

Spatial distribution and speciation of Tin compounds in sediments of Alexandria coastal belt

O. ABOUL-DAHAB and Y. HALIM

Oceanography Department, Faculty of Science, Alexandria University, Alexandria (Egypt)

**INTRODUCTION:** There is a growing concern about the presence of anthropogenic alkyltin compounds in the environment. Methyl and butyltin compounds, which are widely used as stabilizers, biocides, antifouling agents in paints, and bactericides, escape into the environment causing serious problems. (1) Acute and chronic toxicity of tributyltin to non-target organisms at 0.1 - 1.0 µg l<sup>-1</sup> concentration has been recently documented for a number of marine species. (2,3,4) Publications on this topic for the Mediterranean are very scarce (5) and nothing is known about the occurrence of tin compounds in the Egyptian coastal sediments. The present study focusses on the spatial distribution and chemical speciation of organotin compounds in Alexandria coastal belt sediments.

**METHODOLOGY:** Sampling stations (35) covered an area of 45 Km from Agamy to Abu Kir, divided into 9 locations, and surface sediments were collected by a Van Veen Grab, and analysed by HDMS according to the method described by Weber et al., (6) for tri-, di-, mono-butyltin, tri-, di-, mono-methyltin and inorganic tin.

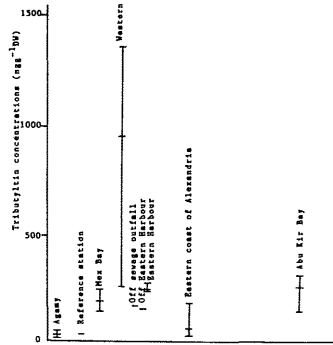


Figure 1: Concentrations of Tributyltin in Alexandria coastal belt sediments (range and mean).

**RESULTS:** The results are given in Table 1 and shown in Figure 1 for tributyltin. All samples contained inorganic tin with concentrations (as Sn) ranging from 310 ng g<sup>-1</sup> DW to 5200 ng g<sup>-1</sup> DW. Mono-methyltin was detected in 31 from 35 samples and the concentrations ranged from undetectable to 1200 ng g<sup>-1</sup> DW. Dimethyltin was detected in 29 from 35 samples with concentrations ranging from undetectable to 135 ng g<sup>-1</sup> DW. Trimethyltin was present in 6 from 35 samples, ranging from undetectable to 80 ng g<sup>-1</sup> DW. Monobutyltin was detected in all but one sample and ranged from undetectable to 450 ng g<sup>-1</sup> DW. Dibutyltin was absent from 6 samples and ranged between undetectable to 425 ng g<sup>-1</sup> DW. All samples contained tributyltin with concentrations ranging from 30 to 1375 ng g<sup>-1</sup> DW.

Table 1. Spatial concentrations of Tin species in Alexandria coastal belt sediments [ng (aS Sn) g<sup>-1</sup> DW].

	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX
	Ref. St.	Agency	West. Harbour	Off outfall	East. Harbour	East. Harbour	East. Harbour	East. coast	Abu Kir
Station No.	4	1-3	5-11	12-14	15	16	17-18	19-26	27-35
No. of samples	1	3	7	3	1	1	2	8	9
Inorg. Sn	310	488	2147	4730	2430	1080	2645	1075	2252
MT	0.0	20	69	1050	85	0.0	300	41	127
DMT	15	12	35	77	70	45	25	23	43
TMT	0.0	0.0	0.0	80	0.0	0.0	25	0.0	3
Total MT	15	32	104	1136	135	45	545	64	173
I MBT/local MT	0.0	63	68	88	0.0	0.0	91	48	70
I DBT/local MT	100	37	32	7	45	100	4	32	30
I TMT/local MT	0.0	0.0	0.0	5	0.0	0.0	4	0.0	0.0
MBT	0.0	41	57	330	45	35	138	60	63
DBT	10	17	49	305	65	60	130	63	67
TMT	25	40	187	975	185	160	260	63	252
Total BT	45	97	294	1610	295	275	518	186	461
I MBT/local BT	0.0	38	19	22	15	30	27	32	30
I DBT/local BT	22	15	16	19	22	22	23	34	15
I TMT/local BT	78	47	65	99	63	58	50	34	65

