



Programme des Nations Unies pour l'environnement

UNEP/WG.160/12
17 février 1987

FRANCAIS
Original: ANGLAIS

PLAN D'ACTION POUR LA MEDITERRANEE

Cinquième Réunion du Groupe de travail
sur la coopération scientifique et technique
pour le programme MED POL

Athènes, 6-10 avril 1987

EVALUATION DES COMPOSES ORGANOSILICIÉS EN TANT QUE
POLLUANTS DU MILIEU MARIN, ASSORTIE D'UNE RÉFÉRENCE TOUTE
SPÉCIALE À LEUR STATUT DANS LES PROTOCOLES RELATIFS
À L'IMMERSION ET À LA POLLUTION D'ORIGINE TELLURIQUE

TABLE DES MATIERES

	<u>Pages</u>
INTRODUCTION	1
RESUME	1 - 2
1. RAPPEL HISTORIQUE	3
2. EVALUATION DES FONDEMENTS SCIENTIFIQUES DE LA PROTECTION JURIDIQUE DU MILIEU MARIN	4 - 5
3. TOXICITE A L'EGARD DES BIOTES MARINS ET DE L'HOMME	6 - 10
3.1 Observations générales	6
3.2 Bioconcentration et absorption gastro-intestinale	6 - 7
3.3 Comportement et toxicité dans le milieu aquatique	8 - 10
3.3.1 Silanes et silanols	8
3.3.2 Polydiméthylsiloxanes (PDMS) liquides	8 - 9
3.3.3 Copolymères de silicone-polyéther liquides	10
3.3.4 Polyméthylphénylsiloxanes liquides	10
3.3.5 Elastomères (caoutchoucs) et résines d'organosilicones	10
3.4 Toxicité à l'égard des mammifères, homme y compris	10 - 14
3.4.1 Silanes et silanols	10 - 11
3.4.2 Polydiméthylsiloxanes (PDMS) liquides	11 - 13
3.4.2.1 Toxicité générale	11 - 12
3.4.2.2 Reproduction, mutagénicité et cancérogénicité	13
3.4.3 Copolymères de silicone-polyéther liquides	13
3.4.4 Polyméthylphénylsiloxanes liquides	13
3.4.5 Elastomères (caoutchoucs) et résines d'organosilicones	14
3.4.6 Dérivés des méthylsiloxanes	14
4. EVALUATION DES EFFETS ET DES RISQUES POUR LES BIOTES MARINS	14 - 18
4.1 Risque associé aux silanes et aux silanols	14 - 15
4.2 Risque associé aux siloxanes	15 - 16
4.3 Risque associé à la production, au transport et à l'utilisation	16 - 17
4.4 Risque associé au film superficiel et à la couche sédimentaire	17
4.5 Conclusions concernant le risque pour les biotes marins	17 - 18
5. EVALUATION DES EFFETS ET DES RISQUES POUR LA SANTE HUMAINE	18 - 19
6. JUSTIFICATION D'UNE REVISION DU STATUT DES COMPOSES ORGANOSILICIÉS	19 - 20
7. PROPOSITIONS CONCERNANT LE STATUT DES COMPOSES ORGANOSILICIÉS	20
8. MESURES PROPOSEES POUR ADOPTION PAR LES PARTIES CONTRACTANTES	20 - 21
TABLE 1	22 - 23
9. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	24 - 26

INTRODUCTION

Le Protocole relatif à la prévention de la pollution de la mer Méditerranée par les opérations d'immersion effectuées par les navires et aéronefs (PNUE, 1978), adopté par les Etats côtiers méditerranéens en 1976, comprend dans son annexe I "les composés organosiliciés et composés qui peuvent donner naissance à de telles substances dans le milieu marin, à l'exclusion de ceux qui ne sont pas toxiques ou qui se transforment rapidement dans la mer en substances biologiquement inoffensives, pourvu qu'ils n'altèrent pas le goût des organismes marins comestibles". Aux termes de l'article 4 dudit Protocole, l'immersion dans la zone de la mer Méditerranée de déchets ou autres matières énumérées à l'annexe I est interdite.

Dans le Protocole relatif à la protection de la mer Méditerranée contre la pollution d'origine tellurique (PNUE, 1980), adopté par les Etats côtiers méditerranéens en 1980, "les composés organosiliciés et substances qui peuvent donner naissance à de tels composés dans le milieu marin, à l'exclusion de ceux qui sont biologiquement inoffensifs ou qui se transforment rapidement en substances biologiquement inoffensives" figurent à l'annexe II et, de ce fait, aux termes de l'article 6 dudit Protocole, sont subordonnées à la délivrance, par les autorités nationales compétentes, d'une autorisation pour être inclus dans les déversements d'effluents en mer.

Des données récentes sur la situation des composés organosiliciés en tant que polluants de la mer ont conduit à réexaminer leur place au sein des annexes aux conventions régionales et mondiales régissant la pollution du milieu marin, débouchant ainsi sur l'adoption de mesures moins rigoureuses quant au statut de ces composés.

Conformément au principe adopté aux termes de la Convention de 1976 pour la protection de la mer Méditerranée contre la pollution, principe visant à actualiser les annexes aux Protocoles, le cas échéant et à la demande d'une Partie contractante à la Convention et aux deux Protocoles, la position concernant les composés organosiliciés dans l'un et l'autre Protocoles sus-mentionnés a été reconsidérée. Le présent document constitue le réexamen scientifique réalisés à cet effet et il comprend, sur la base de ce réexamen, des mesures appropriées qui sont proposées aux Parties contractantes quant à chaque Protocole.

RESUME

Les composés organosiliciés comprennent deux groupes. Le premier se compose des dérivés siliciés de composés organiques. Il s'agit là d'un groupe non limitatif puisque'un nombre infini de composés peuvent être synthétisés par silylation (remplacement d'atomes d'hydrogène par des groupes organosilyl (R_3Si)) ou par sila-substitution (remplacement du carbone par le silicium). La silylation et la sila-substitution ne modifient pas les caractéristiques fondamentales de la molécule-mère et de ce fait les règlements régissant l'immersion ou les rejets d'origine tellurique pour ces produits doivent être établis en fonction de la toxicité et du comportement du composé dont ils dérivent.

Le second groupe se compose des siloxanes et de leurs précurseurs - à savoir les silanes et silanols. Les silanes et les silanols sont instables. Leur toxicité s'exerce en raison inverse de leur stabilité et résulte de l'hydrolyse entraînant la formation d'acide chlorhydrique (chlorosilanes) ou d'acides organiques (alkoxysilanes). La dilution restreint l'effet des acides tant dans le temps que dans l'espace; elle évite également la condensation de l'autre produit hydrolytique - le silanol - en siloxane. Quand la condensation est évitée, les silanols sont plus stables que les silanes, bien qu'ils se décomposent lentement en dioxyde de carbone et en acide silicique.

Par suite de leur inertie chimique, les siloxanes sont persistants et présentent une toxicité assez faible. Ils se caractérisent encore par leur faible solubilité dans l'eau, leur viscosité élevée ainsi que par leur potentiel réduit de bioaccumulation et de bioamplification. La volatilité des oligomères prévient l'exposition à une concentration constante, tandis que les membranes biologiques sont imperméables aux polymères dont le poids moléculaire est supérieur à 600. La faible solubilité dans l'eau, le potentiel réduit de bioaccumulation et la faible toxicité permettent d'expliquer que les concentrations observées dans le milieu aquatique soient de plusieurs ordres supérieures à la concentration toxique pour les algues, l'espèce la plus sensible. A la faible toxicité pour les biotes marins correspond la faible toxicité pour l'homme. L'emploi des silicones en médecine, en chirurgie plastique et orthopédique, dans les produits cosmétiques, ainsi que l'utilisation de PDMS comme agents antimousses dans l'industrie alimentaire témoignent de la faible toxicité des polymères de siloxanes. Les copolymères de silicone-polyéther, constitués de groupes ou blocs polyalkylènes hydrophiles et de blocs siloxanes lipophiles, peuvent être solubles dans l'eau, mais leur taille ne leur permet pas d'entraîner une bioconcentration ou d'être absorbés au niveau de la muqueuse gastrointestinale.

En dépit de l'usage très répandu de ces produits au cours des quarante dernières années, les données disponibles indiquent également que la présence des organosiliciés dans le milieu se limite à des zones très réduites d'apport direct. Les taux les plus élevés ont été enregistrés non pas dans la colonne d'eau mais dans les films superficiels transitoires (< 40 ppb) ou dans les sédiments (< 3.0 ppm). Bien que, dans la baie de New York, on ait relevé 40 ppm au site même de déversement des boues d'épuration, on n'a pu déceler aucune pollution par les silicones au voisinage de Long Island.

En résumé, les composés qui se caractérisent par la présence d'une chaîne Si-O- possèdent une toxicité et un potentiel de bioaccumulation très faibles. Leur solubilité est de plusieurs ordres inférieure à la concentration toxique, et l'on peut en dire autant de leur concentration dans les films superficiels et dans la couche supérieure des sédiments. Ainsi, les organosiliciés constitués d'unités siloxane, ou encore de leurs précurseurs, ne polluent pas le milieu marin à un degré tel qu'ils comporteraient une menace pour les biotes et les agréments. Les siloxanes forment une entité bien définie parmi les groupes plus importants de composés organosiliciés. Les composés organiques sylilés ou sila-substitués ne possèdent pas les caractéristiques des siloxanes mais celles des composés (organiques) dont ils dérivent. Dans l'éventualité où certains de ces composés pourraient polluer le milieu marin, les protocoles régissant les composés organiques synthétiques et les pesticides assurent une protection suffisante contre leur immersion et leur libération dans la mer.

