Programme
des Nations Unies
pour l'environnement

UNEP(OCA)/MED WG.1/7
1er avril 1988

FRANCAIS
Original: Anglais

PLAN D'ACTION POUR LA MEDITERRANEE

Première réunion du Comité
scientifique et technique

Athènes, 23-27 mai 1988

EVALUATION DES COMPOSES ORGANOSTANNIQUES EN TANT QUE POLLUANTS DU MILIEU MARIN ET MESURES PROPOSEES POUR LA MEDITERRANEE

En coopération avec:

FAO OMS AIEA

PNUE

Athènes, 1988

Le présent document n'est pas une traduction officielle du Service des Conférences et du Conseil d'Administration du PNUE.

Le présent document n'a pas été édité officiellement par le Service des Conférences et du Conseil d'Administration du PNUE.

Programme des Nations Unies pour l'environnement

UNEP(OCA)/MED WG.1/7
1er avril 1988

FRANCAIS
Original: Anglais

PLAN D'ACTION POUR LA MEDITERRANEE

Première réunion du Comité scientifique et technique

Athènes, 23-27 mai 1988

EVALUATION DES COMPOSES ORGANOSTANNIQUES EN TANT QUE POLLUANTS DU MILIEU MARIN ET MESURES PROPOSEES POUR LA MEDITERRANEE

En coopération avec:

FAO OMS AIEA

PNUE

Athènes, 1988

TABLE DES MATIERES

		Page
1.	Introduction	1
2.	Composés organostanniques nocifs	2
2.1	Production et divers types d'utilisation	2
2.2	Voies d'entrée dans le milieu marin	5
3.	Sources et apports dans la Méditerranée	9
3.1	Composés organostanniques utilisés commme agents antisalissures	9
4.	Répartition des composés organostanniques dans l'environnement	13
4.1	Modes d'évaluation	13
4.2	Evaluation de la répartition des composés organostanniques pertinents dans l'environnement	13
4.3	Techniques d'analyse	16
4.3.1	Spectrophotométrie, spectrofluorimétrie et électrochimie	17
4.3.2	Spectrophotométrie d'absorption atomique	17
4.3.3	Chromatographie en phase liquide	18
4.3.4	Chromatographie en phase gazeuse	18
4.4	Niveaux des composés organostanniques dans l'environnement	20
4.4.1	Etain inorganique dans les roches et les sols de la croûte terrestre	20
4.4.2	Etain inorganique dissous dans les eaux	20
4.4.3	Etain inorganique et composés organostanniques; niveaux relevés dans les écosystèmes aquatiques	20
4.4.4	Potentiel de bioconcentration des composés organostanniques	24
4.4.5	Coefficients de répartition mesurés pour le TBT	28
4.5	Transformations de l'étain et des composés organostanniques dans l'environnement	28
4.5.1	Etain inorganique	28
4.5.2	Dégradation du TBT et d'autres composés organostanniques dans l'environnement	31
4.6	Conclusions	34

Page

5. Exposition humaine au tributylétain et au triphénylétain et évaluation du risque 35

5.1 Potentiel toxique vis-à-vis des mammifères et de l'homme 35

5.1.1 Considérations d'ordre général 35
5.1.2 Toxicité aiguë des composés triorganostanniques 36
5.1.3 Effets chroniques chez les mammifères 39
5.1.4 Apport quotidien admissible de l'oxyde de tributylétain proposé à titre provisoire pour l'homme 39

5.2 Niveaux du TBT dans les produits comestibles de la mer; charges potentielles et évaluation du risque pour l'homme 39

6. Effets des composés trialkylstanniques sur les biotes marins 40

6.1 Toxicité aiguë 40
6.2 Toxicité chronique et sublétale 46

7. Evaluation du risque pour les biotes marins 49

7.1 Concentrations entraînant des effets 49
7.2 Concentrations dans l'envionnement 49
7.3 Risque pour les biotes marins 51

8. Dispositions nationales et internationales existantes pour la prévention de la pollution marine 51

9. Justification scientifique de l'adoption de mesures antipollution dans la région méditerranéenne 53

10. Conditions requises pour la maîtrise et la réduction des effets de la pollution 54

11. Mesures proposées pour adoption par les Parties contractantes 55

12. Références 57

1. INTRODUCTION

Le Protocole relatif à la protection de la mer Méditerranée contre la pollution d'origine tellurique constitue le troisième protocole à la Convention pour la protection de la mer Méditerranée contre la pollution (Convention de Barcelone); il a été signé en mai 1980 et est entré en vigueur en juin 1983.

Aux termes de ce Protocole, les Parties contractantes prennent toutes mesures appropriées pour prévenir, réduire, combattre et maîtriser la pollution dans la zone de la mer Méditerranée due aux déversements par les fleuves, les établissements côtiers ou les émissaires, ou émanant de toute autre source terrestre située sur leur territoire.

L'article 5 de ce Protocole stipule que:

- les Parties s'engagent à éliminer la pollution d'origine tellurique de la zone du Protocole par les substances énumérées à l'annexe I du présent Protocole;

- A cette fin, elles élaborent et mettent en oeuvre, conjointement ou individuellement selon le cas, les programmes et les mesures nécessaires;

- ces programmes et mesures comprennent notamment des normes communes d'émission et des normes d'usage.

Les composés organostanniques et substances qui peuvent donner naissance à de tels composés dans le milieu marin (à l'exception de ceux qui sont biologiquement inoffensifs ou qui se transforment rapidement en substances biologiquement inoffensives) sont inclus dans l'annexe I au susdit Protocole.

La réunion d'experts pour l'application technique du Protocole relatif à la pollution d'origine tellurique (décembre 1985) a proposé que les mesures à recommander aux Parties contractantes pour chaque groupe de substances devraient se fonder sur un "document d'évaluation" établi par le secrétariat. Selon cette proposition, qui a été adoptée par la Cinquième réunion ordinaire des Parties contractantes à la Convention de Barcelone (septembre 1987), ces documents d'évaluation devaient notamment comporter des chapitres sur les sujets suivants:

- sources, points d'entrée et quantités de polluants industriels, urbains et autres, déversés dans la mer Méditerranée;

- niveaux de pollution;

- effets de la pollution;

- mesures législatives, administratives et techniques actuellement appliquées aux échelons national et international.

