

Diss. ETH No. 12542

**Triorganotin Compounds in Natural Waters and Sediments:  
Aqueous Speciation and Sorption Mechanisms**

A dissertation submitted to the  
SWISS FEDERAL INSTITUTE OF TECHNOLOGY ZURICH  
for the degree of  
Doctor of Natural Sciences

presented by  
CEDRIC GEORGES ARNOLD  
Dipl. Chem., Swiss Federal Institute of Technology Zurich  
born on April 22, 1969  
citizen of Simplon-Dorf (VS)

accepted on the recommendation of  
Prof. Dr. René P. Schwarzenbach, examiner  
Prof. Dr. Hans Sticher, co-examiner  
PD Dr. Karl Fent, co-examiner  
Dr. Stephan R. Müller, co-examiner

Zurich 1998

## Summary

Triorganotin compounds (TOTs), in particular tributyltin (TBT) and triphenyltin (TPT), are among the most toxic substances to aquatic organisms ever deliberately released into the environment. TOTs are used as antifouling agents in boat paints, as pesticides in agricultural applications and as fungicides in the wood industry. Although the use of TOTs as antifouling agents is now restricted in many countries, TOTs are still found in certain aquatic environments at concentrations exceeding the toxicity level for the most sensitive organisms. There is a considerable amount of data available on the occurrence of TOTs in waters and sediments, but information lacks on the factors controlling their environmental fate. One reason for this may be the relatively complex aqueous chemistry of these compounds. In this work, laboratory and field experiments have been conducted to gain a better understanding of the chemical speciation, of the sorption mechanisms, and of the long term behavior of these ubiquitous contaminants in the aquatic environment.

In laboratory batch experiments, the effect of pH and of the concentration of various salts on the octanol-water and dissolved natural organic matter-water partitioning behavior of TOTs has been systematically investigated. Using a simple model that takes into account the aqueous speciation of TOTs, the dependence of the octanol-water distribution ratio,  $D_{ow}$ , on pH and ionic strength could be described, and acidity constants of 6.25 and 5.20 were determined for  $TBT^+$  and  $TPT^+$ , respectively. Furthermore, the complex formation constants of both compounds with hydroxide, chloride, perchlorate, bromide and nitrate, as well as the octanol-water partition constants of the corresponding complexes are reported. This study shows that in freshwaters,  $TOT^+$  and  $TOT-OH$  are the dominating species, whereas in sea water a small fraction of  $TOT-Cl$  is also present. This knowledge was pivotal to elucidate the association mechanism of TBT and TPT with Aldrich and Suwannee River humic acids. The dissolved humic acid-water distribution ratios,  $D_{DOM}$ , of TBT and TPT were strongly pH dependent and exhibited a maximum close to the  $pK_a$  value of the respective  $TOT^+$  species. The observed pH and ionic strength dependence of  $D_{DOM}$  could be successfully modeled using a semi-empirical discrete-logK-spectrum for describing the binding sites of the humic acids. In the investigated pH range (pH 3 to 9), the overall sorption was found to be dominated by the complexation of  $TBT^+$  and  $TPT^+$  species with carboxylate and phenolate ligands of the humic acid. Significantly smaller  $D_{DOM}$  values were observed for Suwannee River humic acid than for Aldrich humic acid, which could be explained by less pronounced hydrophobic interactions.  $D_{DOM}$  values determined for Aldrich humic acid were similar to

reported particulate organic matter-water distribution ratios. The association with organic matter was approximately two orders of magnitude larger than with mineral phases and can therefore be expected to dominate the overall sorption to natural sediments if the fraction of organic matter in the sediments exceeds 1%.