1. RAPPEL HISTORIQUE

Les progrès survenus dans la chimie organosilicique et l'essor de l'utilisation commerciale des silicones, principalement des polymères, ainsi que l'éventualité d'un comportement de ces produits analogue à celui des composés organohalogénés en milieu aquatique, ont conduit, sur le plan juridique, à prescrire des restrictions à l'immersion des organosiliciés dans le milieu marin. L'absence d'une connaissance approfondie du comportement et de la toxicité de ces composés s'est traduite par la disparité des mesures prises. Ainsi, les deux premières Conventions qui ont abordé ce problème - celle d'Oslo (1972) et celle de Londres (1972) sur les opérations d'immersion -, bien qu'elles aient été conclues la même année, ont recommandé des pratiques restrictives différentes. La Convention d'Oslo a classé les organosiliciés dans son annexe I (liste "noire") qui recense les substances dont l'immersion est interdite (à l'exception de celles qui ne sont pas toxiques ou qui se transforment rapidement en mer en substances biologiquement inoffensives); par contre, la Convention de Londres a classé les organosiliciés dans son annexe II (liste "grise" qui recense les substances dont l'immersion est soumise à la délivrance préalable d'un permis spécifique). La Convention de Paris (1974) s'est alignée sur la Convention de Londres, alors que la Convention de Barcelone et les protocoles y relatifs (PNUE, 1982) ont maintenu les organosiliciés sur une liste "noire" à l'exclusion de ceux qui ne sont pas toxiques ou qui sont rapidement transformés en mer en substances biologiquement inoffensives pour autant qu'elles n'altèrent pas le goût et/ou l'odeur des organismes marins comestibles. En 1980, la Commission d'Oslo a accepté que les polydiméthylsiloxanes (PDMS) soient classés comme organosiliciés "non toxiques" et, en 1985, elle a supprimé toute mention des composés organosiliciés dans l'annexe I à la Convention et n'a retenu dans l'annexe II que "les composés organosiliciés toxiques persistants". La même année, la Commission de Paris a décidé de maintenir le classement des composés organosiliciés sur la liste "grise" et de n'apporter aucun changement à la terminologie employée en vue de l'harmoniser avec la Convention d'Oslo. L'une et l'autre Commissions ont reconnu qu'aucun des organosiliciés actuellement commercialisés n'était à la fois toxique et persistant, et que les polydiméthylsiloxanes, qui représentent environ les deux tiers du marché des organosilicones, ne rentrent pas dans la définition de composés organosiliciés toxiques et persistants. La dernière Convention de Londres sur l'immersion (1986) a franchi un nouveau pas. Se fondant sur l'avis exprimé par le Groupe scientifique sur l'immersion (LDC/SG.9, 1986) selon lequel "toutes les preuves scientifiques disponibles plaident en faveur du retrait", elle a supprimé les organosiliciés de la liste "grise". Toutefois, dans le projet de rapport, les délégations de la Belgique, du Danemark, de la Finlande et des Pays-Bas ont tenu à préciser qu'il serait prudent de maintenir certains organosiliciés dans l'annexe II en raison de leur nature synthétique, de leur persistance marquée et de l'incertitude régnant quant aux quantités libérées dans le milieu marin.

Il convient de souligner les observations critiques formulées par les délégations de ces quatre Parties contractantes à la Convention de Londres sur l'immersion ainsi que les différences relevées dans les recommandations des diverses Conventions car elles indiquent que le débat sur le risque écologique entraîné par les organosiliciés n'est pas clos. En rédigeant le présent document, nous avons cherché à élucider les caractéristiques des organosiliciés qui sont pertinentes pour ce débat.

2. EVALUATION DES FONDEMENTS SCIENTIFIQUES DE LA PROTECTION JURIDIQUE DU MILIEU MARIN

La toxicité, la persistance et la bioaccumulation sont les trois caractéristiques qui déterminent le degré du risque encouru par un écosystème. Cependant, aucun de ces termes ne comporte à lui seul une valeur explicative et absolue. Si l'on envisage un seul composé, il s'agit de savoir dans quelle mesure il peut être toxique, persistant et entraîner une bioaccumulation. Ces propriétés peuvent être quantifiées, ce qui permet alors de prédire l'impact écologique éventuel en comparant les valeurs obtenues avec la toxicité, la persistance et la bioaccumulation d'autres composés aux effets écotoxicologiques connus. Si l'on en juge par la DL_{50} (dose tuant 50% des animaux de laboratoire) de 0,2 mg/kg qui a été déterminée chez la souris pour le p-tolylsilatrane, les silatranes peuvent être extrêmement toxiques (Garson et Kirchner, 1971); les élastomères et les résines de silicones sont très persistants (Firmin, 1982); et on a constaté, dans un milieu aquatique où était maintenue une concentration stable, que l'octaméthylcyclotétrasiloxane présentait chez la tête de boule (Pimephales promelas) un facteur de bioconcentration égal à 1200 (Annelin, 1984). Ainsi, des membres individuels du groupe des composés organosiliciés possèdent au moins l'une des trois caractéristiques justifiant, sur le plan juridique, la prescription de restrictions à leur immersion ou à leur apport d'origine tellurique. Ce sont là des considérations qui ont manifestement conduit, lors de l'établissement des Conventions, à classer les organosiliciés dans l'une des annexes. Il a également été admis que les effets nocifs sur l'écosystème dépendent du degré d'exposition, comme en témoigne par exemple la recommandation de la Convention de Londres sur l'immersion (1972) selon laquelle des concentrations d'organosiliciés d'origine tellurique étaient jugées négligeables au-dessous de 0,1%.

Si l'on envisage certaines autres propriétés des silatranes, des élastomères de silicones ou de l'octaméthyltétracyclosiloxane, on peut en tirer des conclusions tout à fait différentes. Les silatranes promettaient d'être des rodenticides idéaux puisque, tout en tuant les rats, ils ne provoquaient pas d'empoisonnement secondaire (chez le chat qui mange le rat tué, par exemple) en raison d'une décomposition rapide in vivo. Cependant, on a dû renoncer à utiliser les silatranes comme rodenticides, notamment parce qu'ils se décomposaient aussi dans les appâts humides (Rennisson, 1974). Même s'ils étaient utilisés et gagnaient éventuellement le système aquatique, leur décomposition rapide devrait les rendre inoffensifs.

Les élastomères et les résines sont très persistants mais également inoffensifs, ce qui explique leur emploi en médecine. Seule leur utilisation dans l'industrie des peintures (comme durcisseurs et accélérateurs) est susceptible de contribuer à la pollution d'origine tellurique.

Bien que le potentiel de bioconcentration de l'octaméthylcyclotétrasiloxane soit élevé (Annelin, 1984), sa solubilité dans l'eau épurée est inférieure à 0,6 ppm et diminue encore 15 à 20 fois dans l'eau de mer (Firmin, 1984). En outre, quand 0,6 ppm a été ajouté à de l'eau filtrée, la concentration a diminué de 6 fois au bout d'un jour et de 16 fois au bout de deux jours (Annelin, 1984). Quand on l'ajoutait à des aliments secs, de même que pour d'autres organosiloxanes cycliques et linéaires d'un poids moléculaire inférieur à 400, la volatilisation ne permettait pas de réaliser des études de bioamplification sur les guppies (Bruggeman et al., 1984).

Dans une station d'épuration des eaux usées, l'octaméthylcyclotétrasiloxane n'a pu être décelé que dans deux des trois échantillons de tourteau de boues d'épuration (soit moins de 0,5% du silicone total); dans d'autres échantillons (tourteau du filtre de digestion ou effluent final), il n'y en avait pas du tout ou sa présence se situait en deçà du seuil de détection. Sur six échantillons de sédiments d'eau douce, un seul présentait une quantité décelable (0,07 mg/kg, soit 0,8% du silicone total) et on n'en a trouvé aucune dans quinze échantillons de sédiments d'eau saline, bien que neuf d'entre eux eussent une quantité mesurable de silicone (Ann Arbor Technical Services, 1985).

Pour justifier l'introduction ou le maintien de dispositions restrictives relatives à la pollution marine par les silicones, on se fonde sur l'éventualité de nouveaux usages des silicones liquides existants. On soutient également que pourront être commercialisés à l'avenir de nouveaux organosiliciés présentant une toxicité, une persistance, un potentiel de bioaccumulation ou certains autres effets nocifs pour le milieu marin à un degré plus marqué que les organosiliciés actuellement en usage. C'est pourquoi on estime que le remplacement des liquides diélectriques à base de diphenyls polychlorés (PCB) par des liquides à base de polydiméthylsiloxane (PDMS) est susceptible d'accroître la pollution marine due à ce polymère. Etant donné sa faible solubilité dans l'eau, sa faible tension superficielle, sa rétention sur les particules dans les stations d'épuration des eaux usées et le profit économique qu'il y a à en perdre le moins et à en récupérer le plus possible, cette nouvelle utilisation du PDMS ne devrait pas accroître significativement les sources telluriques de pollution par les organosiliciés, et de toute façon pas au-delà des sédiments situés à proximité du site de déversement. Quant à la question de savoir si l'on doit substituer le PDMS inerte aux PCB extrêmement toxiques, elle sort du cadre de ce document.

Dans la mesure où des composés qui sont jusqu'ici inconnus ou qui, du moins, ne sont pas encore utilisés, pourraient être introduits sur le marché, on doit considérer qu'ils rentreront dans l'une des deux catégories suivantes: ou bien ils devraient conserver la structure des siloxanes, ou bien ce seront des analogues siliciés de composés organiques dans lesquels un ou plusieurs hydrogènes auront été remplacés par un groupe triméthylsilyl (silylation) ou un carbone remplacé par un silicium (sila-substitution). Dans le cas de nouveaux siloxanes, l'oligomère ou le polymère obtenu devrait garder les caractéristiques fondamentales de l'un des groupes de siloxanes existants. Contrairement aux siloxanes, l'introduction par silylation ou sila-substitution de silicium au sein d'un composé organique devrait modifier, mais sans les transformer radicalement, les caractéristiques biologiques fondamentales de la molécule-mère (Wannagat, 1977). Il se pourrait que la silylation renforce la faculté de franchir plus aisément les membranes liquidiennes mais qu'une désylation rapide annule ensuite cet effet. Les composés obtenus par sila-substitution sont habituellement métabolisés plus rapidement que le composé dont ils dérivent. Ce sont la structure, le métabolisme et l'action biologique qui détermineront si le composé silylé sera plus ou moins actif que la molécule-mère (Wannagat, 1977). En tout cas, il semble plausible d'admettre que la protection du milieu marin contre les produits silylés ou sila-substitués doit dépendre des caractéristiques du composé organique dont ils dérivent et non de la présence du silicium dans leur molécule.

3. TOXICITE A L'EGARD DES BIOTES MARINS ET DE L'HOMME

3.1 Observations générales

En introduction à l'étude toxicologique des hydrocarbures halogénés, Irish (1963) a procédé à quelques remarques qui s'appliquent parfaitement à la toxicologie des organosiliciés: "Il n'y a pas si longtemps, des étiquettes avertissaient: "Contient des hydrocarbures halogénés" ou "Contient des hydrocarbures chlorés". On semblait ainsi admettre que tous ces produits pouvaient être considérés comme relevant d'une même catégorie. Si l'on examine la réponse physiologique à différents hydrocarbures halogénés, ils devient manifeste qu'ils ne peuvent être considérés en bloc, tant d'un point de vue quantitatif que qualitatif".

Cette remarque est encore plus valable pour les organosiliciés que pour les hydrocarbures halogénés du fait qu'il est théoriquement possible de synthétiser les premiers en plus grand nombre que les seconds et qu'effectivement la silylation et la sila-substitution permettent d'obtenir un nombre de composés organosiliciés bien supérieur à celui des composés organiques. Toutefois, si l'on se reporte aux considérations énoncées au paragraphe précédent, seul le cas des silanes, silanols et siloxanes est à prendre en compte dans le cadre de la présente discussion.

Le diméthylchlorosilane et un silanol, le diméthylsilanediol, sont des intermédiaires de la synthèse du polydiméthylsiloxane. Alors que, dans les silanes, des radicaux organiques (alkyl, alkoxy, etc) ainsi que des hydrogènes et/ou halogènes sont attaché au silicium, dans les silanols il s'agit de radicaux organiques et hydroxyles. Quand le composé possède plus d'un silicium (comme le disilane), l'absence d'un pont d'oxygène entre deux siliciums permet de distinguer ces composés des siloxanes. Les siloxanes linéaires et cycliques se caractérisent par l'alternance des unités Si-O-. A mesure que croît le nombre de ces unités Si-O-, la solubilité dans l'eau diminue alors que la lipophilie et la viscosité augmentent. Des polymères contenant jusqu'à 2.000 unités Si-O- restent des fluides dont la viscosité s'accroît. Ainsi, la viscosité cinématique (= viscosité/masse volumique), habituellement exprimée en cSt (centiStoke), indique un certain degré de corrélation avec le nombre d'unité Si-O- (Howard et al., 1974).