Préalablement à l'élaboration de ce document, une réunion spéciale restreinte sur les composés organostanniques a été organisée à Athènes en octobre 1987 (FAO/PNUE/AIEA/OMS, 1987). La réunion est convenue d'une ébauche annotée du document d'évaluation et elle a recommandé des propositions pour des mesures antipollution et pour des travaux de recherche et de surveillance continue plus poussés.

Le présent document, qui a été rédigé par le secrétariat avec le concours de consultants et en étroite coopération avec la FAO, l'OMS et l'AIEA, évalue les renseignements disponibles sur la contamination du milieu marin par les composés organostanniques, les incidences de cette contamination sur le plan écologique et sur celui de la santé humaine, et les mesures proposées en vue de les maîtriser dans la zone méditerranéenne.

2. COMPOSES ORGANOSTANNIQUES NOCIFS

L'utilisation croissante des composés organostanniques à l'échelle mondiale et le potentiel toxique notoire de certains d'entre eux ont suscité, au cours des dernières années, une préoccupation de plus en plus marquée quant à l'écotoxicologie de ces produits chimiques. Cette préoccupation s'est traduite par l'inscription du groupe des composés organostanniques à l'annexe I du Protocole relatif à la protection de la mer Méditerranée contre la pollution d'origine tellurique (PNUE, 1982) et sur la "liste prioritaire" des contaminants de l'environnement établie aux termes du Toxic Substances Control Act (ToSCA) par l'Environmental Protection Agency (EPA) des Etats-Unis (US EPA, 1982). Les composés organostanniques sont des produits chimiques renfermant des liaisons étain-carbone et dont la formule générale s'écrit: R_nSnX_{4-n}, où n = 1-4; R = groupe alkyle ou aryle; X = halogène, OR' etc.

2.1 Production et divers types d'utilisation

A partir du très faible niveau qu'elle enregistrait à la fin des années 1940 (UK DOE' 1986), la production mondiale de composés organostanniques a atteint 5.000 tonnes en 1955, 24.000 tonnes en 1975 et plus de 30.000 tonnes par an à l'heure actuelle (WHO, 1980; Blunden et al., 1984; fig. 1).

A la fin des années 1940, les dérivés diorganostanniques ont été introduits comme inhibiteurs de la dégradation du chlorure de polyvinyle (PVC). Au cours de la décennie 1950, les composés triorganostanniques ont été largement utilisés comme biocides dans l'agriculture et, pendant les années 1960, ils ont commencé à être utilisés comme agents de préservation du bois ainsi que dans les peintures antisalissures (antifouling). Les usages spécifiques des divers composés organostanniques figurent sur le tableau I.

Les usages des composés organostanniques peuvent être classés en deux grandes catégories: non biocides et biocides.

Les usages non biocides représentent environ 70% de l'utilisation mondiale effective des organostanniques (Blunden et al., 1984; Thompson et al., 1985). Le principal usage non biocide (environ 60 à 65% de l'utilisation totale et comportant pour l'essentiel des dérivés diorganostanniques, cf. tableau I) concerne la stabilisation du PVC; sur les 30.000 tonnes utilisées en 1980, on a estimé qu'environ 20.000 l'ont été à cette fin (UK DOE, 1986). Les dérivés diorganostanniques, à des concentrations variant de 0,5 à 2% sur la base du poids polymère, sont efficaces pour empêcher la dégradation du PVC induite par la lumière UV, une exposition prolongée ou le chauffage (Evans, 1974; Blunden et al., 1984). Les composés mercaptides contenant du soufre, comme le dibutylétain bis (isooctyl mercaptoacétate) sont efficaces comme thermo-stabilisants; les composés ne contenant pas de soufre, comme le dilaurate de dibutylétain, sont surtout employés comme protection contre la rayonnement UV (Thompson et al., 1985).

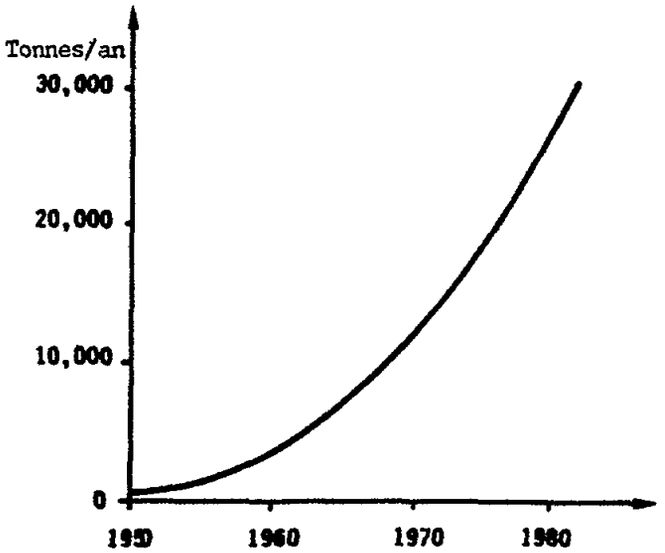

Fig. 1 Utilisation mondiale de composés organostanniques

Tableau I

Usages des composés organostanniques (d'après Blunden et al., 1984).

