido directamente a un elemento metálico (Noller, 1968; Roberts y Caseiro, 1977). La presencia de compuestos organometálicos, en particular los organo-estañados, en el medio ambiente marino se debe a su utilización como agente antiincrustante en las pinturas de uso marino, lo que provoca su entrada directa al ecosistema. Altas concentraciones de estos compuestos han sido detectadas en el agua y sedimentos de marinas turísticas y muelles de pesca deportiva (Schebek y Andreae, 1991). Además del TBT, otros compuestos como el dibutilestaño y el monobutil-estaño (DBT y MBT por sus siglas en inglés) han sido encontrados en el ambiente acuático (Stewart y Thompson, 1994; Champ, 1986). De los compuestos butilestañados, el TBT es el más tóxico para los organismos y, como consecuencia, sobre el que mayor información se ha obtenido en los ecosistemas acuáticos (Lee, 1989; Schebek y Andreae, 1991).

Las concentraciones señaladas como letales para las especies más sensibles varían desde 0.04 a 16 $\mu\text{g L}^{-1}$ de Sn (Han y Webber, 1988). Se han encontrado efectos de toxicidad aguda en organismos marinos, a concentraciones de 0.5 $\mu\text{g L}^{-1}$ de Sn. La Agencia de Protección al Ambiente en los Estados Unidos de Norteamérica ha determinado que, en agua de mar,

INTRODUCTION

Compounds of the tributyltin family (TBTs) belong to the group of organometallic compounds, that is, they are molecules that have one carbon directly linked to a metallic element (Noller, 1968; Roberts and Caseiro, 1977). The occurrence of organometallic compounds, particularly organotins, in marine environments is due to their use in antifouling paints, providing direct release into the ecosystem. High concentrations of these compounds have been detected in the water and sediments of marinas and sport-fishing docks (Schebek and Andreae, 1991). In addition to TBT, other compounds such as dibutyltin (DBT) and monobutyltin (MBT) have been detected in aquatic environments (Stewart and Thompson, 1994; Champ, 1986). Of the butyltin compounds, TBT is the most toxic to organisms and, as a result, has been the most studied in aquatic ecosystems (Lee, 1989; Schebek and Andreae, 1991).

The lethal concentrations established for the most sensitive species range from 0.04 to 16 $\mu\text{g L}^{-1}$ of Sn (Han and Webber, 1988). Effects of acute toxicity have been reported for marine organisms at a Sn concentration of 0.5 $\mu\text{g L}^{-1}$. The US Environmental Protection Agency determined that a concentration not greater than 0.537 $\mu\text{g L}^{-1}$ protects 95% of the marine species. In Europe, the Environmental Quality Target, established since 1982 in France and since 1985 in England, is 20 ng L^{-1} (Quevauviller *et al.*, 1994). However, it has

una concentración no mayor que $0.537 \mu\text{g L}^{-1}$ protege al 95% de las especies. En Europa, el valor establecido como objetivo a mantener desde 1982 en Francia y desde 1985 en Inglaterra es de 20 ng L^{-1} (Quevauviller *et al.*, 1994). Sin embargo, se ha sugerido que una verdadera protección a la biota sólo puede alcanzarse a niveles menores que 2 ng L^{-1} (Waldock *et al.*, 1987, citado en Quevauviller *et al.*, 1994). Exposiciones prolongadas a estos compuestos provocan serias repercusiones en el crecimiento, en la reproducción y en los procesos metabólicos de los organismos acuáticos. Entre los efectos que mejor se conocen, se encuentra la inducción del llamado *imposex*, definido como la imposición de características de macho a organismos hembras (Curtis, 1994), ocasionando daños severos al aparato reproductor de diversas especies de neogasterópodos (Tester y Ellis, 1995). Estas alteraciones provocan, en hembras de estos organismos, disminución de la capacidad para reproducirse, por lo que las poblaciones tienden a declinar (Minchin *et al.*, 1996). Se ha observado también crecimiento esponjoso de la concha del ostión *Crassostrea gigas* (Clark 1992) (Dyrynda, 1992) y un efecto similar en *Mytilus edulis* (Widows y Page, 1993), llegando a producir la muerte del organismo.

Durante las dos últimas décadas, se han desarrollado técnicas para la determinación y vigilancia de TBT a niveles traza en agua de mar, entre las que se incluyen: generación de hidruros y detección por espectrofotometría de absorción atómica (GH-EAA) y con horno de grafito (GH-EAAGF), separación por cromatografía líquida y detección por espectrofotometría de absorción atómica (HPLC-EAA) o detección por cromatografía de gases acoplado a un analizador de masas (CG-MS) (Schulze y Lehmann, 1994). De todos estos métodos, el de generación de hidruros con trampa criogénica y detección por EAA tiene la ventaja de ser relativamente simple en su diseño, permite un análisis rápido, requiere de un mínimo de manipulación en la muestra y posee una alta sensibilidad (Stallard *et al.*, 1989; Cai *et al.*, 1993). Este método es muy versátil porque puede ser aplicado a otros organometálicos. Puede presentar interferencias durante el análisis debidas a factores tales como la salinidad, el pH de la

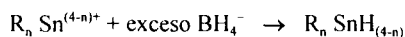
been suggested that the biota can only really be protected at levels below 2 ng L^{-1} (Waldock *et al.*, 1987, cited in Quevauviller *et al.*, 1994). Prolonged exposure to these compounds has serious repercussions on growth, reproduction and metabolic processes of aquatic organisms. One of the most notable effects is the induction of imposex, defined as the superimposition of male characteristics on female organisms (Curtis, 1994), which causes severe damage to the reproductive organs of several species of neogastropods (Tester and Ellis, 1995). These transformations decrease the reproductive capacity of the female organisms and, consequently, the population (Minchin *et al.*, 1996). Spongy growth has been observed of the shell of the oyster *Crassostrea gigas* (Clark 1992) (Dyrynda, 1992) and a similar effect in *Mytilus edulis* (Widows and Page, 1993), which has even caused the death of the organism.

During the last two decades, techniques have been developed to determine and monitor trace levels of TBT in sea water. These include: hydride generation-atomic absorption spectrophotometry (HG-AAS) and with a graphite furnace (HG-GFAAS), high-performance liquid chromatography-atomic absorption spectrophotometry (HPLC-AAS) or gas chromatography coupled with a mass spectrometer (GC-MS) (Schulze and Lehmann, 1994). Of these methods, hydride generation with cryogenic traps and AAS has a relatively simple design, it allows for quick analysis, requires minimum handling of the sample and is highly sensitive (Stallard *et al.*, 1989; Cai *et al.*, 1993). This method is also very versatile because it can be applied to other organometals. It can suffer from interferences during the analysis due to such factors as salinity, the pH of the sample and organic matter content, which mainly alter the reaction with sodium borohydride (Pannier *et al.*, 1994). The borohydride reacts with the organotin compounds as follows (Donard *et al.*, 1986):



The reaction time of the generator, heating time of the trap, variation in flow of the gasses and the temperature of the transfer lines are also

muestra y el contenido de material orgánico, lo que afecta principalmente a la reacción con el borohidruro de sodio (Pannier *et al.*, 1994). El borohidruro reacciona con los compuestos organoestañados de la siguiente manera (Donard *et al.*, 1986):



El tiempo de reacción en el generador, el tiempo de calentamiento de la trampa, la variación en el flujo de los gases y la temperatura de las líneas de transferencia son variables que también influyen y deben ser controladas (Chen *et al.*, 1992).