3.2 Bioconcentration et absorption gastro-intestinale

La propension qu'a un produit chimique à se répartir en deux phases séparables, comme entre l'eau et un lipide ou l'octanol, est mesurée par l'équilibre constant entre les deux phases. Les coefficients de répartition lipide/eau et octanol/eau sont des indicateurs de la faculté que possède un composé organique ou organosilicié de franchir les membranes cellulaires, y compris celles de la muqueuse du tube digestif. Le facteur de bioconcentration (rapport entre la concentration tissulaire - généralement du muscle - et la concentration dans l'eau) peut être prévu d'après le coefficient de répartition octanol/eau (Ko/e) (Chiou, 1981). Bien que le facteur de bioconcentration croisse en fonction du coefficient de répartition octanol/eau, le délai nécessaire à l'obtention de la concentration à l'état stable prévue dans un organisme marin croît en raison inverse de la solubilité dans l'eau. La concentration prévue peut ne jamais être atteinte si la

concentration dans l'eau diminue (Chiou, 1981) soit par hydrolyse (comme pour les silanes), soit par évaporation (oligomères de siloxanes), soit par sédimentation (PDMS). Même dans des conditions idéales, la corrélation ne joue que jusqu'à un certain poids moléculaire, lequel, dans le cas de la fixation de paraffines chlorées par le saumon, est d'environ 600 (Zitko, 1974). L'importance du poids moléculaire est démontrée par le fait que l'absorption gastro-intestinale de siloxanes linéaires décroît de 80% à mesure que s'élève le poids moléculaire, depuis l'hexaméthylidisiloxane (p.m. 162) jusqu'au dodécaméthylpentosiloxane (p.m. 384). Le tétradécaméthylhexasiloxane (p.m. 458) n'est pas absorbé du tout. L'absorption du pentasiloxane cyclique (p.m. 370) s'établit à 30% et celle de l'hexasiloxane (p.m. 440) à 10% de l'absorption intestinale de l'octaméthylcyclotétrasiloxane (p.m. 296) (LeVier et al., 1977).

L'influence du poids moléculaire sur la bioconcentration (et également sur la bioamplification, laquelle est le rapport entre la concentration dans le tissu et la concentration dans la nourriture) permet de comprendre pourquoi les PDMS n'ont pas le même facteur de bioconcentration élevé que l'octaméthylcyclotétrasiloxane (Annelin, 1984). Le crapet arlequin exposé pendant 30 jours à 1 ou 10 ppm de PDMS liquide d'une viscosité de 300 cSt n'a pas présenté d'accumulation du produit dans sa chair (Hobbs et al., 1975). On a tiré des conclusions analogues d'expériences au cours desquelles des barbottes noires (*Ictalurus melas*) ont été nourries avec du PDMS liquide de 50 cSt en présence de bactéries et de plancton, et où des poissons et crustacés nourris de vers annélides exposés présentaient un facteur de bioconcentration de 0,05. Tant le zooplancton que le phytoplancton présentaient un facteur de concentration de 2,0, mais des mollusque (*Mytilus edulis*) et des poissons (*Crassius auratus*) nourris de plancton avaient respectivement un facteur de bioconcentration de 0,24 et de 0,1 (Aubert et al., 1985). A l'inverse de ces observations, Watanabe et al., (1984a) ont enregistré des facteurs de bioconcentration significativement plus élevés chez des carpes argentées exposées pendant trois jours à l'un de quatre PDMS dont les poids moléculaires variaient de 1.200 à 56.000. Le facteur de bioconcentration croissait de 2,9 à 1.250 en fonction du poids moléculaire, et la concentration tissulaire de 4,1 à 75,3 ppm. Des molécules aussi grosses ne peuvent traverser les membranes biologiques, mais la possibilité d'une contamination à la surface des téguments augmente avec la viscosité. Ainsi, il est fort probable que les résidus tissulaires dosés par les auteurs aient fourni les concentrations dans l'ensemble de l'organisme et non dans la chair du poisson, et ils ne convenaient donc pas pour calculer le facteur de bioconcentration.

Au point de vue de la bioaccumulation et de l'absorption intestinale, les copolymères de polyéther et les polyméthylphénylsiloxanes liquides se comportaient comme le PDMS. Le poids moléculaire des copolymères de polyéther est trop élevé pour permettre l'absorption, alors que les phénylméthylcyclosiloxanes de faible poids moléculaire sont aisément absorbés au niveau du tube digestif.

3.3 Comportement et toxicité dans le milieu aquatique

3.3.1 Silanes et silanols

Les silanes subissent une hydrolyse rapide dans l'eau. La dégradation des chlorosilanes produit en outre du HCl qui est responsable de leurs prompts effets toxiques. La CL_{50} 1 h des chlorosilanes se situait entre 180 et 300 ppb ($\mu\text{g/l}$) pour la crevette grise (Crangon crangon) et la souris de mer (Agonus cataphractus). Le prolongement du temps d'exposition n'augmentait pas la mortalité (Franklin, 1981). Divers méthoxysilanes, dans une gamme de concentrations comprises entre 100 et 300 ppm, ont occasionné une inhibition de 50% de la croissance des algues (Vonk et al., 1984). Des alkoxysilanes, y compris le vinyltriacétoxysilane, étudiés jusqu'à une concentration de 100 ppm, n'ont pas entraîné de mortalité parmi des crustacés (Vonk et al., 1984). Chez la truite arc-en-ciel (Salmo gairdneri) et le crapet arlequin (Lepomis macrochirus), les valeurs de la CL_{50} 96 h étaient de 237 ppm et de 276 ppm respectivement pour le glycidoxypropyltriméthoxysilane. La truite arc-en-ciel était sensible au vinyltriméthoxysilane (CL_{50} = 191 ppm), tandis que le crapet arlequin tolérait 1.000 ppm sans subir aucun effet toxique. La décomposition en acide acétique est, très vraisemblablement, responsable de la CL_{50} 96 h relativement faible (68 ppm) relevée chez le crapet arlequin avec le vinyltriacétoxysilane (Firmin, 1984).

Sous la lumière solaire naturelle ou l'irradiation par les ultraviolets, les méthylsilanols se décomposent dans l'eau en dioxyde de carbone et en acide silicique (Frye, 1980). Des têtes de boule (Pimephales promelas) exposés à une concentration maximale de 10 ppm de diméthylsilanediol sur un délai de 60 à 90 jours n'ont présenté aucun signe de bioaccumulation (Annelin et Buch, 1978). L'exposition à une concentration de 1.000 à 2.000 ppm de triméthylsilanol, diméthylsilandiol ou méthylsilanetriol n'a pas eu d'incidence sur la croissance des algues (Vonk et al., 1984), alors que la CL_{50} 96 h obtenue avec le diméthylsilanediol était de 471 ppm chez le crabe des régions côtières américaines (Pachygrapsus crassipes) et de 604 ppm chez le bouquet des marais (Palaemonetes vulgaris) (Firmin, 1984). Chez la truite arc-en-ciel, le crapet arlequin et le choquemort (Fundulus heteroclitus), une exposition pendant 96 h à 1.000 ppm de diméthylsilanediol n'a occasionné que 10% de décès chez la première et aucun décès chez les deux autres espèces (Firmin, 1984).

3.3.2 Polydiméthylsiloxanes (PDMS) liquides

On ne dispose pas de preuves d'une biodégradation, mais les méthylsiloxanes volatiles se décomposent sous l'effet des ultraviolets. Le PDMS subit une hydrolyse et un remaniement au contact des constituants argileux du sol dont la teneur en eau ne dépasse pas 3% (Frye, 1980). Ainsi, les membranes superficielles ou les couches sédimentaires typiques n'offrent pas les conditions nécessaires à cette forme de dégradation.

Quand les densités sont inférieures à 1, les PDMS liquides ont la faculté de former des films superficiels, mais ils sont rapidement adsorbés sur des particules et déposent jusqu'à la couche sédimentaire où la mobilité est faible (Pellenbarg, 1979a; Gettings et Lane, 1982). Comme l'oxygène est plus soluble dans le PDMS que dans l'eau (Clark et Gollan, 1966), les couches contenant du PDMS ne peuvent asphyxier les biotes.

La solubilité des méthylsiloxanes est très médiocre. Dans l'eau de mer, les composés de poids moléculaire inférieur présentent des solubilités de l'ordre de 50 ppb, et la solubilité des polymères plus gros est inférieure à 20 ppb (Firmin, 1984; Vonk et al., 1984). Comme la plupart des essais ont été menés à des concentrations de plusieurs ordres supérieures à la solubilité, il se pourrait qu'il existe un écart important entre la concentration qui a été obtenue d'après le poids de siloxane ajouté au volume d'eau connu de l'aquarium et la concentration effective.

L'exposition aux méthylsiloxanes cycliques, du moins jusqu'à 100 ppm pendant 96 heures, n'a pas retenti sur la croissance des algues ou sur la mortalité du bouquet des marais (Palaemonetes vulgaris). On a enregistré une mortalité de 10% chez l'artémie (Artemia salina) exposée à 500 ppm pendant 24 heures (Meurice, 1981a). Le poisson zèbre (Brachydanio rerio) a toléré une exposition de 96 heures à la même concentration (Bessemans, 1981) ou de 105 jours à 10 ppm (Meurice, 1981b).

Des solutions exactes de divers PDMS (de viscosité 100, 350 ou 12.000 cSt) n'ont pas exercé d'effets nocifs, au cours d'une période d'exposition de 96 heures, sur une grande variété d'organismes marins allant du plancton aux poissons (Maggi et Alzieu, 1977). La structure communautaire d'un microcosme, y compris les bactéries, les algues et les protozoaires, n'a pas été affectée par une exposition de 24 semaines à 144 ppb de PDMS-OH de 55 cSt (valeur médiane) (Gettings et Lane, 1982). Lors de ces essais, la concentration variait de 17 à 260 ppb, mais on devrait même s'attendre à une fluctuation plus marquée à des concentrations supérieures en raison de la formation d'un film superficiel, de la sédimentation, de l'adsorption sur les parois de l'aquarium et, d'une manière générale, de la répartition inégale au sein de la colonne d'eau. Hobbs et al. (1975) ont enregistré une CL₅₀ 48 h d'un antimousse contenant 30% d'une émulsion de PDMS (350 cSt) qui s'établissait à 244 ppm (soit 73 ppm de PDMS) chez la daphnie ou puce d'eau (Daphnia magna). Les auteurs ont constaté que de nombreuses daphnies s'étaient engluées dans le film superficiel et y mouraient. Cependant, comme l'indique le tableau 1, les valeurs de la CL₅₀ pour toutes les autres espèces étaient supérieures à 1.000 ppm et, dans certains cas, à 10.000 ppm.