Usage	Composé
	R_3SnX
Agriculture (fongicides, etc.)	Ph_3SnX (X=OH, OAc)
(acaricides)	(cyclo-C_6H_{11})$_3$SnX
	(X=OH, -N-C=N-C=N) H H
	$((PhMe_2CCH_2)_3Sn)_2O$
Peintures antisallisures (antifouling)	Ph_3SnX (X=OH, OAc, F, Cl..)
	$Ph_3SnO.CO.CH_2CBr_2.CO.OSnPh_3$
	Bu_3SnX (X=F, Cl, OAc)
	$(Bu_3Sn)_2O$
	$Bu_3SnO.CO.CH_2CBr_2.CO.OSnBu_3$
	$Bu_3SnO.CO.(CH_2)_4.CO.OSnBu_3$
	$(-CH_2CMe(CO.OSnBu_3)-)_n$

Tableau I (suite)

Usage	Composé
Fongicides pour la préservation du bois	$(Bu_3Sn)_2O$
	Bu_3Sn(naphthenate)
	$(Bu_3Sn)_3PO_4$
Préservation de la pierre	$(Bu_3Sn)_2O$
Désinfectants	$Bu_3SnO.CO.Ph$
	$(Bu_3Sn)_2O$
Molluscicides	Bu_3SnF
	$(Bu_3Sn)_2O$
R_2SnX_2	
Thermo-stabilisants et photo-stabilisants (PVC)	$R_2Sn(SCH_2.CO.OOct^i)_2$
	(R=Me,Bu,Oct,BuO.CO.CH_2CH_2)
	$(R_2SnO.CO.CH{:}CH.CO.O)_n$
	(R=Bu,Oct)
	$R_2Sn(O.CO.CH{:}CH.CO.OR')_2$
	(R=Bu; R'=Oct)
	$Bu_2Sn(O.CO.C_{11}H_{23})_2$
	$Bu_2Sn(SC_{12}H_{25})_2$
Catalyseurs (silicones, mousses de polyuréthane, réactions de transestérification)	$Bu_2Sn(O.CO.R')_2$
	(R'=Me, Oct, $C_{11}H_{23}$)
	$(Bu_2SnO)_n$
Antihelminthiques (pour la volaille)	$Bu_2SN(O.CO.C_{11}H_{23})_2$
$RSnX_3$	
Thermo-stabilisants (PVC)	$RSn(SCH_2.CO.OOct^i)_3$
	(R=Me,Bu,Oct,BuO.CO.C_2H_4)
	$(BuSnS_{1.5})_4$
Catalyseurs (réactions de transestérification)	$(BuSn(O)OH)_n$
	$BuSn(OH)_2Cl$

Un autre usage non biocide important des organostanniques est celui de catalyseurs; les dérivés du dibutylétain (par exemple, dilaurate de dibutylétain, diacétate de dibutylétain) sont employés à cette fin dans la fabrication des mousses de polyuréthane (Evans, 1974).

Il existe également des usages beaucoup moins importants, essentiellement liés aux activités industrielles, et notamment la thermo-stabilisation de matières autres que le PVC (huiles de transformateur et huiles lubrifiantes, peintures aux caoutchoucs, acétate de cellulose, polyéthylène et polypropylène) par les composés diorganostanniques (Thompson et al., 1985), ainsi que l'imperméabilisation du papier et des textiles (Luijten, 1972; UK DOE, 1986).

On estime que les applications biocides représentent environ 30% de l'utilisation totale actuelle. Dans l'agriculture, certains composés organostanniques (dérivés triphényl- et tricyclohexyl-; Worthing et Walker, 1983) sont utilisés comme fongicides et ascaricides. L'oxyde de bis(tributylétain) sert d'agent de préservation du bois (Blunden et Chapman, 1982). Un usage mineur, bien qu'il enregistre en essor rapide depuis quelques années, est lié à l'action antisalissures dans l'eau; des microorganismes, des organismes végétaux et animaux peuvent se fixer sur les surfaces immergées des embarcations, navires, bassins de radoub, ainsi que sur la paroi interne des canalisations de refroidissement par eau des centrales et des usines côtières. Ces salissures marines posent un problème important dans les transports maritimes ainsi que dans la navigation de plaisance car elles renforcent la friction le long des carènes, réduisant ainsi la vitesse et augmentant la consommation de carburant. De plus, les salissures se produisant sous la surface accélèrent la corrosion et rendent l'entretien plus onéreux, elles obstruent les canalisations d'eau de mer et les valves à bord des navires, et elles altèrent les signaux émis par les appareils de navigation acoustiques et électroniques. Comme l'a relevé Simmonds (1986), en 1952 environ deux mille espèces d'organismes salissants ont été identifiées et la liste s'est vraisemblablement beaucoup étoffée depuis. De nombreux procédés antisalissures ont été utilisés dans le passé pour lutter contre ces organismes, depuis les revêtements de cuivre et de plomb jusqu'à l'introduction de peintures antisalissures contenant du cuivre, du plomb, de l'arsenic et du mercure (UK DOE, 1986). En raison du potentiel toxique elevé de l'arsenic, du mercure et du plomb vis-à-vis de l'homme ainsi que de certains problèmes de corrosion occasionnés par l'emploi du cuivre (comme l'oxyde cuivreux), des peintures antisalissures à base de composés organostanniques ont été introduites sur le marché voici quelque vingt ans. Ces peintures ont pour matières actives l'oxyde de bis(tributylétain), le fluorure de tributylétain et d'autres sels du tribultylétain et du triphénylétain (Evans et Smith, 1975).

Une représentation schématique de l'importance respective des usages biocides et non biocides des composés organostanniques est donnée sur la figure 2.

2.2 Voies d'entrée dans le milieu marin

Théoriquement, des contaminants peuvent atteindre le milieu marin aussi bien directement par l'atmosphère ou l'eau, par suite des pertes survenant au cours de la production et du traitement, de l'emploi et de l'élimination, qu'indirectement par suite de transformations biotiques et abiotiques.

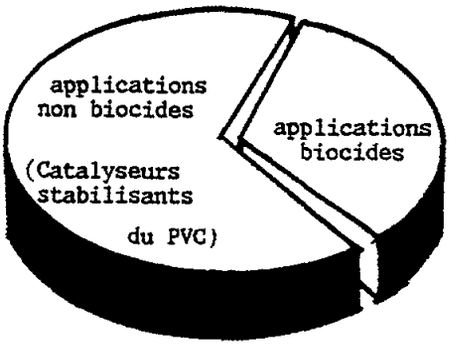

Fig. 2 Usages des composés organostanniques (1980)

A l'heure actuelle, la bibliographie internationale n'offre guère de données sur les quantités de composés organostanniques libérées dans l'environnement par les opérations de production et de traitement. S'agissant du milieu marin et en tenant compte de la toxicité élevée de certains composés organostanniques vis-à-vis des organismes aquatiques, l'absence d'informations sur des cas majeurs de pollution due à ces sources (hormis les déversemens accidentels) indique qu'ils pourraient ne pas être importants. Toutefois, l'identification des principales usines de production dans le bassin méditerranéen et une évaluation des fuites de ces composés dans le milieu environnant pourrait à l'avenir faire l'objet de recherches et d'investigations.