In order to measure in-situ interstitial water-sediment partition coefficients, analytical methods were developed which enable the simultaneous quantification of tributyltin, triphenyltin, and of their major metabolites dibutyltin, monobutyltin, diphenyltin and monophenyltin in both water and sediments. For water samples, liquid-liquid extraction followed by large-volume injection GC/MS (50  $\mu$ L) was used. For sediments, a new extraction method basing on accelerated solvent extraction (ASE) with a methanolic mixture of acetic acid and sodium acetate was applied. In addition, the precision of both analytical procedures was significantly enhanced by using perdeuterated organotin compounds as internal standards. Relative standard deviations were smaller than 5% and method detection limits (MDLs) ranged from 0.3 to 1.5 ng/L for 50 mL water samples, and 0.4 to 2 ng/g for 2.5 g dried sediments. Detailed depth concentration profiles were measured in dated sediment cores from two harbors at Lake Zurich. The results of these measurements indicate that (i) TOTs are persistent over years in sediments, (ii) TOTs are strongly sorbed to the sediment particles, and are therefore unlikely to represent a major source of contamination for the harbor water. The second hypothesis is supported by the finding that, in the four harbors investigated, no correlation could be established between the contamination level of the top sediments of the harbor, and TOT concentrations in the harbor water.

The results of this study do not only provide the basis for assessing the long-term behavior of TOTs in sediments but also convey essential information to interpret the observed variations of the TOT-bioaccumulation as a function of pH, ionic strength and dissolved organic matter concentration. In addition, this work gives very interesting insights into the not intensively studied field of environmental organometallic chemistry.

## Zusammenfassung

Triorganozinnverbindungen (TOTs) gehören wegen ihrer sehr hohen Toxizität für aquatische Organismen mit zu den problematischsten Substanzen, die bisher bewusst in die aquatische Umwelt eingetragen wurden. Die wichtigsten Vertreter dieser Substanzklasse sind Tributylzinn (TBT) und Triphenylzinn (TPT). Beide werden als Wirkstoffe in Unterwasseranstrichen für Boote angewendet. TPT wird zusätzlich in grösseren Mengen in der Landwirtschaft eingesetzt, und TBT als Holzschutzmittel. Trotz den gesetzlichen Anwendungsbeschränkungen in Unterwasseranstrichen treten TBT und TPT immer noch in Oberflächengewässern, insbesondere in Häfen, in Konzentrationen auf, welche für sehr empfindliche Organismen schädlich sind. Obwohl in den letzten Jahren sehr viele Untersuchungen über das Vorkommen von TOTs in Gewässern und Sedimenten durchgeführt worden sind, weiss man immer noch wenig über die Faktoren, welche das Umweltverhalten dieser Verbindungen bestimmen. Dazu gehören auch Kenntnisse über das Sorptionsverhalten. Diese Kenntnislücken sind wahrscheinlich darauf zurückzuführen, dass die Chemie der Organozinnverbindungen im aquatischen System relativ komplex ist. In dieser Arbeit wurden deshalb Labor- und Feldexperimente durchgeführt, welche ein besseres Verständnis der chemischen Spezierung, der Sorptionsmechanismen und des langfristigen Verhaltens dieser problematischen Schadstoffe in Sedimenten ermöglichen.

In Batch-Laborexperimenten wurde der Einfluss des pH-Wertes und der Konzentration von unterschiedlichen Salzen auf die Verteilung von TOTs zwischen Oktanol und Wasser, sowie natürlichem organischem Material und Wasser systematisch untersucht. Mit einem einfachen Spezierungsmodell war es möglich, die pH-Abhängigkeit des Oktanol-Wasser Verteilungsverhältnisses,  $D_{ow}$ , zu beschreiben und somit die Säurekonstanten von  $TBT^+$  ( $pK_a = 6.25$ ) und  $TPT^+$  ( $pK_a = 5.20$ ) zu ermitteln. Weiter wurden Komplexierungskonstanten von TBT und TPT mit Hydroxid, Chlorid, Perchlorat, Bromid und Nitrat sowie die Oktanol-Wasser Verteilungskonstanten der entsprechenden Komplexe bestimmt. Diese Spezierungskennnisse waren von entscheidender Bedeutung für die Abklärung der Bindungsmechanismen von TOTs mit Aldrich und Suwannee River Huminsäuren. In beiden Fällen war das Huminsäure-Wasser Verteilungsverhältnis,  $D_{DOM}$ , von TBT und TPT stark pH-abhängig, mit einem Maximum im Bereich des  $pK_a$ 's des entsprechenden  $TOT^+$  Spezies. Die beobachteten pH- und Ionenstärke-Abhängigkeiten von  $D_{DOM}$  konnten mit einem diskreten Bindungsspektrum von Carboxyl- und Phenolliganden der Huminsäuren erfolgreich modelliert werden. Im untersuchten pH-Bereich (pH 3 bis 9) war die Sorption durch die Komplexierung von  $TBT^+$ - und  $TPT^+$ -Spezies mit Carboxylat- und Phenolatliganden der