Du PDMS (de 50 cSt) mélangé à du sédiment de fond lors d'un essai réalisé selon la méthode de l'écoulement continu en bassin fermé n'a pas eu d'effet sur la survie de l'annélide polychète marin Nereis diversicolor jusqu'à une concentration de 1.000 mg/kg au cours d'expériences d'une durée de 28 jours. Tant 100 que 1.000 ppm ont retardé l'activité d'enfouissement des vers d'environ 17 heures (Craig et al., 1984). Les effets du PDMS sur les autres paramètres (croissance et charge de l'organisme) n'ont pu être appréciés en raison d'un manque de rigueur dans la présentation des résultats.

Les formulations de PDMS peuvent contenir d'autres composés, par exemple des émulsifiants. Des moules ont semblé être plus sensibles à l'émulsifiant qu'au PDMS (Aubert et al., 1985). Lors d'un autre essai, des embryons et du frai de Cyprinodon variegatus ont été exposés à une formulation à base de PDMS contenant 60% d'eau, 35% de PDMS de 50 cSt et 5% d'émulsifiants. L'essai portait sur un groupe témoin et six groupes exposés dont cinq l'étaient à la formulation à 91, 200, 293, 606 et 671 ppm, tandis que le sixième n'était exposé qu'au seul émulsifiant présent dans l'eau d'exposition du deuxième groupe d'exposition supérieure. La capacité et la durée d'éclosion étaient significativement diminuées dans le groupe subissant la plus forte exposition, mais la durée était également réduite par l'émulsifiant. La survie était réduite par le second et le quatrième taux d'exposition ainsi que par l'émulsifiant, alors que seul ce dernier a eu des effets sur le poids (Hill et al., 1984).

3.3.3 Copolymères de silicone-polyéther liquides

Comme les copolymères de polyéther (également appelés silicone-glycols) sont des blocs polyalkylènes (généralement polyoxyéthylènes ou polyoxypropylènes) attachés à des blocs de polymères de siloxanes ou bien des chaînes latérales polyalkylènes greffées sur un squelette de polyméthylsiloxane, les caractéristiques de ces copolymères dépendent à la fois des constituants polyéthers et polysiloxanes. Ainsi, certains d'entre eux sont solubles dans l'eau, d'autres sont miscibles ou insolubles dans l'eau et, à la différence du PDMS, les copolymères de polyéthers sont des agents surfactants. Tant la solubilité dans l'eau que la propriété surfactante varient selon la proportion des parts hydrophile et lipophile de la molécule (CIR Expert Panel, 1982).

On ne possède pas de données sur leur biodégradabilité, mais il se peut que se produise une photodégradation. Comme il ressort du tableau 1, les algues vertes et la truite arc-en-ciel se sont avérées plus sensibles aux copolymères de silicone-polyéther qu'au PDMS. Le tableau montre également que la DL₅₀ 48 h pour Daphnia magna était égale à 311 ppm, bien que d'autres valeurs aient été communiquées pour une exposition de 48 heures: 486, 816 ou plus de 1.000 ppm. Lors d'un essai statique, aucun effet n'a été enregistré au terme d'une exposition de 21 jours à 10 ppm (Firmin et al., 1984).

3.3.4 Polyméthylphénylsiloxanes liquides

On prévoit que les polyméthylphénylsiloxanes liquides se comportent comme les PDMS. Les composés à faible poids moléculaire, et surtout les composés cycliques, sont volatiles et peuvent franchir les membranes biologiques. Le poids moléculaire et la viscosité des polymères peuvent être aussi élevés que ceux des PDMS, mais leur densité n'est pas inférieure mais égale ou supérieure à 1, et leur solubilité dans l'eau est faible (Howard et al., 1974). Le tableau 1 indique que la toxicité des PMPHS liquides vis-à-vis des organismes marins n'excède pas celle des PDMS.

3.3.5 Elastomères (caoutchoucs) et résines d'organosilicones

La réticulation de polymères linéaires au moyen de radicaux réactifs (H, OH ou vinyles, par exemple) aboutit à la formation de matières solides insolubles dans l'eau et non biodégradables. On a suggéré que les Streptomyces pourraient utiliser les résidus du catalyseur acétate (Firmin, 1984).

3.4 Toxicité à l'égard des mammifères, homme y compris

3.4.1 Silanes et silanols

Les silanes qui contiennent seulement du silicium et de l'hydrogène sont des substances huileuses qui se décomposent très lentement dans l'eau. L'hydrolyse est accrue lorsque l'hydrogène est remplacé par des radicaux alkoxy et elle devient très intense lorsque le substituant est du chlorure. Les chlorosilanes, au contact de l'humidité de la peau ou des muqueuses, sont hydrolysés et exercent localement une action irritante. L'autre produit hydrolytique des chloroalkylsilanes est l'alkylsilanol qui peut subir une condensation en siloxane (LeVier et al., 1977). Toutefois, c'est la formation

d'acide chlorhydrique qui constitue le risque pour la santé. Lors du plus important épandement accidentel de silanes, 1.200 gallons de tétrachlorure de silicium se sont échappés de la cuve d'une usine chimique en quelques heures. La substance s'est rapidement hydrolysée sur le sol humide et a donné naissance, avec le tétrachlorure de silicium évaporé, à un volumineux nuage gris-blanc de 150 à 200 m de haut. Six ouvriers se trouvant sur le site ont été atteints de nausées, d'écoulements nasaux et oculaires, de toux et d'un sifflement respiratoire modéré. Tous ces symptômes peuvent s'expliquer par l'effet de l'acide chlorhydrique (Kizer et al., 1984). Les effets toxiques des alkylchlorosilanes sont également dus à la formation de HCl. L'action caustique relativement plus modérée des acides organiques permet d'expliquer pourquoi les alkoxysilanes sont moins toxiques que les chlorosilanes. Chez le rat, la DL_{50} orale des chlorosilanes est d'environ 1 g/kg ou davantage, tandis que celle du tétraéthoxysilane est de 6,3 g/kg (Smith et al., 1949, 1954) et celle du γ -glycidoxypropyltriméthoxysilane de 8,4 g/kg (Siddiqui et Hobbs, 1984). Ce dernier composé administré par gavage à des rats femelles gravides, à raison d'une dose quotidienne de 1,0 g/kg du 6e au 15e jour de la gestation, n'a pas entraîné d'effets nocifs chez les mères ou les foetus (Siddiqui et Hobbs, 1984).

Le triméthylsilanol et le diméthylsilandiol sont presque complètement absorbés au niveau de l'appareil gastro-intestinal et rapidement excrétés. Le diméthylsilandiol, molécule plus polaire, a été presque exclusivement excrété dans les urines, alors que l'élimination par voie respiratoire représentait environ 10 à 30% de l'excrétion totale de la dose de triméthylsilanol administrée à des singes (Bennet et Statt, 1973). Des rats mâles et femelles ont toléré des doses quotidiennes de 100 mg/kg de diméthylsilandiol ou de triméthylsilanol administrées pendant 31 jours sans manifester d'effets adverses, mais une administration sur deux semaines à raison de 5 jours par semaine et d'une dose quotidienne de 500 mg/kg de triméthylsilanol, a occasionné des signes de neurotoxicité et une réduction de la prise pondérale (Firmin, 1984). Le diphenylsilanediol est excrété chez le rat avec une demi-vie de 7,2 heures et sa DL_{50} orale est de 2,15 g/kg chez cette même espèce (Firmin, 1984). Ce composé, qui sert de plastifiant pour les élastomères de silicones, est doué d'une action anticonvulsivante et on a relevé que sa DE_{50} (dose efficace) était, chez 50% de souris et de rats, égale à 25 mg/kg pour traiter les crises d'intensité maximale induites par électrochoc ou les convulsions provoquées par la strychnine (LeVier et al., 1977).

3.4.2 Polydiméthylsiloxanes (PDMS) liquides

3.4.2.1 Toxicité générale

L'absorption et la voie d'excrétion dépendent de la taille moléculaire; L'excrétion dépend également de la volatilité. Au bout de 48 heures d'administration orale d'hexaméthylidisiloxane marqué au C^{14} , on a constaté que des primates avaient éliminé par voie respiratoire 20%, par voie urinaire 78% et par voie fécale 1% de la radioactivité (Bennett et Statt, 1974). Après administration d'octaméthylcyclotétrasiloxane, les taux correspondants s'établissaient à 20%, 63% et 5% (Lebeau et Gorzinski, 1973). Chez des sujets volontaires ayant reçu des PDMS per os, l'excrétion urinaires n'était notable qu'avec les PDMS de faible poids moléculaire; sinon elle était inférieure à 0,2% (FAO/OMS, 1974; LeVier et al., 1977). Après administration orale de PDMS

non absorbable, l'excrétion ne se produit que dans les fèces (LeVier et al., 1977). Vingt-cinq jours après l'administration intrapéritonéale de PDMS chez des rats, 96,5% de la dose ont été récupérés sans aucune trace de déméthylation. La majeure partie s'était déposée dans le tissu graisseux, et l'on n'a pas décelé de PDMS dans le coeur ou dans le sang (FAO/OMS, 1974). A partir de la cavité péritonéale (et probablement à partir des sites d'injection sous-cutanée), les polymères de poids moléculaire élevé peuvent être véhiculés par les cellules phagocytaires (Rees et al., 1967) et à travers la circulation lymphatique.

La toxicité aiguë des alkylsiloxanes de poids moléculaire réduit est faible. Chez des rats et des cobayes, une dose unique de 30 ml/kg d'hexaméthylidisiloxane n'a pas eu d'effets, et une dose identique de dodécaméthylpentasiloxane n'a eu qu'un effet laxatif. Seul l'hexaméthylidisiloxane, mais non les chaînes plus longues, a irrité la muqueuse du péritoine ou du tractus digestif (Rowe et al., 1948).

Des études à court et à long terme ont également indiqué que les polyorganosiloxanes ont une toxicité extrêmement faible. Des souris auxquelles on avait administré pendant 76 semaines, à partir du sevrage, un antimousse siliconé (94% de PDMS et 6% de dioxyde de silicium finement divisé) dans leur régime alimentaire à raison de 0,25 et 2,5% n'ont pas présenté d'effets nocifs décelables ni de taux tissulaires de silicone (Cutler et al., 1974). De même, ni l'administration quotidienne de 20 doses de 20 g/kg de silicone liquide (350 cSt) pendant 28 jours (Rowe et al., 1984) ni celle de silicones liquides de 50, 350, 1.000, 10.000 ou 60.000 cSt mélangés à raison de 1% dans le régime alimentaire (McDonald et al., 1960) n'ont occasionné le moindre effet nocif chez des rats. On a obtenu des résultats analogues quand des liquides de 50 à 350 cSt ont été administrés au même taux dans le régime pendant une année (Carlson et al., 1960) ou qu'on a donné une émulsion contenant 50% d'antimousse A (350 cSt) pendant 260 jours à un taux de 2% dans le régime (FAO/OMS, 1974). Seule une légère perte pondérale a été signalée au cours d'une étude menée chez des rats soumis à un régime contenant 1% de silicone (FAO/OMS, 1974). Dans des études à long terme d'une durée de 2 ans, on n'a pas enregistré d'effets secondaires biochimiques ou morphologiques avec du silicone liquide administré à raison de 0,3% et, pendant la même période, un régime siliconé à 0,1% administré à des rats mâles et femelles n'a pas entraîné d'effets chez la première ou la deuxième génération (FAO/OMS, 1974).