**DISCUSSION:** The near-absence of trimethyltin in sediments is consistent with the findings of Donard and Weber (7) that trimethyltin remains predominantly in the dissolved phase. Thayer and Brinckman (8) found that trimethyltin produced by biological activity in the sediments, is able to react with inorganic mercury thus creating an abiotic pathway to methylmercury and dimethyltin. The extent of this transfer in the marine environment is not known at present. In the present study the high concentrations of tributyltin in sediments of Western Harbour, Eastern Harbour and Abu Kir Bay gives an indication that it originates from the use of tributyltin-based antifouling paints for ships and boats. Methyl- and butyltin compounds are omnipresent in Alexandria coastal sediments. Methyltin compounds appear to form within the environment by debutylation of tributyltin, and butyltin compounds are derived from anthropogenic sources. No significant correlations were found between organic carbon (0.3 to 13.4 %) and the alkyltin species concentrations. In San Diego Commercial Harbour the butyltin in sediment was 178 ± 200 ng g<sup>-1</sup> DW and 9 ± 20 in the ecological area, while in Honolulu Commercial Harbour it was 154 ± 244 and 75 ng g<sup>-1</sup> DW in the ecological area. (9) Although Alexandria coastal sediment samples do not show a high level of tributyltin concentration in comparison to sediments of Vancouver Harbour (10800 ng g<sup>-1</sup> DW), (10)

**REFERENCES:** 1. Smith, P.J. and Smith, L. (1975): Chem. Brit. 11, 208-212. 2. Cardwell, R.D. and Sheldon, A.W. (1986): Oceans 86, Organotin Symposium, Volume 4, 1117-1129. 3. Laughlin, R.B., Nordlund, K., Lindén, O. (1984): Mar. Environ. Res., 12, 243-271. 4. Laughlin, R.B. and French, W.J. (1980): Bull. Environ. Contam. Toxicol., 25, 820-909. 5. Yemencioğlu, S., Saydam, C., Salihoğlu, I. (1984): 11th Workshop on Marine Pollution of the Mediterranean (Lucerne, Oct. 11-13, 1984). 6. Weber, J.H.; Donard, O.F. X.; Randall, L.; Hon, J.S. (1986): Oceans 86, Organotin Symposium, Volume 4, 1280-1282. 7. Donard, O.F.X.; Weber, J.H. (1985): Environ. Sci. Technol., 19, 1104-1110. 8. Thayer J.S.; Brinckman, F.E. (1982): Adv. Organomet. Chem. 20, 313-356. 9. Grovhoug, J.G., Vafa, C. and Fransham, P.L.: 1986, Oceans 86, Organotin Symposium, Volume 4, 1283-86. 10. Maguire, R.J., Thacz, R.J., Chau, Y.K., Bengert, G.A. and Wong P.T.S.: 1986, Chemosphere 15, 253-74.

Rapp. Comm. int. Mer Médit., 31, 2 (1988).

Le Chrome chez les organismes marins : localisation microanalytique chez la Moule *Mytilus edulis* (Mollusque Bivalve), par sonde ionique et par sonde électronique

Colette CHASSARD-BOUCHAUD\*, Philippe HALLEGOT\*\* et Pierre GALLE\*\*\*

\* Laboratoire de Biologie et Physiologie des Organismes Marins, Université P. et M. Curie, 4 place Jussieu, 75252 Paris Cedex 05, et Centre de Microanalyse appliquée à la Biologie, 6 rue du Général Sarrail, 94000 Créteil (France)  
 \*\* Enrico Fermi Institute, University of Chicago, 5630 Ellis Avenue, Chicago 60637 (U.S.A.)  
 \*\*\* Laboratoire de Biophysique, Faculté de Médecine, 94000 Créteil (France)

Un des principaux intérêts de l'étude du métabolisme du chrome est dû au fait que, selon son état d'oxydation, il est soit biologiquement actif (Cr III), soit extrêmement toxique (Cr VI), mutagène, tératogène et cancérigène. Ce chrome hexavalent qui provient essentiellement de l'activité industrielle est un produit très polluant. Alors qu'il existe une abondante littérature relative à la toxicité du chrome vis à vis des Mammifères, il n'y a comparativement que peu de données relatives au comportement du métal dans les systèmes biologiques marins. Ceci est généralement dû au fait que les concentrations toxiques sont constatées à partir de 0,1 ppm et que ces doses traces nécessitent des méthodes d'analyse extrêmement sensibles.

Nous avons choisi, comme matériel d'étude, la moule *Mytilus edulis*, pour plusieurs raisons: ubiquité, intérêt économique et rôle de bioindicateur dans les phénomènes de pollution. Notre objectif est de déterminer le métabolisme du métal: sites de capture, de stockage et d'excrétion, à l'échelle cellulaire et subcellulaire.

Plusieurs techniques de microanalyse ont été utilisées. La spectrométrie de masse par émission ionique secondaire qui permet des investigations à l'échelle de l'organe et de la cellule a été utilisée sur plusieurs types d'appareils: microscope ionique CAMECA SMI 300, microsonde ionique RIBER MIQ 256 et microsonde ionique UC.HRL.SIM. La spectrométrie des rayons X qui permet des investigations à l'échelle de l'organe a été effectuée sur microsonde de Castaing couplée à un microscope électronique (sonde CAMEBAX).