El TBT en aguas naturales está sujeto a degradación fotolítica y biológica formando, por debutilación, productos menos tóxicos, como el DBT, MBT y, finalmente, estaño inorgánico. Este método permite determinar TBT, DBT y MBT simultáneamente.

Debido a los daños que puede causar en el medio marino, diversos países han impuesto regulaciones con respecto al control en el uso del TBT (y sus derivados) en la formulación de pinturas antiincrustantes (*antifouling*) para embarcaciones. En México no existe regulación para este tipo de compuestos y tampoco se han hecho estudios sobre los niveles de concentración de este grupo de tóxicos en los puertos mexicanos. El propósito de este estudio es presentar los primeros valores de TBT medidos en México, específicamente en el puerto de Ensenada, Baja California. Este estudio debe servir de base para observar los efectos de los cambios producidos por la actividad de limpieza y pintado de barcos, la cual se ha incrementado recientemente en la región. Deberá también servir de base para alertar de la presencia a niveles importantes de estos contaminantes en las actividades de dragado, ya en proceso, para la rada portuaria de Ensenada.

ÁREA DE ESTUDIO

El puerto de Ensenada se localiza en la Bahía de Todos Santos (fig. 1), situado en el extremo noroccidental de la península de Baja California, a los 116°38'15" y 116°37'10" de longitud Oeste y los 31°51'26" y 30°50'20" de

influential variables that should be controlled (Chen *et al.*, 1992).

In natural waters, TBT is subjected to photolytic and biological degradation and, as a result of debutilation, forms less toxic products such as DBT, MBT and inorganic tin. This method can simultaneously determine TBT, DBT and MBT.

Due to the harm that TBT (and its derivatives) can cause in marine environments, many countries have regulated its use in the production of antifouling paints for ships. There are no regulations in Mexico for this type of compound, nor are there studies on the concentration levels of this group of chemicals in Mexican ports. This study provides the first TBT estimates measured in Mexico, specifically in the port of Ensenada, Baja California. It will serve as a basis for observing the effects produced from the cleaning and painting of ships that has recently increased in the area. It will also indicate the occurrence of significant levels of these pollutants in the dredging activities already underway in the harbor.

STUDY AREA

The port of Ensenada is located in Todos Santos Bay (fig. 1), on the northwest tip of the peninsula of Baja California (116°38'15"-116°37'10"W, 31°51'26"-30°50'20"N). There are rocky points to the west interlaced with pocket beaches that have sediments ranging from sand to cobbles. There is a long sandy beach to the south where the El Gallo stream empties into the ocean, carrying wastewater from the city's treatment plant. Inside the harbor to the east, there are intermittent discharges from the Ensenada stream (Van Dooren-Osio, 1991).

The harbor is protected by a breakwater, 1,640 m long. It also has the El Gallo jetty located to the north of the harbor that is 855 m long. It is an international marine terminal, with an approximate area of 1.95 km². The bathymetry presents a soft slope, with depths from 1.5 to 11 m. The areas adjacent to the loading and terminal docks are the deepest and the isobaths generally decrease in an east to west direction (Salas-Flores, 1984).

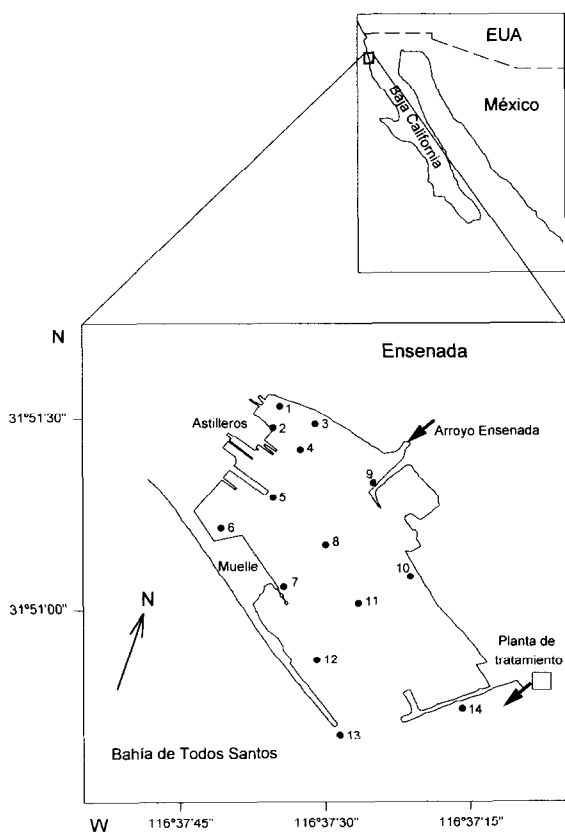


Figura 1. Localización del área de estudio y de las estaciones de recolección.
Figure 1. Location of the study area and sampling stations.

latitud Norte. Limita al oeste con puntas rocosas, intercaladas con playas de bolsillo con sedimentos que van de arenas a cantos rodados. Al sur colinda con una extensa playa arenosa donde desemboca el arroyo El Gallo, por el cual se vierten las aguas residuales de la planta de tratamiento de la ciudad. Al este, dentro del puerto, se reciben las descargas intermitentes del arroyo Ensenada (Van Dooren-Osio, 1991).

El puerto se encuentra protegido por un rompeolas, cuya longitud es de 1,640 m. Cuenta también con un espigón denominado El Gallo, localizado al norte de la rada con una longitud de 855 m. Está clasificado como puerto de altura y cuenta con una superficie aproximada

METHODS

Sampling

The sediment samples were collected in September and the water samples in October 1995. Fourteen stations, divided into five transects, were set up (fig. 1). A Van Veen drag was used to collect the sediment. The samples were placed in plastic bags with pressure seal that had been washed with Micro[®] detergent and rinsed with deionized water. The water samples were collected in polycarbonate bottles (250 and 500 mL). The bottles were submerged about 40 cm below the surface and closed

de 1.95 km². La batimetría presenta una pendiente suave, con profundidades que van de 1.5 a 11 m. Los puntos adyacentes a los muelles de cabotaje y altura presentan las mayores profundidades y, generalmente, las isóbatas decrecen del extremo oriental al occidental (Salas-Flores, 1984).

MÉTODOS

Toma de las muestras

La toma de sedimento se realizó en el mes de septiembre y las muestras de agua se recolectaron durante el mes de octubre de 1995. Se establecieron 14 estaciones, divididas en cinco transectos (fig. 1). Para la toma de muestras de sedimento se utilizó una draga Van Veen. Las muestras se colocaron en bolsas de plástico con cierre de presión, previamente lavadas con detergente Micro* y enjuagadas con agua desionizada. Las muestras de agua se tomaron en botellas de policarbonato (250 y 500 mL); para esto, se introdujo la botella unos 40 cm debajo de la superficie y se cerró antes de sacarla del agua. Tanto las muestras de agua como las de sedimento se tomaron por duplicado.