D'après une observation inexpliquée et jusqu'à ce jour non confirmée, des chiens ayant reçu 0, 300, 1.000 ou 3.000 mg/kg du "DC antimousse A" (qui contient, outre du PDMS de 350 cSt, 12% de PDMS cyclique à faible poids moléculaire et 4% d'un aérogel de silice) à raison de 5 jours par semaine pendant six mois, ont présenté une augmentation proportionnelle à la dose de dépôts biliaires libres sidériques de couleur brun-noir au niveau du foie (Child et al., 1951).

En expérimentation humaine, on n'a observé aucun effet secondaire chez quatre volontaires ayant reçu dans leur régime quotidien 7,1 g de PDMS pendant 10 jours (Howard et al., 1974), tandis que 48 ml de PDMS liquide administré quotidiennement en doses fractionnées pendant 3 à 13 mois n'ont occasionné tout au plus que des nausées peu fréquentes (FAO/OMS, 1974). Du PDMS contenant ou non 6% de silice libre possède des propriétés antifatulentes et peut protéger la muqueuse gastrique contre les effets irritants de l'aspirine (Birtley, 1973).

3.4.2.2 Reproduction, mutagénicité et cancérogénicité

Une revue de la littérature scientifique pertinente a indiqué que le PDMS ne comporte aucun effet tératogène, mutagène ou cancérigène (GESAMP, 1986).

3.4.3 Copolymères de silicone-polyéther liquides

Le poids moléculaire des copolymères de polyéther commerciaux est trop élevé pour permettre l'absorption gastro-intestinale et il n'existe pas de données sur leur décomposition au cours du transit gastrique ou intestinal. Les copolymères de polyéther ne sont pas irritants pour les yeux ou la peau (CIR, 1982). Les études de toxicité se limitent aux essais de toxicité aiguë. La plupart des copolymères de polyéther ont des valeurs de la DL₅₀ orale supérieure à 10 ml ou 10 g/kg chez le rat, et certains des valeurs supérieures à 35 et 65 ml/kg (CIR, 1982).

3.4.4 Polyméthylphénylsiloxanes liquides

L'absorption gastro-intestinale des méthylphénylsiloxanes est similaire à celle des diméthylsiloxanes. Dans les 49 heures suivant l'administration de 2,6-cis-diphénylhexaméthylcyclotétrasiloxane marqué au C¹⁴ à des singes, environ 90% de la dose ont été récupérés dans les excréta dont 3% dans l'air expiré, 24% dans les fèces et 63% dans les urines (Lebeau et Gorzinski, 1973). Chez des singes, la demi-vie d'élimination de ce copolymère était de 12 heures, alors que chez des personnes volontaires elle était de 18 heures (Pilbrant et Strindberg, 1975). Même des cyclosiloxanes de faible poids moléculaire ne sont pas absorbés par voie dermique (Palazzalo et al., 1972).

Les méthylphénylsiloxanes ont suscité un vaste intérêt car certains d'entre eux exercent un effet oestrogénique. Ils augmentent le poids de l'utérus et accélèrent la migration de l'ovule, mais ils déclenchent la destruction de ce dernier et entravent ainsi la reproduction femelle. Chez les mâles, ils provoquent une atrophie testiculaire et interrompent la spermatogenèse (LeVier et al., 1977). L'organosilicone oestrogénique le plus notoire est le 2,4-cis-diphénylhexaméthyltétrasiloxane (mais non l'isomère trans); le monophénylheptaméthyltétrasiloxane est moins actif, tandis que le diphénylhexaméthylidisiloxane et le diphényltétraméthylidisiloxane linéaires sont cent fois moins actifs (Bennett et al., 1972). A l'exception de cet effet oestrogénique très spécifique, même le cyclotétrasiloxane, le plus actif de tous, est dénué de toxicité. La valeur de sa DL₅₀ n'a pu être évaluée chez la souris et le rat dont l'estomac est trop petit pour contenir une dose létale (Albanus et al., 1975; LeVier et al., 1975).

Les méthylphénylsiloxanes polymériques possèdent la même inertie biologique et toxicologique que les PDMS (Firmin, 1982).

3.4.5 Elastomères (caoutchoucs) et résines d'organosilicones

Les elastomères tout comme les résines sont solides, mais les premiers peuvent être injectés sous forme fluide (par exemple comme implants servant à renforcer le sein ou la hanche) et vulcanisés in situ dans l'organisme. Comme on peut en injecter des quantités importantes, par exemple un litre en une seule localisation, les dommages occasionnés localement aux tissus et aux vaisseaux sanguins peuvent favoriser la migration du produit vers d'autres tissus avant la solidification (Editorial, 1983). C'est ainsi qu'un patient transsexuel est décédé d'une pneumonie après la sixième injection mensuelle d'un litre de fluide siliconé dans sa hanche (Durocher et al., 1983). Mais cette issue fatale ne peut être assimilée à un dommage toxique. Les résines d'organosilicones ont trouvé une application en chirurgie arthroplastique.

3.4.6 Dérivés des méthylsiloxanes

Le remplacement d'un groupe méthyle par une groupe γ -mercaptopropyle sur 5% des unités Si-O- des PDMS permet d'obtenir un agent de libération pour la fusion des "toners" xérogaphiques. Une batterie de tests de toxicité aiguë chez l'animal, une exposition par inhalation d'une durée de 90 jours, une exposition cutanée à long terme n'ont mis en évidence aucune réponse significative, sinon une irritation oculaire fugace (GESAMP, 1986).

Le tris(trifluoropropyl)triméthylcyclotrisiloxane est utilisé comme un intermédiaire des polymères quand le PDMS ne répond pas à la résistance requise aux solvants/produits chimiques. L'application quotidienne de 400 mg/kg pendant 21 jours sur un lot de 12 lapins s'est accompagnée de la mort de 5 d'entre eux; une application de 200 mg/kg a réduit la prise pondérale, et celle de 40 mg/kg n'a entraîné aucun effet nocif (Siddiqui et Hobbs, 1982).

4. EVALUATION DES EFFETS ET DES RISQUES POUR LES BIOTES MARINS

4.1 Risque associé aux silanes et aux silanols

Les composés siliciés examinés dans le présent document peuvent être classés en deux groupes. Le premier groupe comprend les silanes et les silanols, c'est-à-dire les précurseurs des siloxanes. Les silanes les plus toxiques ne sont nullement des organosilicones, et le risque sanitaire présenté par les silanes inorganiques diminue effectivement quand des groupes alkyles sont substitués aux halogènes. L'impact des silanes sur l'environnement dépend du produit de leur hydrolyse, à savoir l'acide chlorhydrique dans le cas des chlorosilanes et un acide organique dans le cas des alcoxysilanes. Ils sont presque exclusivement utilisés pour la synthèse des siloxanes bien qu'ils servent aussi, en plus faibles quantités, d'agents couplants dans les plastiques renforcés, ainsi qu'à la réticulation des polyoléfinés, au traitement des surfaces pour y obtenir une activité antimicrobienne fixe et à la synthèse de composés organiques. Ces usages n'entraînent pas de libération dans le milieu marin car l'immersion de ces produits n'offre aucun intérêt économique et ne risque guère d'être opérée, si bien que la pollution marine ne peut être qu'accidentelle. En cas de pollution du milieu aquatique, la dilution de l'acide restreint les effets sur l'environnement tant dans le temps que dans l'espace. Si la dilution des

chlorosilanes dans l'eau favorise l'hydrolyse et la formation de silanols, elle s'oppose par contre à la condensation des silanols en siloxanes. Les silanols ne sont pas persistants car ils subissent une photo-oxydation en acide silicique et dioxyde de carbone. La toxicité des silanols (se reporter aux données concernant le diméthylsilanediol au tableau 1) est faible. Si l'on considère à la fois la possibilité de pollution et la toxicité, le risque que les biotes marins soient atteints par les silanols est infinitésimal.

4.2 Risque associé aux siloxanes

Les silanes et les silanols ne sont examinés à la rubrique des composés organosiliciés que parce qu'ils sont des précurseurs des siloxanes oligomériques et polymériques. La différence entre les précurseurs et les siloxanes tient au fait que la condensation diminue significativement la solubilité dans l'eau, la volatilité et la réactivité, et qu'elle augmente la lipophilie, la viscosité et la résistance à la dégradation. Certaines de ces caractéristiques auraient des conséquences écotoxicologiques très importantes: a) si le passage à travers les membranes biologiques n'était pas restreint par l'accroissement du poids moléculaire; b) si les monomères et les oligomères d'une viscosité inférieure à 5 cSt n'étaient pas volatiles; et c) si les composés siloxanes commerciaux comportaient une toxicité et des effets biologiques spécifiques. Les seuls siloxanes dotés d'une action biologique spécifique, à savoir les phénylméthyltétracyclosiloxanes, ont été éliminés de la synthèse des phénylméthylsiloxanes grâce à l'utilisation d'intermédiaires diphénylméthyles au lieu d'intermédiaires phénylméthyles. Un autre groupe d'organosiliciés comprenant certains composés à la toxicité très marquée est celui des silatranes. Au point de vue de la pollution marine, ils sont négligeables pour les raisons suivantes: primo, bien que quelques membres de ce groupe soient toxiques pour les mammifères, ils ne le sont pas pour les animaux à sang froid; secundo, ils sont rapidement détoxiqués dans l'eau (Garson et Kirchner, 1971); et tertio, on se borne à les utiliser dans des expériences peu étendues (Vonk et al., 1984).

Tous les autres siloxanes ont une toxicité très faible, comme l'illustrent les données fournies sur le tableau 1, et ils ont, à l'exception de ceux dont le poids moléculaire est faible, un potentiel réduit de bioconcentration et de bioamplification. Toutefois, même la solubilité des oligomères est assez faible, et les composés organiques stables qui présentent une solubilité médiocre dans l'eau nécessitent un délai de plusieurs semaines pour atteindre une concentration maximale dans les organismes (Chiou, 1981). En outre, la volatilité ne permet pas une exposition prolongée à une concentration stable du composé dissous, tandis que la fixation de composés non réactifs est rapidement suivie de leur épuration dans l'organisme. Chez des têtes de boule, 75% de la charge organique en octométhylcyclotétrasiloxane a été éliminée avec une demi-vie de 17 heures (Annelin et al., 1984). Ainsi, en dépit d'un poids moléculaire et d'une lipophilie propices, le potentiel de bioconcentration des oligomères est inhibé dans le milieu marin naturel par d'autres propriétés physiques et chimiques. Il s'ensuit que la charge organique a peu de chances d'atteindre un niveau toxique. Bien qu'on ne dispose pas de données sur l'apport d'octométhylcyclotétrasiloxane dans le milieu marin, il y a lieu de souligner à nouveau que, dans des échantillons prélevés dans la couche supérieure de sédiments marins d'une zone à forte pollution due aux activités humaines, on n'a pas décelé d'octométhylcyclotétrasiloxane, alors que 60% de ces échantillons contenaient une quantité mesurable de silicones (Ann Arbor Technical Services, 1985).