Usages non biocides

Comme le principal usage des composés organostanniques tient à leur pouvoir stabilisant dans le PVC rigide, on doit envisager les risques de contamination qu'il comporte pour l'environnement. Les composés organostanniques utilisés à cette fin sont essentiellement des dérivés diorganostanniques (avec une composante monoorganostannique minime) (Blunden et al., 1984; tableau I). Le PVC stabilisé est actuellement employé pour les canalisations d'eau potable et pour le conditionnement des boissons et des aliments. Il importe donc d'avoir un très faible taux de libération de ces diorganostanniques dans l'eau si l'on veut éviter une contamination des aliments et boissons destinés à la consommation (Blunden et al. 1984).

On possède peu de données sur le devenir dans l'environnement des composés organostanniques émanant du PVC stabilisé ainsi que d'autres produits obtenus au moyen d'une catalyse par des dérivés organostanniques (tels que les mousses de polyuréthane et les élastomères de silicones). Il est admis que l'incinération des déchets renfermant ces produits transforme les organostanniques en étain inorganique (Bock, 1981), mais l'élimination par remblayages sanitaires pourrait aboutir à des composés organostanniques provenant des plastiques présents dans le lixiviat. Cependant, il est probable que la lixiviation des composés dibutylstanniques à partir du PVC et d'autres produits est minime en raison d'un faible taux de libération à partir des matrices plastiques et d'une affinité relativement élevée pour le sol.

La principale propriété physico-chimique régulant ces phénomènes est la solubilité dans l'eau. S'agissant des composés diorganostanniques (hormis les dérivés diméthylstanniques comme Me_2SnCl_2) la solubilité dans l'eau est de l'ordre de 10 mg l^{-1} ou moins, et elle décroît en fonction de la longueur des chaînes alkyles (tableau II).

Si l'on tient compte de ce que les emplacements de la majeure partie de leurs utilisations ainsi que les sites de leur élimination se trouvent à l'intérieur des terres et sont relativement éloignés du milieu marin, il faut donc à ces produits un certain temps pour atteindre la mer. Vu ce qu'on sait actuellement des taux de dégradation des composés organostanniques, les charges effectives de ces contaminants atteignant la Méditerranée à partir des sources terrestres en raison de la lixiviation, du ruissellement et du transfert par l'eau devraient s'avérer négligeables. On peut tirer des conclusions analogues pour la voie sol-atmosphère en raison de la faible volatilité et de l'instabilité à la lumière ultra-violette de ces produits chimiques.

Tableau II

Solubilité de quelques composés organostanniques en milieu aqueux (d'après Blunden et al., 1984).

Composé	Solubilité dans l'eau distillée (en mg l^{-1})
Me_2SnCl_2	20.000
Bu_2SnCl_2	4-50
$Bu_2Sn(OAc)$	6
$Bu_2Sn(O.C.Oct^i)_2$	6
Oct_2SnCl_2	<1

En conclusion, la charge de composés diorganostanniques susceptibles d'atteindre le milieu marin, et notamment celui de la Méditerranée, par suite des applications non biocides, aussi bien par voie du transfert aquatique que par celle du transfert atmosphérique semble, à l'heure actuelle, être d'une importance secondaire.

Usages biocides

Les usages biocides représentent environ 30% de la production totale des composés organostanniques. Ils se répartissent de manière approximativement égale en usages agricoles, en agents de préservation du bois et en traitements aux peintures antisalissures.

Les composés en question sont principalement des triorganostanniques; environ 3.000 à 4.000 tonnes/an sont utilisées dans chacune des catégories d'usage précitées.

Les usages agricoles se caractérisent par une application dispersive au sol, et par la lixiviation dans l'eau ils pourraient engendrer de nombreuses sources secondaires de pollution (non ponctuelles). Du fait de l'absence de données précises sur l'usage effectif et la présence de ces pesticides (qui sont surtout des dérivés du tricyclohexylétain et du triphénylétain) les prévisions de leur répartition dans l'environnement doivent être opérées en recourant à un modèle.

La répartition prévue dans l'environnement de l'hydroxyde de triphénylétain (Ph_3SnOH, un fongicide à diffusion non systémique) appliqué à raison de 250-450 g/ha (Worthing et Walker, 1983), en recourant à l'"unité monde de Mackay" (Mackay 1979; Mackay et Paterson, 1981) est indiquée sur le tableau III.

Tableau III

La répartition dans l'environnement à l'équilibre (20 °C) de l'hydroxyde de triphénylétain, calculée à l'aide d'un modèle de fugacité (Mackay, 1979). Données d'entrée: poids moléculaire 367; point de fusion: 118 °C; solubilité dans l'eau: 1 mg l^{-1}; tension de vapeur: 47 uPA (Worthing et Walker, 1983).

Compartiment	Volume accessible (m^3)	Répartition en %
Air	$6X10^9$	0,026
Eau	$7X10^6$	4,285
Sol	$4,5X10^4$	49,147
Biomasse aquatique	7	0,015
Matières solides en suspension	35	0,077
Sédiments	$2,1X10^4$	46,447

Cette "unité monde" représente environ 1/500.000.000 de la biosphère, mais si l'on admet qu'aucune dégradation ne se produit, le produit chimique devrait se partager de cette manière sur une échelle mondiale à l'équilibre. Bien qu'il s'agisse là d'un modèle très grossier, les calculs indiquent que l'hydroxyde de triphénylétain possède une affinité élevée pour les sols et les sédiments, faible pour l'eau et très faible pour l'air. A partir de ces prévisions, il semble plausible de conclure que seul un très faible pourcentage de ce pesticide doit atteindre la mer quand il est utilisé dans des zones de l'intérieur. On peut tirer des conclusions analogues pour d'autres pesticides triorganostanniques qui se caractérisent tous par des affinités élevées comparables pour le sol.