Procedimiento de extracción

La extracción de los butilestañados en muestras de sedimento se realizó de acuerdo con el método descrito por Cai *et al.* (1993), con algunas modificaciones. En resumen: Se colocan 3 g de sedimento seco (secado a 40°C) en tubos de centrifuga de polipropileno de 50 mL; a cada muestra se agregan 25 mL de ácido clorhídrico 0.5 M en metanol. Se tapan y se colocan en un baño de ultrasonido durante 2 h. Posteriormente se centrifugan a 10,000 rpm durante 20 min y el sobrenadante se transfiere por decantación a botellas de polipropileno de 30 mL. Las botellas se almacenan a 5°C y se recubren con papel aluminio para evitar la fotólisis de los compuestos hasta el momento de su análisis. Para evitar problemas de degradación, los análisis se realizaron dentro de las 24 h siguientes. El análisis de las muestras de agua se realizó colocando una alícuota de la muestra directamente en el sistema analizador.

before being removed from the water. Duplicate samples were collected for both water and sediment.

Extraction procedure

The butyltins were extracted from the sediment samples according to the method of Cai *et al.* (1993), with some modifications. Briefly: 3 g of dry sediment (dried at 40°C) are placed in 50-mL polypropylene centrifuge tubes; 25 mL of 0.5 M hydrochloric acid in methanol are added to each sample. They are covered and placed in an ultrasound bath for 2 h. Then they are centrifuged at 10,000 rpm for 20 min and the supernatant is decanted to 30-mL polypropylene bottles. The bottles are stored at 5°C and are covered with aluminium foil to prevent photolysis of the compounds until their analysis. The analyses were conducted within 24 h to avoid degradation. The water samples were analyzed by placing one aliquot of the sample directly into the analyzing system.

Quantification of the organotin compounds

The experimental set-up used in the analysis is shown in fig. 2. The system consists of a reactor (Pyrex glass reaction vessel), with an inlet in the upper part where the purging gas is introduced, another inlet in the bottom part where the reducing agent is injected and an outlet in the upper part of the reactor (for the volatile substances). This outlet is connected by a Teflon tube to a V-shaped Pyrex column that contains from 25 to 30 mg of chromatographic packing (3% OV-1 on chromosorb 80-100 mesh size), which temporarily traps the organotin compounds. For this, the trap is submerged in liquid nitrogen before adding the reducing agent. After the compounds are trapped, it is removed from the liquid nitrogen and heated with a Ni-Cr resistor. The resistor is regulated by a programmable temperature controller (Omega Mod. CN350) that generates temperature ramps. The separation of the compounds is based on the different boiling points of each species. The trap is connected by Teflon tubes to a cell, 6 cm in length by 1 cm in diameter,

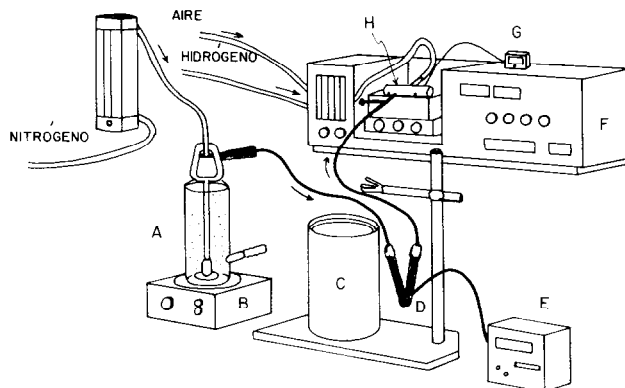


Figura 2. Esquema del instrumento analítico: (A) generador de hidruros, (B) agitador magnético, (C) recipiente para nitrógeno líquido, (D) trampa cromatográfica, (E) controlador de temperatura para la trampa, (F) espectrofotómetro de absorción atómica, (G) controlador de temperatura para la celda y (H) celda de cuarzo.

Figure 2. Diagram of the experimental set-up (A) hydride generator, (B) magnetic stirrer, (C) liquid nitrogen vessel, (D) chromatographic trap, (E) temperature controller for the trap, (F) atomic absorption spectrophotometer, (G) temperature controller for the cell and (H) quartz cell.

Cuantificación de los compuestos organoestañados

El equipo utilizado para el análisis se muestra en la fig. 2. El sistema consiste de un reactor (envase de reacción de vidrio Pyrex), con una entrada en la parte superior por la que se introduce un burbujeador, otra entrada en la parte inferior por la que se inyecta el agente reductor y una salida por la parte superior del reactor (para las sustancias volátiles). Esta salida se conecta a través de un tubo de teflón a una columna Pyrex en forma de V que contiene de 25 a 30 mg de material para empaque cromatográfico (3% OV-1 en cromosorb 80-100 de tamaño de malla), cuya función es atrapar temporalmente a los compuestos organoestañados. Para esto, la trampa se sumerge en nitrógeno líquido antes de la adición del agente reductor. Después de atrapar los compuestos, se retira del nitrógeno líquido y se calienta por medio de una resistencia de Ni-Cr. La resistencia está regulada por un controlador de temperatura programable (Omega Mod. CN350), que permite generar rampas de temperatura. La separación

with a quartz window mounted on the face of the atomic absorption instrument (IL 254). The cell is heated to a constant temperature of 800°C with an electrical Ni-Cr resistor, regulated by another temperature controller (Omega Mod. CN6081). In order to remove the active sites from the chromatographic column, it was silanized for 24 h using 10% trimethylchlorosilane (Sigma). The Teflon lines were washed with methanol. The reactor was washed with Micro^x detergent and rinsed with de-ionized water and methanol (Baker Analyzed).

A mixture of hydrogen and air was used to generate the flame that produces the combustion of the organic part of the molecules and allows for the liberation and quantification of the tin. Both gasses were connected directly to the quartz cell. The nitrogen line is connected to the lower part of the cell, which acts as the carrier gas of the volatile compounds generated in the reactor. Teflon tape was used to seal the Teflon tubing and connections to the trap and cell.

In the sediment sample analysis, the reactor is filled with 100 mL of deionized water, to

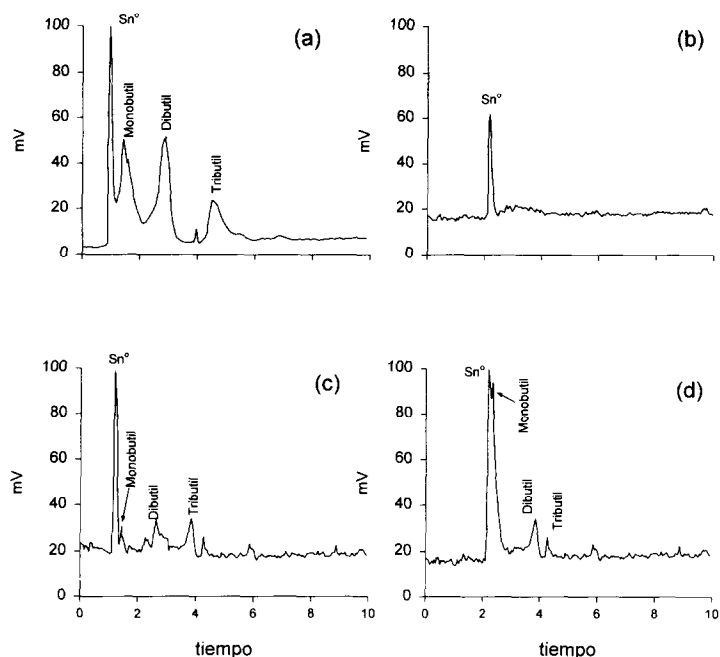


Figura 3. Cromatogramas característicos para organoestañados en: (a) estándares, (b) blanco, (c) muestra de agua y (d) muestra de sedimento.