La diminution de la solubilité à mesure qu'augmente le poids moléculaire et l'imperméabilité des membranes biologiques aux grosses molécules (> 600) sont deux facteurs qui entravent la fixation des PDMS par les organismes marins. Bien que certains copolymères de polyéther aient une assez bonne solubilité dans l'eau, leur poids moléculaire empêche la bioconcentration. Néanmoins, l'apport ne se limite pas à la diffusion mais il peut comporter l'incorporation de matière particulaire à l'extrémité inférieure de la chaîne alimentaire. Les conséquences de ce processus de bioaccumulation sont réduites puisque les espèces qui se nourrissent des organismes du maillon inférieur ne peuvent absorber les PDMS au niveau de leur tractus gastro-intestinal.

4.3 Risque associé à la production, au transport et à l'utilisation

Le degré de la pollution marine dépend avant tout de l'état physique et de l'utilisation des organosiliciés. Les organosiliciés solides sont soit enfouis dans le sol soit incinérés et ils ne peuvent être considérés de ce fait comme des polluants potentiels du milieu marin. Environ 50 à 66% de la production annuelle d'organosiliciés (500.000 tonnes métriques) sont des liquides (Vonk et al., 1984; Howard et al., 1974). Les silicones liquides, d'après la liste établie par Howard et al. (1974), sont employés comme additifs dans les cires et encaustiques, comme graisses, lubrifiants, agents isolants colorables (PDMS) ou non (copolymères de polyéther), revêtements hydrofuges des textiles, du verre et du cuir, comme antimousses (PDMS), comme agents moussants dans la fabrication du polyuréthane (copolymères de polyéther), pour l'imprégnation des appareils électriques (transformateurs, condensateurs, etc.), dans les amortisseurs, les pompes à vide ainsi que dans les produits cosmétiques et de toilette.

La contribution des opérations de fabrication à la pollution de l'environnement n'est pas significative (Howard et al., 1974) et toute contamination due au transport consiste en un déversement accidentel, si bien qu'on ne doit pas associer la pollution courante du milieu à l'utilisation des organosiliciés. Des fluides caloporteurs et diélectriques peuvent être déversés accidentellement ou délibérément dans l'environnement, bien que le souci de rentabilité incite à les recycler. Les bains de traitement pour le revêtement des textiles, du verre et du cuir peuvent être à l'origine d'une contamination du milieu. Les autres usages sont trop dispersés et, dans de nombreux cas, le silicone est fixé sur un matériau solide, par exemple quand il est utilisé comme agent moussant dans l'industrie du polyuréthane ou comme agent hydrofuge ou isolant. Une source habituelle de pollution marine consiste en l'utilisation d'antimousses siliconés dans les stations d'épuration des eaux usées. La pollution ne provient pas alors de l'effluent final mais de l'évacuation des boues (Ann Arbor Technical Services, 1985; Pellenbarg, 1979a). Dans la baie de New York où, jusqu'en 1975, quelque 17 millions de tonnes métriques de boues d'épuration étaient immergées, c'est au site même de l'immersion qu'on a relevé la plus haute concentration de silicones dans les sédiments, alors qu'on n'a pu déceler de silicones dans les sédiments situés à proximité de Long Island (Pellenbarg, 1984b).

On estime que les cours d'eau fortement contaminés ont des concentrations en silicones plus élevées que l'eau de mer, et que celles-ci pourraient fournir la limite supérieure de pollution dans les zones marines les plus atteintes. Des tableaux de données établis par Vonk et al. (1984) indiquent que la concentration en oligomères, tant dans les eaux du Rhin que dans celles du Dee (Grande-Bretagne), était inférieure à 1,0 ppb, et le plus souvent inférieure à 0,01 ppb. Dans une zone fortement industrialisée du Japon, sur 9 échantillons prélevés dans des cours d'eau, 4 révélaient une concentration en silicones inférieure à la limite de détection de 0,1 ppb, 4 échantillons une concentration de 2 à 8 ppb, et un échantillon 54 ppb (Watanabe et al., 1984b).

4.4 Risque associé au film superficiel et à la couche sédimentaire

Ce sont le film superficiel et la couche sédimentaire qui renferment les concentrations les plus élevées en polymères de siloxanes. Le film superficiel de PDMS est transitoire, alors que le PDMS contenu dans la couche sédimentaire se déplace avec le sédiment (Pellenbarg, 1979b). Les marinas où se concentre un trafic de petits bateaux peuvent donner naissance à un film superficiel de silicones. Ainsi, le film superficiel de la baie de la Delaware et Chesapeake Beach contenait 24 à 44 ppb de silicones, alors que la couche sédimentaire supérieure de la baie de la Delaware contenait en moyenne 0,61 ppm d'organosiliciés exprimés en poids sec. Par comparaison avec la baie de la Delaware, des sédiments du Potomac, à proximité d'une station d'épuration des eaux usées, présentaient une concentration en silicones deux fois plus élevée, avec un maximum de 3,07 ppm. Dans la baie de New York, on a relevé des concentrations significativement plus élevées, atteignant jusqu'à 40 ppm, au site même d'immersion des boues et à proximité (Pellenbarg, 1979b). Dans un fleuve du Japon fortement exposé à des effluents industriels, sur 9 échantillons sédimentaires, seuls 2 contenaient une quantité mesurable de silicones (0,3 et 5,8 ppm, poids sec) (Watanabe et al., 1984b).

Des études expérimentales indiquent qu'il se produit une désorption négligeable du PDMS à partir du sédiment (Eales et Taylor, 1983). Malheureusement, l'absence d'une surveillance continue des teneurs en silicones des couches sédimentaires ne permet pas de tirer quelque conclusion que ce soit sur l'existence ou non d'une tendance. Jusqu'à présent, on n'a pas connaissance d'un mécanisme de dégradation du PDMS dans les sédiments, et on prévoit donc une augmentation continue du silicone sédimentaire, bien que celle-ci ne doive pas forcément s'accompagner d'une augmentation de la teneur en silicone du sédiment. Des mouvements horizontaux et descendants de particules siliconées peuvent maintenir constante la concentration dans la couche supérieure. En outre, la décomposition catalytique du PDMS au contact de l'argile légèrement humide donne à penser que le PDMS n'est pas pleinement résistant à la dégradation.

4.5 Conclusions concernant le risque pour les biotes marins

En se fondant sur les considérations qui précèdent, il apparaît peu probable que même une augmentation substantielle de la production d'organosiliciés à base de siloxanes puisse menacer le milieu et les biotes marins. Le niveau de toxicité très faible tant des oligomères que des polymères, les utilisations et applications des siloxanes ainsi que leurs propriétés physico-chimiques sont les principaux points sur lesquels repose

cette conclusion. Dans ce contexte, il y a lieu de mentionner les conclusions écotoxicologiques qu'a énoncées Firmin dans son étude d'ensemble (1984). Selon cet auteur, parmi le grand nombre de données recueillies sur les effets des organosiliciés, les effets adverses se limitent à la libération d'acides en traces par les chlorosilanes, à l'engluement de Daphnia magna dans les films siliconés superficiels et au retard de l'activité d'enfouissement de Nereis diversicolor au sein des sédiments pollués par le PDMS. En l'absence de données contraires, ces conclusions reposent sur une base solide.

5. EVALUATION DES EFFETS ET DES RISQUES POUR LA SANTE HUMAINE

Selon l'avis exprimé par le GESAMP (1986), "Il est fort peu probable que les organosiliciés contenus dans les produits comestibles de la mer présentent un risque quelconque pour la santé humaine. Il incombe toutefois de souligner que, en l'absence de données analytiques complètes sur les concentrations de silicones dans les produits comestibles non traités de la mer, cette opinion se fonde: a) sur les données recueillies lors des essais de bioaccumulation et de bioamplification; b) sur le fait que l'absorption gastro-intestinale dépend de la taille moléculaire; et c) sur les enseignements pratiques tirés de l'utilisation des organosiliciés en médecine.

Les usages médicaux des organosiliciés comprennent les pansements d'élastomères que l'on applique sur les plaies granuleuses, les bains siliconés pour le traitement des plaies ouvertes, des lotions et onguents contenant 10 à 30% de silicones pour la prévention des plaies de décubitus, l'injection d'une quantité importante d'élastomères fluides mélangés à un agent vulcanisant pour les implantations de renforcement du sein ou de la hanche, l'administration orale d'une quantité de PDMS pouvant s'élever jusqu'à 2 g contre la flatulence ou d'une quantité moindre pour traiter les troubles abdominaux consécutifs à une hystérectomie ou à une opération césarienne (GESAMP, 1986). Chaque usage médical indique que ces produits ont une très faible toxicité, mais si l'on considère le degré d'exposition humaine aux silicones contenus dans les produits comestibles de la mer, on constate que le PDMS ingéré se situe à un niveau adéquat. Pour ingérer 2 g de PDMS dans un repas préparé à partir de 200 g de poisson, la chair de ce dernier doit contenir 10.000 ppm (poids sec) de silicone. Dans la zone d'un cours d'eau où les boues et les effluents industriels étaient parfois fortement contaminés par les organosiliciés, on a relevé une teneur moyenne en silicone de la chair de 21 poissons égale à 0,61 ppm, la valeur maximale s'établissant à 4,47 ppm (Watanabe et al., 1984b). Cependant, selon un Comité d'experts FAO/OMS (1975), l'apport quotidien acceptable pour l'homme se situe entre 0 et 1,5 mg/kg. Comme il est peu probable que les teneurs en silicone des poissons de mer, si elles existent, soient supérieures aux valeurs communiquées par Watanabe et al. (1984b) pour des poissons capturés dans un cours d'eau fortement pollué, il paraît impossible que, pour l'homme, la limite supérieure de l'apport quotidien acceptable soit atteinte en consommant des produits de la mer non traités.

La présence d'organosiliciés dans les produits de la mer non traités est accidentelle, mais des silicones sont délibérément ajoutés à de nombreux aliments pour éviter la formation de mousse au cours du traitement de ces denrées. La concentration autorisée dans les aliments peut atteindre jusqu'à 10 ppm (Danemark, Royaume-Uni, Etats-Unis), bien qu'aux Etats-Unis on impose

une teneur nulle pour le lait, en Suède une limite de 0,2 ppm pour les jus de fruit et les petits pois en conserve, en RFA de 3,0 ppm pour l'huile de friture (Brinker et al., 1984). Si l'on tient compte des teneurs en organosiliciés des denrées alimentaires courantes, la possibilité que les produits comestibles non traités de la mer contribuent notablement à l'apport quotidien de silicone est négligeable.