On peut procéder à une évaluation du potentiel de pollution des composés triorganostanniques en Méditerranée en admettant qu'ils sont à l'équilibre dans la biosphère totale, de sorte que 5% de la charge totale se trouve dans l'eau. Dans un scénario du "pire cas possible", si la production mondiale annuelle pour les applications dans l'agriculture et la préservation du bois (approximativement 7.000 tonnes) était utilisée dans la zone méditerranéenne et si 5% de cette production était transféré à la mer Méditerranée (dont le volume occupe 3,5 millions de km^3), cet apport aboutirait alors à une concentration moyenne de 0,1 ng l^{-1} dans l'eau.

Cette valeur est inférieure d'au moins un ordre de grandeur au "niveau dénué de tout effet observé" (niveau NOEL ou "no-observed-effect level") pour les composés triorganostanniques (voir section 6.2) et, comme elle ne prend pas en compte les taux de dégradation, elle représente une surestimation de plusieurs ordres de grandeur par rapport au niveau qui pourrait résulter de ces sources. Bien que les estuaires doivent contenir des concentrations plus élevées, il est peu probable que celles-ci atteignent le niveau NOEL.

Par contre, l'apport dans les milieux marins de composés organostanniques provenant de l'emploi des traitements antisalissures (3-4.000 tonnes par an dans l'ensemble du monde à l'heure actuelle) diffère de celui des autres composés biocides en ce que leur utilisation a lieu dans le milieu aquatique lui-même. Ainsi, la charge due à cette source doit être plus importante que celle due à toutes les autres sources car, bien que les risques d'effets à vaste échelle (par exemple sur l'ensemble de la méditerranée) soient extrêmement faibles, il n'est guère douteux que des problèmes graves de contamination peuvent se poser à l'échelon local.

En conclusion, une analyse des propriétés et des utilisations des composés organostanniques indique que ceux qui sont employés dans les traitements antisalissures représentent le problème prioritaire dans le milieu marin.

3. SOURCES ET APPORTS DANS LA MEDITERRANEE

A l'heure actuelle, on ne dispose pas de renseignements sur la charge théorique ou effective de composés organostanniques déversée en Méditerranée. Toutefois, comme on l'a indiqué plus haut, il semble probable que le plus fort potentiel de pollution provient de l'utilisation biocide des composés organostanniques dans les produits antisalissures et qu'il se situe autour des zones où ces produits sont couramment employés.

Cependant, le méthylétain obtenu par méthylation de l'étain inorganique devrait être considéré comme une source possible de ces produits chimiques dans l'écosystème marin sous l'effet de mécanismes tant biologiques qu'abiotiques (Thompson et al., 1985). Ces dérivés méthylés (qui sont beaucoup moins toxiques vis-à-vis des organismes aquatiques) sont souvent décelés dans des zones contaminées par les composés plus toxiques du triéthylétain et du triphénylétain et leur présence résulte très vraisemblablement de la dégradation de ces derniers.

3.1 Composés organostanniques utilisés comme agents antisalissures

Les agents antisalissures servent principalement au revêtement interne des canalisations de refroidissement par eau des centrales électriques et d'autres secteurs d'activités industrielles tels que les usines chimiques et métallurgiques ainsi que dans la composition des peintures utilisées pour les embarcations, navires et ouvrages maritimes. L'application de revêtements au TBT sur les ouvrages employés dans les cultures marines peut représenter un apport minime dans le milieu marin.

S'agissant des composés organostanniques utilisés comme agents antisalissures pour la protection des systèmes de refroidissement (dérivés du tribultylétain principalement), il convient de recueillir davantage d'informations sur le nombre, l'emplacement et les programmes de traitement des usines qui utilisent ces produits chimiques. La charge potentielle due à

cet usage pour le milieu marin pourrait ne pas être négligeable. Par exemple, une valeur de 7 à 10 ug l^{-1} (en tant qu'ingrédient actif, comme l'oxyde de bis(tributylétain)) représente la concentration efficace pour protéger les canalisations contre les organismes salissants; le débit de l'eau dans ces canalisations peut varier de 10.000 à 200.000 m^3 h^{-1}.

Il s'ensuit donc que, à partir de ces canalisations dont la paroi interne a été traitée, entre 1,7 et 48 kg j^{-1} de composés tributylstanniques pourraient être déversés dans la mer. Une telle charge pourrait être relativement importante puisque 15 kg j^{-1} représentent l'apport en tributylétain de 100 navires d'une taille appréciable (c'est-à-dire d'une longueur de 100 mètres) avec une surface peinte de 1500 m^2 si l'on admet un taux constant de libération équivalant à 10 ug cm^{-2} j.

Comme on l'a vu plus haut, les peintures antisalissures à base d'organostanniques remplacent les anciennes formulations chimiques, telles que celles qui contiennent seulement de l'oxyde cuivreux, car elles ne favorisent pas la corrosion. De plus, les organostanniques peuvent être dégradés en étain inorganique (Sn IV) que l'on n'estime pas doté d'effets toxicologiques marqués.

Les principaux composés triorganostanniques utilisés sont l'oxyde de bis(tributylétain), le fluorure de tribultylétain et, dans une moindre mesure, les sels de triphénylétain. Ces composés peuvent être incorporés dans un liant à base de polymères dans les peintures dites "de libre association" ou ils peuvent être directement liés à un polymère (peintures dites "auto-polissantes" ou "ablatives"). Le premier type de peintures se caractérise par une demi-vie plus courte (1 à 2 ans), la lixiviation des ingrédients actifs se produisant selon une décroissance exponentielle (fig. 3). Dans le deuxième type de peintures, on a affaire à un taux de lixiviation plus régulier (fig. 3) car les ingrédients actifs sont libérés quand la liaison organoétain-ester est hydrolysée par l'eau de mer. La couche d'ester appauvrie que se compose de groupes carboxylate libre hydrophiles possède peu de force cohésive et elle est érodée par le mouvement de l'eau, exposant ainsi une nouvelle couche de polymère contenant de l'organoétain (Stebbing, 1985).