Figure 3. Characteristic chromatograms for organotins in: (a) standards, (b) blank, (c) water sample and (d) sediment sample.

de los compuestos se basa en los diferentes puntos de ebullición de cada especie. La trampa se conecta por medio de tubos de teflón a una celda de 6 cm de largo y 1 cm de diámetro con una ventana de cuarzo montada sobre el haz del instrumento de absorción atómica (IL 254). La celda se calienta a una temperatura constante de 800°C con una resistencia eléctrica de Ni-Cr, regulada por otro controlador de temperatura (Omega Mod. CN6081). Para remover los sitios activos de la columna cromatográfica, ésta se silanizó durante 24 h utilizando trimetilclorosilano (Sigma) al 10%. Las líneas de teflón fueron lavadas con metanol. El reactor se lavó con detergente Micro[®] y se enjuagó con agua desionizada y metanol (Baker Analyzed).

Para generar la flama que produce la combustión de la parte orgánica de las moléculas y permite la liberación y cuantificación del estaño, se utilizó una mezcla de hidrógeno y

which 2 mL of 2 M acetic acid (Spectrum) and 1 mL of the sediment extract are added. It is covered and stirred. At the same time, the nitrogen flow is connected and the trap is placed inside the liquid nitrogen. Two milliliters of sodium borohydride (Fisher Scientific) prepared at 4% in a sodium hydroxide solution are injected through the base of the reactor. After 5 min, the trap is removed from the liquid nitrogen until room temperature is reached and the tin hydride signal appears, immediately followed by the monobutyltin hydride. After this, the temperature program starts, which goes from 10°C to 200°C in 3 min to obtain first the dibutyltin hydride, followed by the tributyltin hydride (fig. 3). For the water sample analysis, 250 mL are placed inside the reactor and the same procedure used for the sediment analysis is then followed (Chen *et al.*, 1992; Stallard *et al.*, 1988).

aire. Ambos gases están conectados directamente a la celda de cuarzo. Por la parte inferior de la celda, se conecta la línea del nitrógeno que funciona como gas transportador de los compuestos volátiles generados en el reactor. La tubería de teflón y todas las uniones de ésta con la trampa y con la celda fueron selladas con cinta de teflón.

Generalmente, en el análisis para las muestras de sedimento, el reactor se llena con 100 mL de agua desionizada, a la cual se agregan 2 mL de ácido acético 2 M (Spectrum) y 1 mL del extracto del sedimento; se tapa y se pone en agitación. Al mismo tiempo, se conecta el flujo de nitrógeno y la trampa se coloca dentro del nitrógeno líquido. Por la base del reactor, se inyectan 2 mL de borohidruro de sodio (Fisher Scientific) preparado al 4% en una solución de hidróxido de sodio. Después de 5 min, la trampa se retira del nitrógeno líquido hasta alcanzar la temperatura ambiente y que aparezca la señal del hidruro de estaño, seguido inmediatamente por el hidruro de monobutilestaño. Después de esto, se inicia el programa de temperatura que va de 10°C a 200°C en 3 min para obtener primero el hidruro de dibutil, seguido del hidruro de tributilestaño (fig. 3). Para el análisis de las muestras de agua, se colocan 250 mL dentro del reactor y se sigue el mismo procedimiento que se utilizó para el análisis del sedimento (Chen *et al.*, 1992; Stallard *et al.*, 1988).

Para la cuantificación de los compuestos, se construyeron curvas de calibración con estándares individuales de TBT, DBT (Fluka Chemika, 97% pureza) y MBT (Aldrich Chem. Co. 95% de pureza); la determinación de los tiempos de retención para cada compuesto se realizó directamente de la inyección, primero del compuesto individual y después de la inyección de una mezcla de los tres estándares. Las concentraciones empleadas en las calibraciones fueron de 50, 100, 200 y 300 ng mL⁻¹ de Sn para el MBT y DBT. Para el TBT, se utilizaron concentraciones de 100, 200, 300 y 400 ng mL⁻¹ de Sn.

El límite de detección (LD) se calculó aplicando la siguiente ecuación:

$$LD = 3 \text{ SD (ruido) / pendiente}$$

Calibration curves with individual standards of TBT, DBT (Fluka Chemika, 97% purity) and MBT (Aldrich Chem. Co. 95% purity) were established to quantify the compounds. The retention times for each compound were determined directly from the injection, first individually and then after the injection of the mixture of the three compounds. The concentrations used for the MBT and DBT calibrations were 50, 100, 200 and 300 ng mL⁻¹ of Sn. Concentrations of 100, 200, 300 and 400 ng mL⁻¹ of Sn were used for TBT.

The detection limit (DL) was calculated with the equation:

$$DL = 3 \text{ SD (noise) / slope}$$

where SD (noise) represents the standard deviation of the noise, defined as the total signal presented in the chromatograph of a blank that includes the range of appearance of the compounds in question, divided by the slope of the calibration curve generated for each compound (Foley and Sanders, 1984).

The detection limits determined from this method are 1 ng-Sn/mL for MBT and DBT and 50 ng-Sn/mL for TBT.

The compounds were identified from the retention times (*t_r*) obtained from the standards. The peak areas of the chromatographs corresponding to each compound were used to quantify the butyltins. The peaks were reviewed individually to verify their integration and manual corrections were made when the integration proved to be inadequate, since the program occasionally integrated signals from two different peaks. The processing of the signals was made with a PE Nelson (Mod. 1020x) integrator.

The percentage of organic matter in the sample was also determined using the loss on ignition (LOI) method, according to Dean's (1974) procedure.

RESULTS AND DISCUSSION

Water

The TBT concentrations in the surface water samples from the port of Ensenada

donde SD (ruido) representa la desviación estándar del ruido, definida como la señal total comprendida en el cromatograma de un blanco que incluya el rango de aparición de los compuestos de interés, sobre la pendiente de la curva de calibración generada para cada compuesto (Foley y Sanders, 1984).

Los límites de detección determinados por este método son de 1 ng-Sn/mL para MBT y DBT y de 50 ng-Sn/mL para TBT.

Los compuestos se identificaron con base en los tiempos de retención (t_r) obtenidos de los estándares. Para la cuantificación de los butil-estaños, se utilizó el área de los picos en los cromatogramas correspondientes a cada compuesto. Con el objeto de verificar la integración de los picos, éstos se revisaron individualmente y cuando fue evidente que la integración era inadecuada, ya que en ocasiones el programa integró señales de dos picos diferentes, éstos se corrigieron manualmente. La captura y procesamiento de las señales se realizó con un integrador marca PE Nelson (Mod. 1020x).

Adicionalmente, se determinó el porcentaje de material orgánico en la muestra por el método de pérdida por ignición (LOI por sus siglas en inglés), de acuerdo con el procedimiento descrito por Dean (1974).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Agua

Las concentraciones de TBT en las muestras para agua superficial del puerto de Ensenada (en ng L⁻¹ de Sn), fueron muy similares para todas las estaciones (fig. 4). Este comportamiento sugiere que las corrientes producidas por viento o por marea distribuyen de manera homogénea los compuestos organoestañados. Las concentraciones más altas se encontraron adyacentes a la zona de astilleros y hacia el centro de la rada portuaria. Esta contaminación es producida, probablemente, por el material que se desprende de las reparaciones y por el tráfico de embarcaciones que existe en la rada portuaria. Con excepción de las estaciones 2 y 6, en las que sólo se encontró la presencia de MBT, y en las estaciones 10 y 14, en las que no se encontró ninguno de los compuestos, las

(ng L⁻¹ of Sn) were very similar for all the stations (fig. 4), suggesting that the currents produced by the wind or tide homogeneously distribute the organotin compounds. The highest concentrations were observed off the shipyards and towards the middle of the harbor. This pollution is probably produced from the wastes discarded from the repairs to the ships and from the ship traffic inside the harbor. All three organotins were recorded at all the stations, except at stations 2 and 6, where only MBT was recorded, and stations 10 and 14, where no compounds were recorded (fig. 4). The highest concentration of TBT was observed at station 3. The average TBT, DBT and MBT concentrations were 199.3, 50.2 and 20.8 ng-Sn/L, respectively. The TBT concentrations in the surface water ranged from the maximum of 334 ng L⁻¹ of tin to values below the detection limit of the technique. These values are close to the range of values recorded for the port of San Diego in the USA, with average values of 490 ng L⁻¹ of tin (Champ, 1986); however, this harbor is much larger and busier than the port of Ensenada.