Les résultats obtenus par analyse ionique montrent que la majeure partie du métal est captée par les branchies (Fig. 1 et 2 obtenues par microsonde UC.HRL.SIM.) Le courant d'eau branchial qui atteint ensuite les palpes labiaux est appauvri en chrome puisque on mesure dans ces organes, des teneurs en métal quatre fois plus faibles. Le stockage dans la glande digestive est peu élevé; il est notable dans le byssus. L'excrétion a lieu par le rein. On ne détecte pas de chrome dans les gonades. Les macrophages (Fig. 2) participent activement à la capture et au stockage du métal. En outre, l'utilisation d'un système informatisé d'acquisition et de traitement d'images (NUMELEC PERICOLOR 2000), adapté à la microscopie ionique, permet une cytolocalisation extrêmement précise du chrome.

Tous les organites cellulaires ont été analysés et il apparaît que les lysosomes des différents organes sont les organites cibles de bioconcentration du chrome qui y est toujours associé avec du phosphore (Fig. 3), par le mécanisme d'une réaction phosphatase acide. Le tableau résume les résultats obtenus par microanalyse X.

En conclusion, d'après ces premiers résultats, il apparaît que le chrome a, dans les systèmes biologiques, un comportement différent de celui des autres métaux. En effet, comme nous l'avons montré (1), la glande digestive est généralement considérée comme organe cible prédominant de concentration de nombreux métaux (Al, Pb, Ag, U et Pu). En outre, nous avons détecté ces métaux dans les lysosomes et dans les sphérocristaux; ces derniers organites ne semblent pas être le site de bioaccumulation du chrome. Ces données doivent être nécessairement complétées par des études relatives à la cytotoxicité du chrome qui sont actuellement en cours de réalisation.

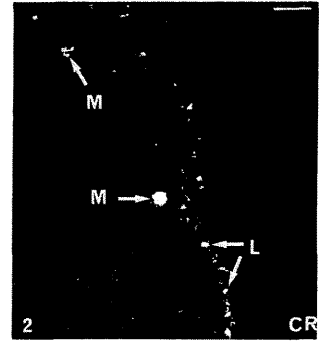
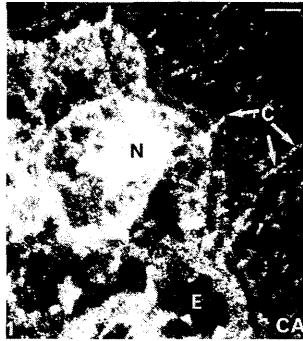


Fig. 1. *Mytilus edulis*, Branchie. Image ionique de calcium montrant la topographie de la coupe. C: cils, E: épithélium, N: noyau. Echelle: 2 µ.

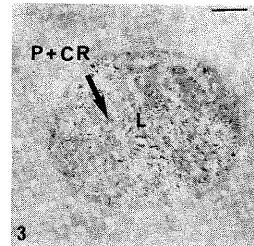


Fig. 2. *Mytilus edulis*, Branchie. Image ionique de chrome obtenue sur la même coupe que dans la Fig. 1. On remarque que le métal (L) est localisé le long du bord épithélial externe de la branchie et dans deux macrophages (M). Echelle: 2 µ.

Fig. 3. *Mytilus edulis*, Branchie. Micrographie électronique montrant un lysosome (L) de l'épithélium branchial, contenant des microaiguilles de phosphate de chrome (P+Cr) détecté par la sonde Camebax. Les points émissifs en chrome (L) visibles sur la Fig. 2 correspondent à des lysosomes. Coupe non osmiée, non colorée. Echelle: 0,1 µ.

	Branchie	Palpe labial	Glande digestive	Rein	Gonade	Byssus
Cr	4516 ± 202	956 ± 98	234 ± 62	2604 ± 160	0	816 ± 136
P	208 ± 62	78 ± 40	24 ± 10	864 ± 94	0	0

Tableau. Microanalyse par sonde Camebax. Moyennes des concentrations en chrome et phosphore, exprimées en nombre de chocs enregistrés pendant 100 s., dans les lysosomes de branchie, palpe labial, glande digestive et rein et dans le byssus.

Ce travail a été réalisé dans le cadre d'un contrat (n° FRA/24G) avec le P.N.U.E. (Programme des Nations Unies pour l'Environnement) et avec la F.A.O., Plan d'action pour la Méditerranée (Programme MED POL phase II), avec le support financier partiel de l'I.N.S.E.R.M. (S.C.27) et la collaboration scientifique de P. Boumati, J.F. Cavellier et F. Escalig.

(1) C. CHASSARD-BOUCHAUD, 1987, Ion microscopes and microprobes in marine pollution research. *Analytica Chimica Acta*, 195, p. 307-315.

Rapp. Comm. int. Mer Médit., 31, 2 (1988).