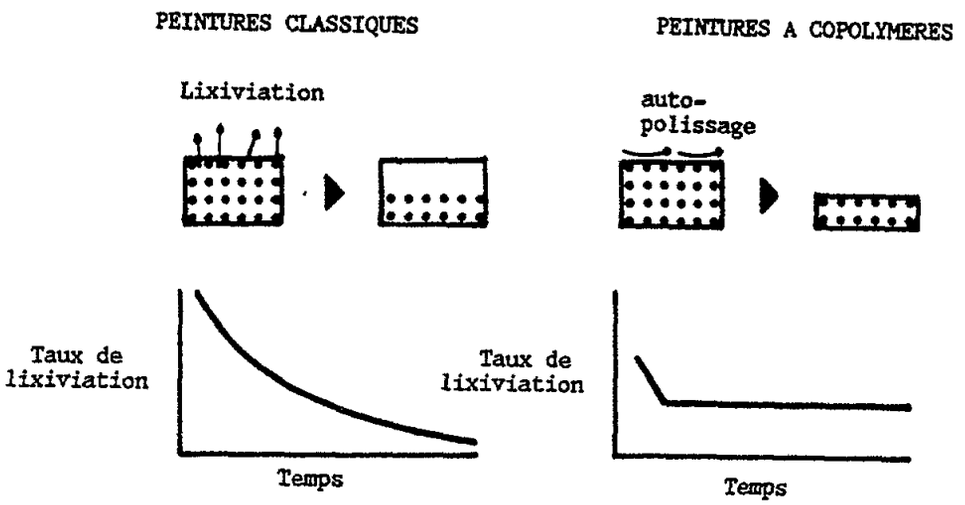

Fig. 3 Représentation schématique du taux de libération de l'organostannique dans les peintures de libre association et dans les peintures à copolymères (d'après Stebbing, 1985)

Le taux de lixiviation représente le taux d'apport de ces contaminants dans le milieu marin. Par conséquent, les résultats des épreuves de détermination quantitative du taux de lixiviation qui ont été réalisées par le ministère britannique de l'Agriculture, des Pêches et de l'Alimentaton (MAFF) ainsi que par l'Association des fabriquants de peintures de Grande-Bretagne (UK DOE, 1986; fig. 4) offrent un intérêt considérable dans ce contexte.

Il convient de noter que les peintures de libre association doivent comporter un taux de lixiviation de 1 à 5 ug cm^{-2} j pour assurer une protection encore efficace après un long délai d'immersion. Du fait que le taux de lixiviation suit une courbe de décroissance exponentielle, les taux initiaux sont généralement beaucoup plus élevés, se situant à 15-50 ug cm^{-2} j (fig. 4). Selon l'Association des fabricants de peintures, la libération de tributylétain à partir des peintures à copolymères est inférieure au quart de celle due aux peintures de libre association sur une saison (fig. 4 A; UK DOE, 1986). Comme il ressort de la figure 4, différents résultats ont été obtenus par le ministère britannique de l'Agriculture en recourant à divers protocoles d'expérience; l'émission totale de composés organostanniques à partir des peintures à copolymères semble être plus faible que l'apport dû aux peintures de libre association en hiver mais être très voisine en été.

L'usage actuel de ces peintures pour les embarcations et pour les gros navires aboutit à une charge, de TBT avant tout et de TPT dans une moindre mesure, généralement diffuse que l'on peut tenir pour vraisemblablement négligeable si l'on envisage la Méditerranée dans son ensemble. Par contre, les enseignements tirés d'autres régions d'Europe et de l'Amérique du Nord indiquent que l'on peut s'attendre à des niveaux élevés de contamination en des sites particuliers tels que les marinas, les mouillages et les ports où une importante surface traitée aux organostanniques est immergée dans des eaux peu profondes et aux échanges d'eau réduits. De plus, des apports localisés peuvent se produire en diverses occasions: quand des récipients de peinture et leur contenu sont jetés dans l'eau, quand des carènes sont repeintes après décapage ou que, sur les bassins de radoub, l'ancienne couche de peinture est ôtée sous une forme particulaire et éliminée dans la mer par rinçage ou ruissellement.