Sediments

The sediment at stations 13 and 14 located outside the harbor was not sampled. The TBT concentrations in surface sediments from the port of Ensenada varied between the maximum value of 596 ng g⁻¹ of Sn to a value lower than the detection limit for this compound. These values are high compared to other works conducted in the port of San Diego (USA), where the average value observed is 180 ng g⁻¹ of Sn (Lee, 1989). Other values reported for harbors of industrialized countries, such as England (Dowson, 1992) and New Zealand, and for sediments of Lake Lucerne, in Switzerland (Stewart and Mora, 1992), are 23.7, 100 to 300 and 400 ng g⁻¹, respectively.

TBT was only detected in sediments at stations 1, 2, 3 and 4, off the shipyards, and at stations 10 and 12, south of the harbor (fig. 5). TBT was not found at stations 5 and 6, off the terminal, nor at stations 7, 8, 9 and 11, located in the middle of the harbor. Coincidentally, the sediment samples from station 3 presented the

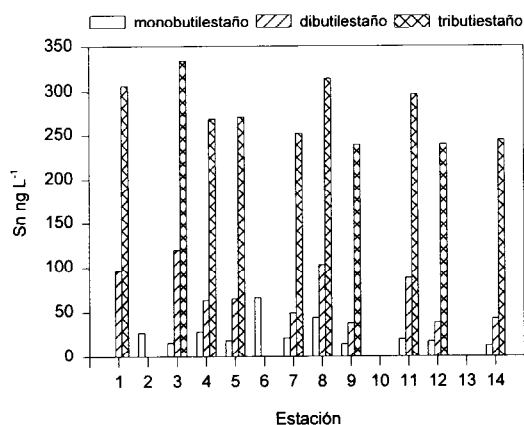


Figura 4. Concentración de monobutil, dibutil y tributilestaño (ng L^{-1}) en muestras de agua.

Figure 4. Concentration of monobutyl-, dibutyl- and tributyltin (ng L^{-1}) in water samples.

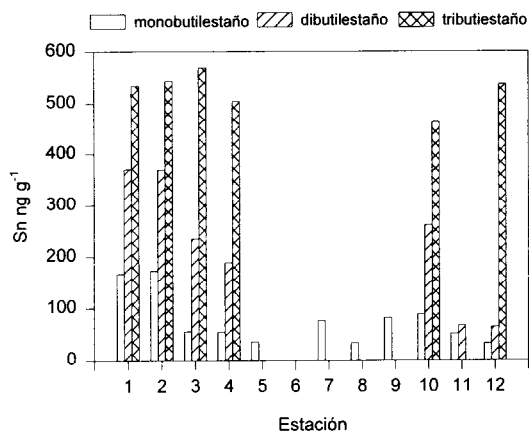


Figura 5. Concentración de monobutil, dibutil y tributilestaño (ng g^{-1}) en muestras de sedimento.

Figure 5. Concentration of monobutyl-, dibutyl- and tributyltin (ng g^{-1}) in sediment samples.

otras estaciones mostraron la presencia de los tres organoestañados (fig. 4). El valor más alto de concentración de TBT se encontró en la estación 3. Las concentraciones promedio de TBT, DBT y MBT fueron 199.3 , 50.2 y 20.8 ng-Sn/L , respectivamente. Las concentraciones de TBT en el agua superficial fluctuaron desde un máximo de 334 ng L^{-1} de estaño hasta valores por debajo del límite de detección de la técnica. Estos valores se encuentran cercanos al

highest concentrations of TBT, even though stations 1 and 2 showed higher levels of DBT than station 3. The average values of TBT, DBT and MBT in the sediment samples from the 12 stations were 262.5 , 125.9 and 66.2 ng-Sn/g , respectively.

The highest concentrations of TBT for both water and sediments were found in areas close to the dry-docks, where ships are repaired and maintained; for example, they are sandblasted

intervalo de valores encontrados para el puerto de San Diego (EUA), con valores promedio de 490 ng L⁻¹ de estaño (Champ, 1986); sin embargo, este puerto es, sin duda, más grande y de mayor actividad que el puerto de Ensenada.

Sedimentos

No se muestrearon las estaciones 13 y 14 para sedimentos, localizadas fuera de la rada. Las concentraciones de TBT en sedimentos superficiales del puerto de Ensenada variaron desde un valor máximo de 569 ng g⁻¹ de Sn hasta un valor menor a los límites de detección para este compuesto. Estos valores son altos cuando se comparan con algunos trabajos realizados en el puerto de San Diego (EUA), donde el valor promedio encontrado es de 180 ng g⁻¹ de Sn (Lee, 1989). Otros valores reportados en puertos de países industrializados, como Inglaterra (Dowson, 1992) y Nueva Zelanda, y en sedimentos del Lago Lucerne, en Suiza (Stewart y Mora, 1992), son de 23.7, de 100 a 300 y de 400 ng g⁻¹, respectivamente.

En sedimentos, el TBT sólo fue detectado en las estaciones 1, 2, 3 y 4, frente a los astilleros, y en las estaciones 10 y 12, al sur de la rada (fig. 5). No se encontró TBT en las estaciones 5 y 6, frente al muelle de altura, ni en las estaciones 7, 8, 9 y 11, localizadas en el centro de la rada. Coincidentemente, en muestras de sedimentos, la estación 3 mostró también las concentraciones más altas de TBT, aunque en las estaciones 1 y 2 se determinaron valores de DBT mayores que en la estación 3. En las muestras de sedimentos, los valores promedio para las 12 estaciones de sedimentos fueron: 262.5, 125.9 y 66.2 ng-Sn/g de TBT, DBT y MBT, respectivamente.

Las concentraciones más altas de TBT, tanto en agua como en sedimentos, se encontraron en las zonas adyacentes a los astilleros, donde se efectúan actividades de reparación y mantenimiento a los barcos; por ejemplo, el lijado para remoción de pintura mediante abrasión con arena (*sandblasting*) y, posteriormente, aplicación de pintura. Los residuos desprendidos de esta actividad son manejados sin un control adecuado, lo que permite que los residuos contaminados con TBT alcancen las aguas adyacentes.

to remove the paint and then repainted. The residues resulting from this activity are inappropriately handled, allowing the residues contaminated with TBT to enter the adjacent waters.

The concentration patterns generally follow the TBT > DBT > MBT sequence, probably because of the gradual degradation of TBT in the sediment. This coincides with that reported by Dowson *et al.* (1992). The distribution of these compounds in the sediment is only partially explained by the effect of the organic matter concentration in the sediment, as observed in fig. 6.