Huminsäure dominiert. Signifikante Unterschiede der  $D_{\text{DOM}}$ -Werte wurden zwischen Suwannee River Huminsäure und Aldrich Huminsäure beobachtet. Diese Unterschiede wurden mit hydrophoben Effekten erklärt. Die  $D_{\text{DOM}}$ -Werte, welche mit Aldrich Huminsäure bestimmt wurden, waren ähnlich zu veröffentlichten Verteilungsverhältnissen zwischen partikulärem organischem Material und Wasser. Die Sorption an organischem Material war um zwei Grössenordnungen höher als an Mineralphasen. Daraus kann geschlossen werden, dass in natürlichen Sedimenten die Sorption an Mineralphasen nur bei tiefem Gehalt an organischem Material der Sedimente (<1%) eine Rolle spielt.

Zur Bestimmung von in-situ Sediment-Porenwasser-Verteilungsverhältnissen wurden neue analytische Methoden entwickelt, welche eine simultane Erfassung von TBT, TPT und ihren wichtigsten Abbauprodukten in Hafenwasser, Porenwasser und festen Sedimenten ermöglichen. Für die Analyse der wässrigen Phasen wurde eine flüssig-flüssig Extraktion mit anschliessender grossvolumiger Einspritzung des Extrakts in das GC/MS System entwickelt. Für Sedimente wurde eine neue Extraktionsmethode basierend auf der beschleunigten Lösungsmittelextraktion (ASE) entwickelt. Eine sehr gute Genauigkeit konnte durch den Einsatz von perdeuterierten Organozinnverbindungen als interne Standards erreicht werden. Die relativen Standardabweichungen waren für beide Methoden kleiner als 5% und die Methodendetektionsgrenzen lagen zwischen 0.3 und 1.5 ng/L für 50 mL wässriger Proben und zwischen 0.4 und 2 ng/g für 2.5 g getrocknete Sedimente. Detaillierte Tiefenprofile wurden in datierten Sedimentkernen aus zwei Häfen des Zürichsees gemessen. Diese Profile weisen darauf hin, dass (i) TOTs in den Hafensedimenten sehr persistent sind, (ii) TOTs sehr stark an die Sedimente gebunden sind und deshalb eine Rücklösung aus den Sedimenten unter natürlichen Bedingungen minimal ist. Letzere Hypothese wurde dadurch unterstützt, dass keine Korrelation zwischen der TOT Konzentrationen in den obersten Sedimenten und im Hafenwasser beobachtet wurde.

Die Ergebnisse dieser Arbeit bilden nicht nur eine Basis für das Verständnis des langfristigen Verhaltens von TOTs in Sedimenten, sondern sie liefern auch wichtige Informationen zum Verständnis über die Bioverfügbarkeit solcher Verbindungen als Funktion von pH, Ionenstärke und Konzentration an gelöstem organischem Material. Zudem liefert diese Arbeit auch interessante Kenntnisse im wenig untersuchten Bereich des Umweltverhaltens von metallorganischen Verbindungen.