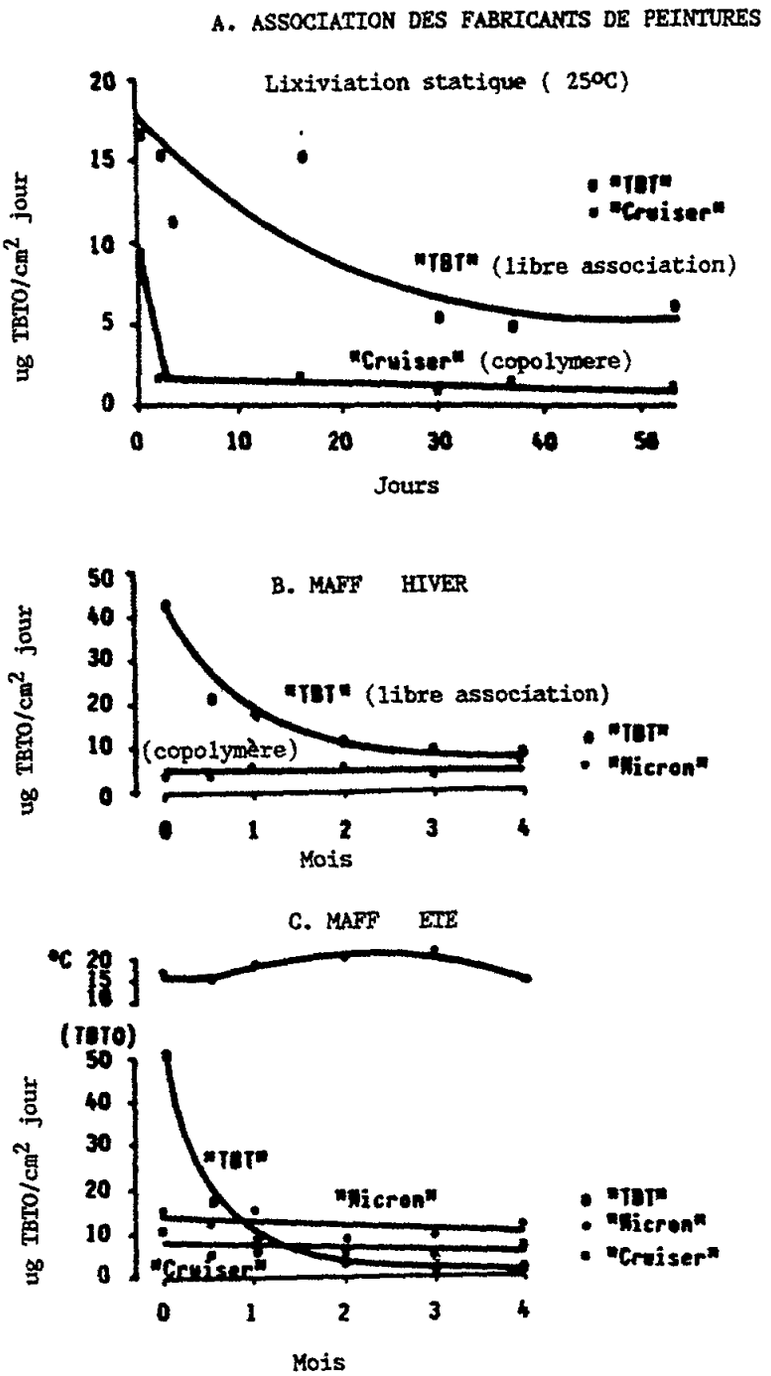

Fig. 4 Résultats des épreuves de détermination du taux de lixiviation (d'après UK DOE, 1986)

4. REPARTITION DES COMPOSES ORGANOSTANNIQUES DANS L'ENVIRONNEMENT

La répartition, les voies de cheminement et le devenir des contaminants dans l'environnement sont régis par des facteurs tant environnementaux qu'intrinsèques. Alors que les facteurs environnementaux (température, pH, turbulence, advection, etc.) varient dans une gamme relativement large en fonction de l'emplacement et du temps, les facteurs intrinsèques sont rigoureusement liés aux propriétés physico-chimiques et aux propriétés de partage du polluant concerné. La figure 5 illustre schématiquement les processus de transfert et de transformation des produits chimiques dans les divers compartiments de l'environnement.

4.1 Modes d'évaluation

Pour apprécier les grandes tendances des produits chimiques quant à leur transfert et leur répartition, on peut se baser sur leurs propriétés physico-chimiques telles que la solubilité dans l'eau (S) et la tension de vapeur (t.v.). Si l'on enregistre une valeur élevée de S, le produit chimique présentera une très forte affinité pour la phase aqueuse, alors qu'une valeur faible indique une tendance à migrer hors de l'eau. La solubilité dans l'eau est aussi en rapport avec la fixation par les biotes et avec l'adsorption-désorption sur des substrats solides dans l'eau.

La bioaffinité d'une substance chimique peut s'exprimer par son facteur de bioconcentration FBC, lequel peut être défini comme le rapport entre la concentration d'un produit chimique au sein d'un organisme test et la concentration de ce même produit dans le compartiment de l'environnement où se trouve l'organisme, à l'équilibre; par exemple, dans les systèmes aquatiques, c'est le rapport entre la concentration dans un poisson ou un mollusque et la concentration dans l'eau environnante.

4.2 Evaluation de la répartition des composés organostanniques pertinents dans l'environnement

Les principaux dérivés du triphénylétain (TPT) utilisés comme biocides sont le chlorure Ph_3SnCl, l'acétate $Ph_3SnOCOCH_3$, et l'hydroxyde Ph_3SnOH, qui ne sont guère employés comme agents antisalissures. Les principaux agents antisalissures sont des dérivés du tributylétain: le chlorure (Bu_3SnCl ou TBTCl), et l'oxyde de bis (tri-n-butylétain) $(Bu_3Sn)_2O$ ou TBTO).

Dans la bibliographie, les auteurs ne s'accordent guère sur les produits de la spéciation du tributylétain dans l'eau de mer: Eng et ses collaborateurs (1986) ont constaté que les deux composés tributylstanniques précités étaient l'un et l'autre convertis dans l'eau de mer artificielle en l'analogue hydroxyde (TBTOH). De leur côté, Laughlin et al., (1986a) ont constaté que le TBTO dissous dans l'eau de mer aboutissait à un mélange à l'équilibre des produits de la spéciation, à savoir de TBTCl, TBTOH, du complexe hydroxy-($TBTOH_2$) et d'une espèce chimique carbonate de tributylétain; la composition des espèces chimiques à l'équilibre dépendait de la concentration de l'ion Cl, du CO_2 dissous et du pH. A un pH d'environ 8 qui est caractéristique de l'eau de mer, on décelait trois produits butylstanniques: TBTCl, TBTOH et l'espèce carbonate, où TBTCl représentait 60% des analogues tributylstanniques.