The occurrence of the three compounds at almost all the stations and their decreasing concentration suggest a continuous and recent release of TBTs into the harbor, as well as their removal by particle sedimentation. The absence of almost all the compounds in sediment samples of some stations from the middle of the area appears to be the result of past and present dredging activities.

Brinkman *et al.* (1988) observed that marine microorganisms in the presence of nutrients degrade TBT. Cardwell and Meador (1990) and Lee (1989) suggest that the degradation of these compounds results from the presence of green algae (*Dunaliella* sp. and *Isocrisis galbana*) and some halophytes like *Zostera marina*, presenting average life spans in the water of 4 to 14 days, whereas bacteria and fungi carry out the degradation in the absence of light. The non-biological degradations of the organometals occur mainly by photolysis.

Langston and Pope (1995) found that absorption of the compounds is greater at extreme salinity values (10 and 35‰) and intermediate pH values (7 to 8). It can be assumed from the pH and salinity values measured in the harbor (8.0 and 34.6‰, respectively) and the high concentration of organic matter present in these waters that the family of organotin associates quickly with the organic matter, causing two principal effects. First, photolytic decomposition is reduced because of the turbidity, and second, the removal of these compounds by particulate matter assures that their residence time be increased to years (Mora *et al.*, 1995). It is assumed that since the compounds are

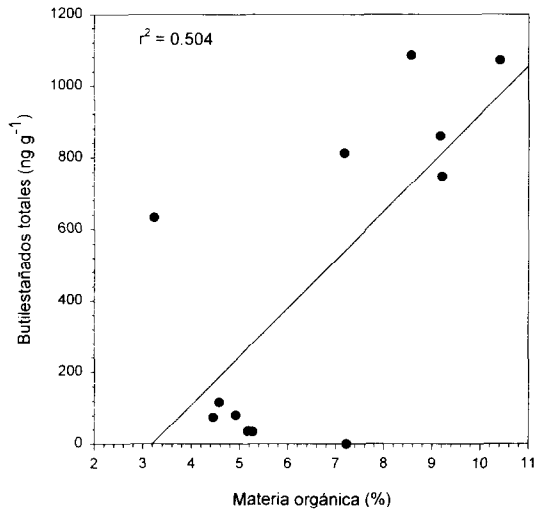


Figura 6. Relación entre la concentración de butil estañados (ng g^{-1}) y el contenido del material orgánico en sedimentos del puerto de Ensenada, Baja California.

Figure 6. Relation between the concentration of butyltins (ng g^{-1}) and organic matter content in sediments from the port of Ensenada, Baja California.

Por otra parte, los patrones de concentración generalmente mantienen la siguiente secuencia de TBT > DBT > MBT, debida probablemente a la degradación paulatina del TBT en el sedimento, de acuerdo con el comportamiento reportado por Dowson *et al.* (1992). La distribución de estos compuestos en el material sedimentario, sólo puede ser explicada parcialmente por el efecto de la concentración de material orgánico en el sedimento, como puede observarse en la fig. 6.

La presencia de los tres compuestos en casi todas las estaciones, así como su concentración decreciente sugieren un aporte continuo y reciente de TBTs a la rada, así como su remoción al sedimento del fondo. La ausencia de casi todos los compuestos en muestras de sedimentos de algunas estaciones del centro del área de muestreo parecen estar ocasionadas por las actividades de dragados ocasionales que se han efectuado de manera intermitente y que aún continúan.

Brinckman *et al.* (1988) encontraron que los microorganismos del agua de mar en presencia de nutrientes son degradadores del TBT.

trapped in the sediment, their transport towards the bay is relatively low. This reduces the damage they could cause to the culture areas in the bay, though a broader sampling would provide more knowledge in this respect. Even after their removal by particle absorption, the constant presence of organotins in the harbor permits a constant offshore transport of these compounds with the tide, as is observed in fig. 7, in which the sampling was conducted during ebb tides.

Figure 8 shows two important characteristics of the total tin distribution in the sediments: first, the possible source of these compounds around the shipyards, and second, the effect of removal on the distribution of these compounds caused by dredging operations.

An inappropriate disposal of the material dredged from the harbor can also expose the marine biota of the bay to sediments probably contaminated by these and other compounds. The disposal of TBT-contaminated sediments from the port of Ensenada could severely harm the field grow out of red abalone of the company Abulones Cultivados, SA de CV, that is

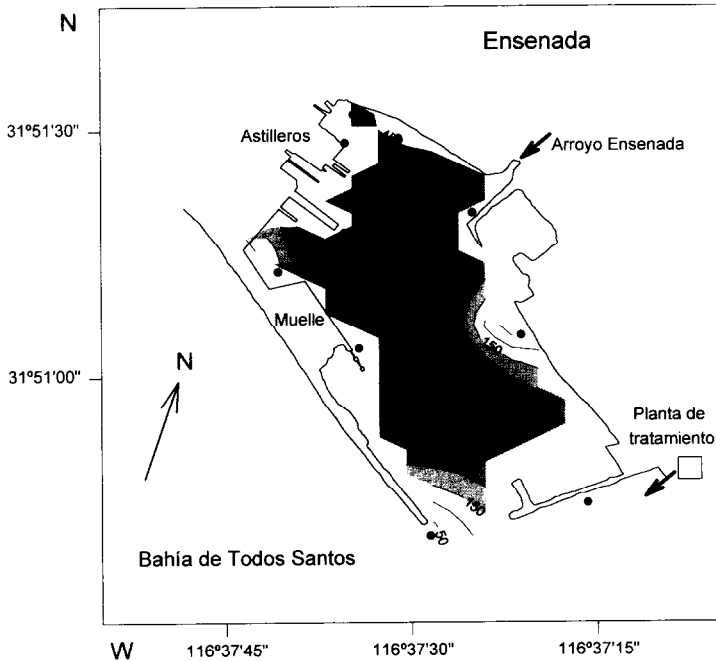


Figura 7. Distribución de la concentración total de Sn (ng L^{-1}) en el agua superficial de la rada portuaria.

Figure 7. Distribution of the total Sn concentration (ng L^{-1}) in surface water from the harbor.

Cardwell y Meador (1990) y Lee (1989) sugieren que la degradación de estos compuestos ocurre por la presencia de algas verdes (*Dunalliella* sp. e *Isocrisis galbana*) y algunas halófitas como *Zostera marina*, presentando tiempos de vida media en el agua de 4 a 14 días, mientras que en ausencia de luz, las bacterias y hongos llevan a cabo la degradación. Las degradaciones no biológicas de los organometales ocurren principalmente por fotólisis.

Langston y Pope (1995) encontraron que la adsorción de estos compuestos es mayor que los valores extremos de salinidad (10 y 35‰) y valores intermedios de pH (7 a 8). Debido a los valores de pH y salinidad medidos en la rada (8.0 y 34.6‰, respectivamente) y a la alta concentración de material orgánico presente en estas aguas, se espera que la familia de organo-estañados se asocie rápidamente con el material orgánico, ocasionando dos efectos principales.

conducted at Todos Santos Island, as well as the mussel culture areas of the group Océánica, located close to the discharge of sediments dredged from the harbor (*Foro de Acuicultura: La acuicultura de Baja California, opciones de desarrollo*).

CONCLUSIONS

The levels of TBT in sea water and sediments were determined by the HG-ASS method, which proved to be simple, selective and sensitive.