6. JUSTIFICATION D'UNE REVISION DU STATUT DES COMPOSES ORGANOSILICIÉS

La justification d'une révision du statut des composés organosiliciés constitués d'unités siloxane (Si-O-) se fonde sur leur comportement. La toxicité tout comme la bioaccumulation des siloxanes oligomères et polymères sont trop faibles pour entraîner des effets nocifs sur les biotes marins. Ainsi, ni la toxicité ni la bioaccumulation des PDMS liquides ne justifient leur inscription (ou celle d'autres siloxanes) sur les listes "noire" et "grise". Le seul argument que l'on puisse opposer à cette révision est le suivant: bien que le PDMS ne soit pas persistant dans le sol et que les méthylsiloxanes volatiles subissent une dégradation photochimique dans l'atmosphère, on n'a pas connaissance d'un mécanisme de dégradation des méthylsiloxanes dans l'eau. Cette persistance appelle aussitôt la comparaison avec les diphényls polychlorés (PCB) qui sont des substances persistantes et toxiques. Toutefois, alors que les PCB sont répartis à l'échelle mondiale et contaminent les produits de la pêche dans des milieux aussi différents que l'océan Antarctique, la mer du Nord et les lacs alpins (Einsenreich et Johnson, 1983), la répartition des PDMS dans l'environnement ne comprend pas le transport par les vapeurs atmosphériques et, de ce fait, la contamination des systèmes aquatiques se limite à l'apport direct. La faible solubilité dans l'eau favorise la formation d'un film superficiel et la sédimentation, ce qui restreint ainsi la pollution de la majeure partie de la colonne d'eau. Comme le PDMS est un meilleur solvant que l'eau pour l'oxygène, les films superficiels formés de ce produit n'entravent pas l'oxygénation de l'eau ou, après sédimentation, ne provoquent pas l'asphyxie des biotes sédimentaires.

En dépit de la production à vaste échelle de produits organosiliciés au cours des quarante dernières années, la pollution du milieu marin et notamment de l'eau de mer, est très éloignée du niveau toxique. Même dans les cours d'eau, les marinas et les estuaires pollués, ou encore à proximité des stations d'épuration des eaux usées, la teneur de l'eau en organosilicones se situe autour de 1 ppb ou au-dessous de la limite de détection (Pelleberg, 1979a; Vonk et al., 1984; Watanabe et al., 1984b). Ces concentrations sont environ de mille fois inférieures à la concentration "dénuée de tout effet" des copolymères de polyéther dans les algues, c'est-à-dire dans l'espèce la plus sensible. Se basant sur un rapport de la société Dow Corning, Vonk et al. (1984) en ont inféré que la concentration dénuée de tout effet s'établit environ à 1 ppm pour Selenastrum capricornotum. A la différence des copolymères de polyéther solubles dans l'eau, le DPMS à la concentration de 2.000 ppm s'est avéré pratiquement dépourvu de toxicité pour la même espèce (Firmin, 1984).

La toxicité des siloxanes pour l'homme est également extrêmement faible, et l'apport de composés organosiliciés due à la consommation de produits de la mer non traités ne peut atteindre la limite supérieure de l'apport quotidien acceptable recommandé par la FAO et l'OMS (1974).

Bien que l'argument invoqué à l'appui d'un retrait des siloxanes et de leurs précurseurs des listes "noire" et "grise" soit très solide, il perd évidemment de sa force si l'on inclue tous les produits sila-substitués ou silylés éventuels sous la rubrique des composés organosiliciés. Il est vrai qu'à l'heure actuelle aucun produit sila-substitué ou silylé n'est un polluant potentiel du milieu marin et que les dérivés siliciés de composés organiques sont habituellement moins stables que leur molécule-mère. Cependant, alors que le comportement des siloxanes est déterminé par les liaisons Si-O-, l'activité biologique des composés sila-substitués ou silylés est dominée par les caractéristiques du composé organique dont ils dérivent.

7. PROPOSITIONS CONCERNANT LE STATUT DES COMPOSES ORGANOSILICIÉS

Les données accumulées sur la toxicité et le comportement dans l'environnement des précurseurs des siloxanes, comme les chlorosilanes, et des organosiliciés oligomériques et polymériques, indiquent que les composés organosiliciés relevant de cette catégorie ne sont pas à la fois toxiques et persistants. Ainsi, au contact de l'eau, les chlorosilanes toxiques sont immédiatement hydrolysés et dilués. Les siloxanes persistants ont un degré élevé d'inertie chimique, et les couches siliconées ne constituent pas une barrière physique s'opposant à la diffusion de l'oxygène. Sur la base de ces considérations, il est proposé que les siloxanes et leurs précurseurs soient supprimés des listes "noire" et "grise".

A l'heure actuelle, les déchets organosiliciés solides sont éliminés dans des remblais sanitaires ou bien ils sont incinérés. En outre, la disposition régissant les plastiques persistants et autres matériaux synthétiques qui sont inclus dans l'annexe I (la liste "noire") au Protocole relatif à la prévention de la mer Méditerranée par les opérations d'immersion effectuées par les navires et aéronefs (PNUE, 1978) assure une protection suffisante contre l'immersion éventuelle de ces produits.

Bien qu'on n'ait aucune garantie contre la production future de composés organiques silylés ou sila-substitués (comme les dérivés siliciés de pesticides), les dispositions restrictives présentement en vigueur sur les pesticides et les composés organiques synthétiques répondent de manière satisfaisante à toute éventualité de ce genre. Par conséquent, il n'y a pas lieu d'inclure une nouvelle rubrique réservée aux produits silylés ou sila-substitués dans l'annexe I ou l'annexe II.

8. MESURES PROPOSÉES POUR ADOPTION PAR LES PARTIES CONTRACTANTES

A la lumière des informations contenues dans le présent document, il est considéré qu'il ne reste aucune raison valable de maintenir les composés organosiliciés en tant que tels dans l'annexe I ou l'annexe II du Protocole relatif aux opérations d'immersion ou du Protocole relatif à la pollution d'origine tellurique respectivement, et les recommandations qui suivent sont soumises à l'examen du Groupe de travail afin d'être transmises aux Parties contractantes par le secrétariat:

(a) Mesures concernant le status des composés organosiliciés au sein du Protocole relatif à la prévention de la pollution de la mer Méditerranée par les opérations d'immersion effectuées par les navires et aéronefs

- compte tenu des récents éléments d'appréciation scientifiques concernant la toxicité et la persistance des composés organosiliciés, et de leur situation en tant que polluants effectifs ou potentiels du milieu marin;
- compte tenu, en outre, de ce que toutes les mesures antipollution qui deviendraient nécessaires à l'avenir peuvent être suffisamment couvertes par les dispositions de l'annexe I, par. 5, et de l'annexe II, par. 1(iv), au susdit Protocole;
- (les Parties contractantes) amendent l'annexe I au Protocole relatif à la prévention de la pollution de la mer Méditerranée par les opérations d'immersion effectuées par les navires et aéronefs en supprimant le paragraphe 2 de la ladite annexe - "Les composés organosiliciés et composés qui peuvent donner naissance à de telles substances dans le milieu marin, à l'exclusion de ceux qui ne sont pas toxiques ou qui se transforment rapidement en substances biologiquement inoffensives, pourvu qu'ils n'altèrent pas le goût des organismes marins comestibles".

(b) Mesures concernant le statut des composés organosiliciés au sein du Protocole relatif à la protection de la mer Méditerranée contre la pollution d'origine tellurique

- compte tenu des récents éléments d'appréciation scientifiques concernant la toxicité, la persistance et la bioaccumulation des composés organosiliciés, et de leur situation en tant que polluants effectifs ou potentiels du milieu marin;
- compte tenu, en outre, de ce que toutes les mesures antipollution qui deviendraient nécessaires à l'avenir sont suffisamment couvertes par l'annexe I, par. 7, et de l'annexe II par. 10 et par. 13, au susdit Protocole;
- (les Parties contractantes) amendent l'annexe II au Protocole relatif à la protection de la mer Méditerranée contre la pollution d'origine tellurique en supprimant le paragraphe 3 de ladite annexe - "Les composés organosiliciés et substances qui peuvent donner naissance à de tels composés dans le milieu marin, à l'exclusion de ceux qui sont biologiquement inoffensifs ou qui se transforment rapidement en substances biologiquement inoffensives".

Tableau 1 - Toxicologie comparée en milieu aquatique du diméthylsilanediol, des siloxanes cycliques, des PDMS, des copolymères de polyéther et des polyméthylphénylsiloxanes (PMPHS) liquides (adapté d'après le GESAMP (1986) et compilé à partir des études d'ensemble de Firmin (1984), Firmin, Frye et Raum (1984) et Vonk et al. (1984)

	CL ₅₀ en ppm pour une exposition de (X) heures)				
	diméthyl- silanediol	méthyl- siloxanes cycliques	PDMS a= 50 cSt b=350 cSt c=30% 50 cSt d=30% 350 cSt	copolymères de polyéther	PMPHS liquides
<u>Selenastrum capricornotum</u> (algues vertes)	> 2.000	> 100 (96)	> 2.000 ?	16,8	> 10.000
<u>Anabaena flos-aquae</u> (algues bleu-vert)	> 2.000	> 100 (96)	> 2.000 c	753	> 10.000
<u>Daphnia magna</u> (puce d'eau)	> 1.000 (72)	> 100 (96)	244 (48) d	311 (48)	500 (24)
<u>Artemia salina</u> (artémie)		> 500 (96)	> 20.000 (24) a	> 500 (96)	> 500 (96)
<u>Pachygrapsus crassipes</u> (crabe des régions côtières)	471 (96)	> 1.000 (96)	> 1.000 (48) a		
<u>Palaemonetes vulgaris</u> (bouquet des marais)	604 (96)				
<u>Panaeus octecus</u> (crevette brune)			> 1.000 (48) d		

Suite

Tableau 1 - Toxicologie comparée en milieu aquatique du diméthylsilanediol, des siloxanes cycliques, des PDMS, des copolymères de polyéther et des polyméthylphénylsiloxanes (PMPHS) liquides (adapté d'après le GESAMP (1986) et compilé à partir des études d'ensemble de Firmin (1984), Firmin, Frye et Raum (1984) et Vonk et al. (1984) (suite)

	CL ₅₀ en ppm pour une exposition de (X) heures)				copolymères de polyéther	PMPHS liquides
	diméthyl-silanediol	méthyl-siloxanes cycliques	PDMS a= 50 cst b=350 cst c=30% 50 cst d=30% 350 cst			
<u>Prothaca spaminea</u> (coque)			> 1.000 (48) d			
<u>Mytilus edulis</u> (moule)			10.000 (96) a			
<u>Salmo gairdneri</u> (truite arc-en-ciel)	> 1.000 (96)	> 1.000 (96)	> 10.000 (96) d		245 (96)	> 1.000 (96)
<u>Lepomis macrochirus</u> (crapet arlequin)	> 1.000 (96)	> 1.000 (96)	> 10.000 (96) d			
<u>Fundulus heteroclitus</u> (choquemort)	> 1.000 (96)	> 1.000 (96)	> 1.000 (48) d			
<u>Brachidanio regio</u> (poisson zèbre)		> 500 (96)			> 500 (96)	> 500 (96)
<u>Pleuronectus platessa</u> (plie)			> 10.000 (96) a			

(Pour les algues, les chiffres correspondent à la CL₅₀ (concentration d'inhibition médiane) - Lim (limite d'inhibition médiane) = concentration qui entraîne une diminution de 50% de la croissance exponentielle)

9. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Ann Arbor Technical Services (1985), Organosilicons in fresh water and salt water sediments. Final report for the Silicones Health Council. Ann Arbor, Michigan.
- Annelin, R.B. (1979), Bioaccumulation of DC 561 transfer fluid in bullheads (oral ingestion). DC Rep. I-0030-5721.
- Annelin, R.B. (1984), Bioconcentration of octamethylcyclotetrasiloxane in fish. DC Rep. I-0030-5721.
- Annelin R.B. and R.R. Buch (1978), Bioconcentration study of dimethylsilanediol in fathead minnows under dynamic conditions. DC Rep. I-0005-0560.
- Aubert M., J. Aubert, H. Augier and C. Guillemaut (1985), Study of the toxicity of some silicon compounds in relation to marine biological chains. Chemosphere, 14:127-138.
- Birtley, R.N.D., J.S. Burton, D.N. Kellett, B.J. Oswald and J.C. Pennington (1973), The effect of free silica on the mucosal protective and anti-flatulent properties of polydimethylsiloxane. J. Pharm. Pharmacol., 25:859-863.
- Bennet, D.R. and W.H. Statt (1973), Primate absorption and elimination balance studies including pulmonary, urinary, biliary and fecal excretion of t-butanol, trimethylsilanol, dimethylsilanediol and hexamethyldisiloxane. Toxicol. Appl. Pharmacol., 25:445.
- Bessamans, J. (1981), Essais de toxicité augüe vis-à-vis Brachydanio Rerio (DC 556, DC 190, DC 345, DC 193). Rep. C.E.R.I.O. Bruxelles.
- Brinker, N., R. Firmin and A. Jenkins (1980), Silicone antifoams in the food industry. DC Rep. (unpublished).
- Bruggeman, W.A., D. Weber-Fung, A. Oppenhuizen, J. Van der Steen, A. Wijbenga and O. Hutzinger (1984), Absorption and retention of polydimethylsiloxanes (silicones) in fish: preliminary experiments. Tox. Environ. Chem., 7:287-296.
- Carson, S., M.S. Weinberg and B.L. Oser (1966), Safety evaluation of Dow Corning 360 fluid and Antifoam A. Proc. Sci. Section of the Toilet Goods Assoc., 45:8-19.
- Child, G.P., H.Jr. Osmond and W.B. Deichman,, (1951), Chronic toxicity of the methylpolysiloxane "Dc Antifoam A" in dogs. Arch. Ind. Hyg. Occup. Med., 3:479-482.
- Chiou, T. (1981), Partition coefficient and water solubility in environmental chemistry. In: J. Saxena and F. Fisher (eds) Hazard Assessment of Chemicals. Current developments, Academic Press, New York, 1:117-153.
- Clark, L.C. and F. Gollan (1966), Survival of mammals breathing organic liquids equilibrated with oxygen at atmospheric pressure. Science, 152:1755-1756.
- CIR (Cosmetic Ingredian Review) Expert Panel (1982), Final rerpot on the safery assessment of dimethicone copolyol. J. Am. Coll. Toxicol., 1:33-54.
- Craig, N.C.D., J.E. Caunter and G.J. Eales (1984), DC 561: an investigation of long-term toxicity to polychaete worm Nereis diversicolor. DC Rep. I-9039-7.
- Cutler, M.G., A.J. Collings, I.S. Kiss and M. Sharratt (1974), A lift span study of polymethylsilaxane in the mouse. Food Cosmet Toxicol., 12:443-450.
- Durocher, A., F. Salunier, D. Dubois, F. Fourrier, C. Chopin and F. Watter (1983), Adult respiratory distress syndrome and silicone injection. Toxicol. Europ. Research, 5:171-174.

- Eales, G.J. and D. Taylor (1983), A study of the movement of polydimethylsiloxane fluid (DC 561) in sediment columns - Phase 2. DC Rep. I-9039-6.
- Editorial (1983), Silicone pneumonitis. Lancet, 2:283.
- Eisenreich, S.J. and T.C. Johnson (1983), PCBs in the Great Lakes. In: F.M. D'itri and M.A. Karmin (eds). PCBs: Human and Environmental Hazards. Butterworth Publ., Boston, pp. 49-75.
- FAO/WHO Expert committee on food additives (1974), Dimethylpolysiloxane. In: Toxicological Evaluation of some Food Colours, Enzymes, Flavour Enhancers, Thickening Agents and Certain Food Additives. WHO Food Additives Series. 6:168-174.
- Firmin, R (1982), Organosilicon compounds and the marine environment. Summary Report for the Barcelona Convention.
- Firmin, R. (1984), Les composés organosiliciés et l'environnement aquatique. Thèse, Sciences Environment, Université Libre Bruxelles.
- Firmin, R., C.L. Frye and A.L.J. Raum (1984), The environmental impact of organosilicon compounds on the aquatic biosphere. In: G. Persoone, E. Jaspers and C. Claus (eds), Ecotoxicological Testing for the Marine Environment, State university of Ghent, 1:591-623.
- Franklin, F.L. (1981), The acute toxicity of three chlorosilanes to shrimp and fish. MAFF Fish Lab., Rep. No. ST38.
- Frye, C.L. (1980), The environmental chemistry of liquid polydimethylsiloxanes: an overview. J. Organomet. Chem. Rev., 9:253-260.
- Garson, L.R. and L.K. Kirchner (1971), Organosilicon entities as prophylactic and therapeutic agents. J. Pharm. Sci., 60:1113-1127.
- GESAMP (1986), Review of potentially harmful substances: Organosilicon compounds (silanes and siloxanes). Rep. No. 29.
- Gettings, R.L. and T.H. Lane (1982), The use of microsystems in determining the environmental fate of polymethylsiloxanes. DC Rep. 1005-10957.
- Hill, R.W., J.E. Caunter and G.J. Eales (1983), Effect of an organosilicon formulation on embryos and larvae of the sheepshead minnow (Cyprinodon variegatus). IXI Brixham Rep. No. BL/B/2392.
- Hobbs, E.J., M.L. Keplinger and J.C. Calandra (1975), Toxicity of polydimethylsiloxanes in certain environmental systems. Environ. Res., 10:397-406.
- Howard, P.H., O.R. Durkin and A. Hanchett (1975), Assessment of liquid siloxanes (silicones). Final Report EPA-560/2-75-004, Washington.
- Irish, D.D. (1963), Halogenated hydrocarbons: I. Aliphatic. In: F.A. Patty (ed.). Industrial Hygiene and Toxicology. 2nd rev. ed., Interscience Publ., New York, 2:1241-1242.
- Kizer, K.W., L.G. Garb and C.H. Hine (1984), Health effects of silicon tetrachloride. Report of an urban accident. J. Occup. Med., 26:33-36.
- LDC (London Dumping Convention) (1972), Convention on the prevention of marine pollution by dumping of wastes and other matter, London.
- LDC (London Dumping Convention) (1986), Convention on the prevention of marine pollution by dumping wastes and other matter, London.
- LDC/SG.9. (London Dumping Convention) (1986), Draft report on the Scientific group on dumping. Agenda item 13. London.
- Lebeau, J.E. and S.J. Gorzinski (1973), Primate absorption and elimination balance studies including pulmonary, urinary, biliary and faecal excretion of octamethylcyclotetrasiloxane and 2,6-cis-diphenylhexamethylcyclotetrasiloxane. Toxicol. Appl. Pharmacol., 25:445-446.
- LeVier, R.R., M.L. Chandler and S.R. Wendel (1977), The pharmacology of silanes and siloxanes. In: G. Bendz and I. Lindquist (eds.). Biochemistry of silicon and related problems. Plenum Press, New York, 473-513.
- Maggi, P. and C. Alzieu (1977), Etude de la toxicité d'huiles PDMS à l'égard d'organismes. Sci et Pêches, 269:1-4.

- Meurice, A. (1981), Essais de toxicité à court terme vis-à-vis de Artemia salina (DC 556, DC 345, DC 193). Rep. C.E.R.I.A., Bruxelles.
- Meurice, A. (1981), Essais de toxicité à long terme (3 mois, DC 556, DC 190, DC 345). Rep. C.E.R.I.A., Bruxelles.
- Oslo Convention (1972), Convention for the prevention of marine pollution by dumping from ships and aircraft. Oslo.
- Oslo Commission (1980), Fifth Annual Report.
- Oslo Commission (1985), Tenth Annual Report.
- Paris Convention (1974), Convention for the prevention of marine pollution from Land-based Sources. Paris.
- Paris Commission (1985), Seventh Annual Report.
- Pellenbarg, R. (1979a), Environmental poly(organosiloxanes)silicones. Environ. Sci. Technol., 13:565-569.
- Pellenbarg, R. (1979b), Silicones as tracers for anthropogenic additions to sediments. Marine Poll. Bull., 10:267-269.
- Rees, T.D., D.L. Ballantyne, I. Jr, Seidman and G.A. Hawthorne (1967), Visceral response to subcutaneous and intraperitoneal injections of silicone to mice. Plastic. Reconstruct. Surg., 34:402-410.
- Rennison, B.D. (1974), Field trials of rodenticide 5-p-chlorophenyl silatrane against wild rats (Rattus norvegicus Berk.) J. Hyg. Camb., 73:45-48.
- Rowe, V.K., H.C. Spencer and S.L. Bass (1948), Toxicological studies on some commercial silicones and hydrolyzable silane intermediates. J. Ind. Hyg. Toxicol., 30:332-352.
- Siddiqui, W.H. and E.J. Hobbs (1982), Subchronic dermal toxicity to tritritfluorofluoropropylmethylcyclotrisiloxane. Drug Chem. Toxicol., 5:415-426.
- Siddiqui, W.H. and E.J. Hobbs, (1984), Teratological evaluation of -glycido-propyltrimethoxysilane in rats. Toxicology, 31:1-8.
- Smyth, H.J. Jr, C.P. Carpenter and C.S. Weil (1949), Range-finding toxicity data, list III. J. Ind. Hyg. Toxicol., 31:60-62.
- Smyth, H.J. Jr, C.P. Carpenter, C.S. Weil and U.C. Pozzani (1954), Range-finding toxicity data, list V. Arch. Ind. Hyg. Occup. Med., 10:61-67.
- UNEP (1978), Mediterranean Action Plan and the Final Act of the Conference of Plenipotentiaries of the Coastal States of the Mediterranean Region for the Protection of the Mediterranean Sea. United Nations, New York.
- UNEP (1980), Conference of Plenipotentiaries of the Coastal States of the Mediterranean Region for the Protection of the Mediterranean Sea against pollution from Land-based Sources, May 1980. Final Act and Protocol. United Nations, New York.
- Vonk, J.W., T.G/ Meerbeek and H.A. Meinema (1984), Evaluation of the impact of organosilicon compounds on the aquatic environment. Final Report to EEC, U/83/208(605), TNO, The Hague.
- Wannagat, U. (1977), Sila-pharmaca. In: G. Benda and I. Lindquist (eds). Biochemistry of silicon and related problems. Plenum Press, New York, 447-472.
- Watanabe, N., Y. Nakamura, E. Watanabe, E. Sato and Y. Ose (1984a), Bioconcentration potential of polymethylsiloxane (PDMS) fluids in fish. Sci. Total. Environ., 38:167-172.
- Watanabe, N., Y. Nakamura, E. Watanabe, E. Sato and Y. Ose (1984b), Distribution of organosiloxanes (silicones) in water, sediments and fish from the Nagara river watershed, Japan. Sci. Total. Environ., 35:91-97.
- Zitko, V. (1974), Uptake of chlorinated paraffins and PCB from suspended solids and food by juvenile Atlantic salmon. Bull. Environ. Contam. Toxicol., 12:406-412.