This study provides the first records of the levels of organotin compounds (TBT, DBT and MBT) for Mexican coastal waters. The concentrations found present magnitudes similar to those reported for more industrialized countries. However, in those countries, legislation on the use of these compounds has resulted in a

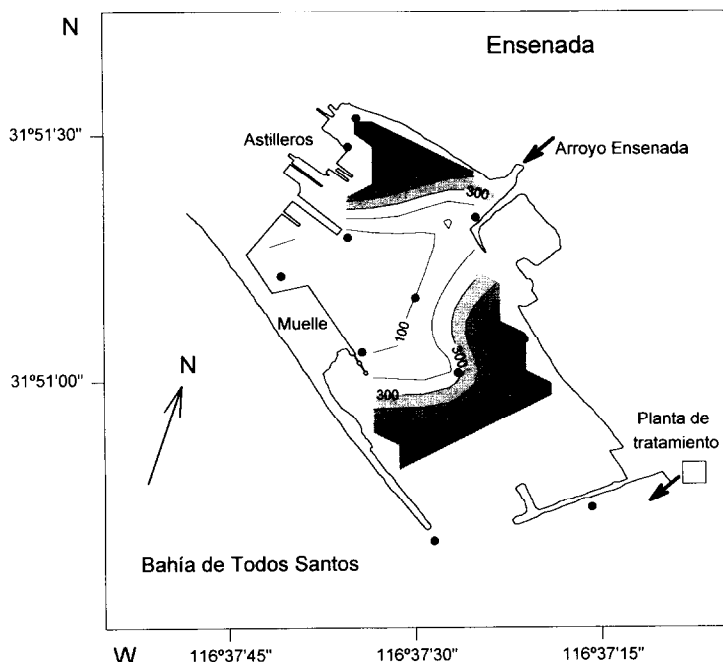


Figura 8. Distribución total de Sn (ng g^{-1}) en sedimentos de la rada portuaria.
Figure 8. Total Sn distribution (ng g^{-1}) in sediments from the harbor.

Por una parte, debido a la turbidez, la descomposición fofolítica se reduce. Como segundo efecto, la remoción de estos compuestos por material particulado asegura que el tiempo de residencia de ellos se prolongue hasta el orden de años (Mora *et al.*, 1995). Se espera entonces que, al ser atrapados en el sedimento, la exportación de estos compuestos hacia la bahía sea relativamente baja. Esto último reduce el peligro que puedan presentar a zonas de cultivo en la bahía, aunque un muestreo más amplio aportaría más conocimiento al respecto. Aun después del efecto de remoción por adsorción en partículas, la constante presencia de organoestañados en el agua de la rada produce una exportación continua por efecto de la marea hacia el exterior, como se puede observar en la fig. 7, en el que la recolección se efectuó a horas en que la marea se encontraba en retroceso.

La fig. 8 muestra dos características importantes sobre la distribución de estaño total en el sedimento: primero, señala el origen posible de

a gradual decrease in the release of organo-metals into the aquatic ecosystems.

The hydrological characteristics as well as activities in the area determine the concentration and residence time of the organotins in each site. For these reasons, high levels are observed close to the sources and sites where the exchange of water is low and/or sediment deposition is high. Because of the high concentrations of organic matter usually present in the area, there is an effective removal of the organotins to the sediments, resulting in greater concentrations in the sediments than in the water column.

The rising number of ships and notable increase in dry-dock activities at the port of Ensenada, together with the unrestricted use of TBT-based antifouling paints will inevitably increase the levels found in this study. There is a clear association between high levels of TBT and intense harbor activity. This association has already been documented in other studies on

introducción en la zona de los astilleros y segundo, el efecto de remoción que las operaciones de dragado tienen sobre la distribución de estos compuestos.

El proceso de disposición del material dragado del puerto puede también, manejado de manera inadecuada, poner a disposición de la biota marina de la bahía, material sedimentario probablemente contaminado por éstos y otros compuestos. La disposición que se realiza de sedimentos contaminados de TBTs del puerto de Ensenada pudiera resultar en daños importantes, entre otros, a las áreas de engorda de abulón rojo de la empresa Abulones Cultivados, SA de CV, que se realizan en la zona de las islas Todos Santos, así como las áreas de cultivo de mejillón del grupo Oceánica, ambas situadas cerca de la zona de descarga de sedimentos del dragado del puerto (Foro de Acuicultura: La acuicultura de Baja California, opciones de desarrollo).

CONCLUSIONES

Los niveles de TBT en el agua de mar y en sedimentos fueron determinados por el método de HG-AAS. Esta metodología mostró ser simple, selectiva y sensitiva.

En este trabajo se reportan, por primera vez, los niveles de compuestos organoestañados (TBT, DBT y MBT) en aguas costeras mexicanas. Las concentraciones encontradas presentan magnitudes similares a aquellas reportadas en países más industrializados. Sin embargo, en esos países, los efectos de la legislación sobre el uso de estos compuestos logran disminuir paulatinamente la entrada de organometálicos a los ecosistemas acuáticos.

Las características hidrológicas y las actividades del lugar determinan la concentración y residencia de los organoestañados en cada sitio. Por estas razones, se observaron niveles altos cercanos a las fuentes, así como en sitios donde el intercambio de agua es bajo y/o la depositación de los sedimentos es alta. Debido probablemente a las altas concentraciones de material orgánico usualmente presentes en la zona, los organoestañados son eficientemente removidos hacia los sedimentos, por lo que se encontró

harbors and marinas throughout the world (Mora *et al.*, 1995).

The high concentration of TBT in the water is due to the continuous release of this compound, whereas the concentrations of MBT and DBT are due to physicochemical and biological degradation of TBT. The high concentrations of particulate and dissolved matter in the water column of the harbor provide for an important sedimentation of these compounds that, at the same time, blocks out light to the water column and tends to decrease the photodegradation process of the TBTs.

The development of harbor activities as well as the construction of marinas in many areas of the country will increase TBTs in coastal waters and national ports, as a result of the unregulated use of tributyltin-based paints to protect ships and other harbor infrastructures.

Because of their high toxicity, the organotins represent a risk to organisms and coastal aquacultural activities. There is an urgent need to establish a constant monitoring system and appropriate regulation of these toxic substances and of their use in Mexican waters.

ACKNOWLEDGEMENTS

Our thanks to the Universidad Autónoma de Baja California for financial support of this study, and to Gerardo Gold, Ricardo Searcy and Roxana Rico for their valuable comments on the manuscript.

English translation by Jennifer Davis.

que éstos presentaron concentraciones mayores en sedimentos que en la columna de agua.

El aumento en el número de embarcaciones, así como el incremento notable de las actividades de reparaciones en la rada portuaria de Ensenada, unido a la falta de restricciones para el uso de TBT en la aplicación de pinturas anti-incrustantes, hacen prever un incremento futuro de los niveles encontrados en este trabajo. Una clara asociación de valores mayores de TBT se observa en zonas de mayor actividad portuaria; esta característica ha sido ya resaltada

en otros estudios en puertos y marinas del mundo (Mora *et al.*, 1995).

Mientras que las altas concentraciones de TBT en el agua se deben a los continuos aportes de este compuesto, las concentraciones de MBT y DBT en el agua de mar son producto de la degradación fisicoquímica y biológica del TBT. La existencia de altas concentraciones de material particulado y disuelto en la columna de agua de la rada portuaria provee de un mecanismo importante de remoción de estos compuestos hacia el sedimento, evitando a su vez, el paso de la luz en la columna de agua, lo que tiende a disminuir el proceso de fotodegradación de los TBTs.

El desarrollo de actividades portuarias, así como la construcción de marinas turísticas en varios lugares del país, producirán un aumento de TBTs en aguas costeras y puertos nacionales. Todo ello como consecuencia del uso sin regulación de pinturas, basadas en tributilestano, empleadas para la protección de las embarcaciones y de otra infraestructura portuaria.

Los organoestañados, por su alta toxicidad, representan un peligro para los organismos y las actividades acuaculturales costeras. La urgente necesidad de establecer un monitoreo constante y una regulación adecuada sobre estas sustancias tóxicas y su uso en aguas mexicanas resulta improrrogable.

AGRADECIMIENTOS

Se agradece a la Universidad Autónoma de Baja California el apoyo financiero para el desarrollo de este estudio; asimismo, los autores agradecen a Gerardo Gold, Ricardo Searcy y Roxana Rico la revisión del manuscrito y sus valiosos comentarios.

REFERENCIAS

- Brinckman, F., Olson, G., Blair, W. and Parks, E. (1988). Implications of molecular speciation and topology of environmental metals: uptake mechanisms and toxicity of organotins. In: W.J. Adams, G.A. Chapman and W.G. Landis (eds.), *Aquatic Toxicology and Hazard Assessment*. American Society for Testing and Materials, Philadelphia, Vol. 10, ASTM STP 971, pp. 219-232.
- Cai, Y., Rapsomanikis, S. and Andreae, M. (1993). Determination of butyltin compounds in sediment using gas chromatography-atomic absorption spectrometry: comparison of sodium tetrahydroborate and sodium tetraethylborate derivatization methods. *Anal. Chim. Acta*, 274: 243-251.
- Cardwell, R. and Meador, J. (1990). Oceans'90. Tributyltin in the marine environment: an overview and key issues. *Organotin Symp.*, USA.
- Champ, M.A. (1986). Organotin Symposium: Introduction and overview. *Proc. of the Oceans'86 Organotin Symp.*, Vol. 4.
- Chen, J., Lou, Y. and Whang, C. (1992). Determination of tributyltin in sea water by hydride generation-atomic absorption spectrometry. *J. Chinese Chem. Soc.*, 39: 461-464.
- Curtis, L.A. (1994). A decade-long perspective on a bioindicator of pollution: Imposox in *Ilyanassa obsoleta* on Cape Henlopen, Delaware Bay. *Mar. Environ. Res.*, 38: 291-302.
- Dean, E.W. (1974). Determination of carbonate and organic matter in calcareous sediments and sedimentary rock by loss of ignition: comparison with other methods. *J. Sediment. Petrol.*, 44: 242-248.
- Donard, O.F.X., Rapsomanikis, S. and Weber, J.II. (1986). Speciation of inorganic tin and alkyltin compounds by atomic absorption spectrometry using electrothermal quartz furnace after hydride generation. *Anal. Chem.*, 58: 772-777.
- Dowson, P.H., Bubb, J.M. and Lester, J.N. (1992). Organotin distribution in sediments and waters of selected East Coast estuaries in the UK. *Mar. Pollut. Bull.*, 24: 492-498.
- Dyrynda, E.A. (1992). Incidence of abnormal shell thickening in the Pacific oyster *Crassostrea gigas* in Poole Harbour (UK), subsequent to the 1987 TBT restrictions. *Mar. Pollut. Bull.*, 24: 156-163.
- Foley P. and Sanders, J.E. (1984). Clarification of the limit of detection in chromatography. *Chromatographia*, 18: 503-511.
- Han, S.J. and Webber, J.H. (1988). Speciation of methyl- and butyltin compounds and inorganic tin in oysters by hydride

- generation atomic absorption spectrometry. *Anal. Chem.*, 60: 316-319.
- Langston, W.J. and Pope, N.D. (1995). Determinants of TBT adsorption and desorption in estuarine sediments. *Mar. Pollut. Bull.*, 31: 32-43.
- Lee, R.F. (1989). Fate of tributyltin. *Oceans'90 Organotin Symp.*, USA.
- Minchin, D., Stroben, E., Oelmann, J., Bauer, B., Duggan, C.B. and Keatinge, M. (1996). Biological indicators used to map organotin contamination in Cork Harbour, Ireland. *Mar. Pollut. Bull.*, 32: 188-195.
- Mora, S.J., Stewart, C. and Phillips, D. (1995). Sources and rate of degradation of tri(n-butyl) tin in marine sediments near Auckland, New Zealand. *Mar. Pollut. Bull.*, 30(1): 50-57.
- Noller, C.R. (1968). *Química Orgánica*. Ed. Interamericana, México, 1235 pp.
- Pannier, F., Astruc, A. and Astruc, M. (1994). Quality control in the speciation analysis of butyltin compounds in marine biological samples by hydride generation-cold trapping and on-line quartz furnace atomic absorption spectrometry. *Appl. Organomet. Chem.*, 8: 595-600.
- Quevauviller, P., Donard, O.F.X. and Etcheber, H. (1994). Butyltin distribution in a sediment core from Arcachon Harbour (France). *Environ. Pollut.*, 84: 89-92.
- Roberts, P. and Casiro, M. (1977). *Basic Principles of Organic Chemistry*. Ed. Benjamin Inc., 1596 pp.
- Salas-Flores, L.M. (1984). Determinación de hidrocarburos derivados del petróleo en grasas y aceites de la capa superficial del agua y sedimento en la dársena del puerto de Ensenada, BC, en condiciones de baja producción pesquera. Tesis de licenciatura, Universidad Autónoma de Baja California, Ensenada, BC, México, 87 pp.
- Schebek, L. and Andreae, M. (1991). Methyl- and butyltin compounds in water and sediment of the Rhine River. *Environ. Sci. Technol.*, 25: 871-887.
- Schulze, G. and Lehmann, C. (1994). Separation of mono-, di- and tributyl compounds by isocratic ion-exchange liquid chromatography coupled with hydride-generation atomic absorption spectrometric determination. *Anal. Chim. Acta*, 288: 215-220.
- Stallard, M.O., Cola, S.Y. and Dooley, C.A. (1989). Optimization of butyltin measurements for seawater, tissue, and marine sediment samples. *Appl. Organomet. Chem.*, 3: 105-114.
- Stewart, C. and Thompson, A.J. (1994). Extensive butyltin contamination in southwestern coastal British Columbia, Canada. *Mar. Pollut. Bull.*, 28: 601-606.
- Stewart, C. and de Mora, S.J. (1992). Elevated tri(n-butyl) tin concentrations in shellfish and sediments from Suva Harbour, Fiji. *Appl. Organomet. Chem.*, 6: 507-512.
- Tester, M. and Ellis, D. (1995). TBT controls and the recovery of whelks from imposex. *Mar. Pollut. Bull.*, 30: 90-91.
- Van Dooren-Osio, K. (1991). Cuantificación del volumen de sedimento depositado frente al rompeolas (lado no protegido) del puerto de Ensenada, BC. Tesis de licenciatura, Universidad Autónoma de Baja California, Ensenada, BC, México, 63 pp.
- Widows, J. and Page, D. (1993). Effects of tributyltin and dibutyltin on the physiological energetics of the mussel, *Mytilus edulis*. *Mar. Environ. Res.*, 35: 233-249.