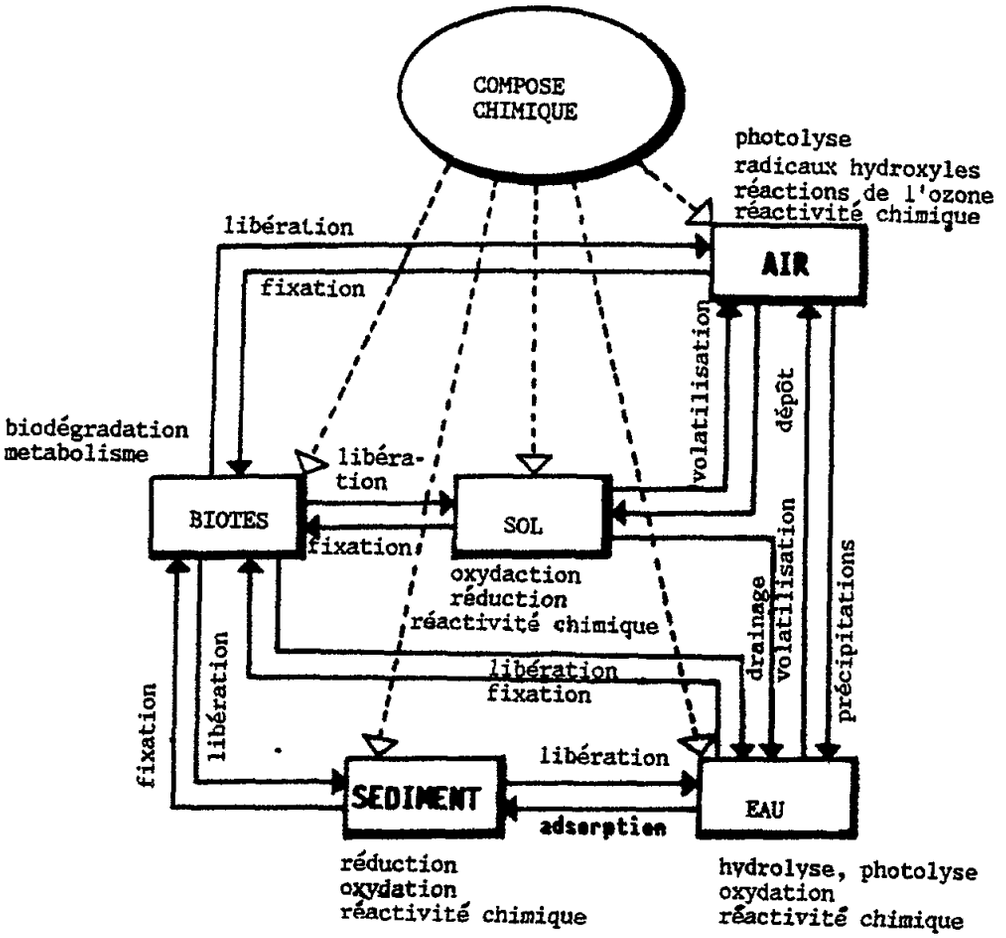

Fig. 5 Processus de transfert et de transormation des composés chimiques dans les compartiments de l'environnement (d'après Calamari et Bacci, 1987)

Comme dans le cas de nombreux autres produits chimiques, les données sur les principales propriétés physico-chimiques sont incomplètes et parfois contradictoires; les solubilités dans l'eau peuvent varier d'un ordre de grandeur et on possède peu de données sur les tensions de vapeur. Toutefois, à partir des valeurs de la solubilité dans l'eau et de la tension de vapeur des analogues TPT et TBT, ceux-ci semblent généralement être des produits chimiques assez lipophiles de faible volatilité.

La solubilité des composés TBT dans l'eau de mer est de l'ordre de 10 mg l^{-1}, alors que celle des dérivés TPT est plus faible, soit 1 mg l^{-1} ou moins (tableau IV). Cependant, alors que les analogues TPT sont solides, avec un point de fusion de l'ordre de 100 ^{o}C (tableau IV), les analogues TBT sont liquides. Néanmoins, les deux groupes ont des valeurs similaires du coefficient de partage octanol-eau (K_{oe}); Yalkowsky et al. (1983) ont constaté que l'énergie d'interaction des cristaux de solides exerce un effet important sur la solubilité mais qu'elle n'a aucun effet sur le partage.

Les coefficients de partage octanol-eau pour le TPTCl et le TBTO sont fournis sur le tableau V. Ces valeurs de K_{oe} pour ces deux produits sont plus voisines que leurs solubilités dans l'eau (tableau IV), soit un facteur de 2 comparé avec un ordre de grandeur.

Tableau IV

Solubilités dans l'eau et l'eau de mer, et tensions de vapeur des principaux composés TPT et TBT.

Composé	Solubilité (mg l^{-1}) eau	eau de mer	Point de fusion (°C)	Tension de vapeur (mmHg)
TPTCl	40 (20°C)*	<1 (ca. 20°C)*	105-107*	$5x10^{-4}$ (150-200°C)*
	78 (30°C)*			0,5 (185°C)*
TPTOH	8 (20°C)*	<1 (ca. 20°C)*	118-120*	$4x10^{-7}$ (20°C)+
TPTOAc	<3,3-28 (20°C)*	<1 (20°C)*	120-124.5*	1,3 10^{-6} (30°C)i
TBTCl	17**	5,4-50**	liquide	pas de données
TBTO	18-19,5**	1,4-10**	liquide	$6,4X10^{-7}$ (20°C)**
				~ $5X10^{-6}$ ii
				$1,2X10^{-4}$ (20°C)**

* Bock, 1981; + Worthing et Walker, 1983; i WHO, 1976; ** Blunden et al., 1984; ii Schweinfurth et Günzel, 1987.

Tableau V

Coefficients de partage octanol-eau (K_{oe}) pour deux composés organostanniques.

Composé	Log K_{oe}	Référence
TPTCl	4,1	Wulf et Byington (1975)
TBTO	3,74-3,85	Laughlin et al. (1986a)

On a montré que le K_{oe} était en rapport avec la salinité, soit une valeur minimale de 5500 à 25°/oo qui croît ensuite à des salinités plus faibles ou plus fortes, jusqu'à un maximum de 7000 dans l'eau désionisée (fig. 6).

Selon Laughlin et al. (1986a), l'effet de la salinité sur le K_{oe} est négligeable dans la gamme de salinités 15-32°/oo (fig. 6).

On peut prévoir que pour un sédiment marin contenant 4% de carbone organique et ayant une densité de 1,5 g cm^{-3}, le coefficient de partage sédiment/eau pour TBTO et TPTCl sera de l'ordre de 10^2, et que la valeur du FBC sera comprise entre 300 et 600. Des valeurs du FBC plus élevées pour les sédiments ont été obtenues à partir d'expériences de laboratoire (Laughlin et al., 1986b).

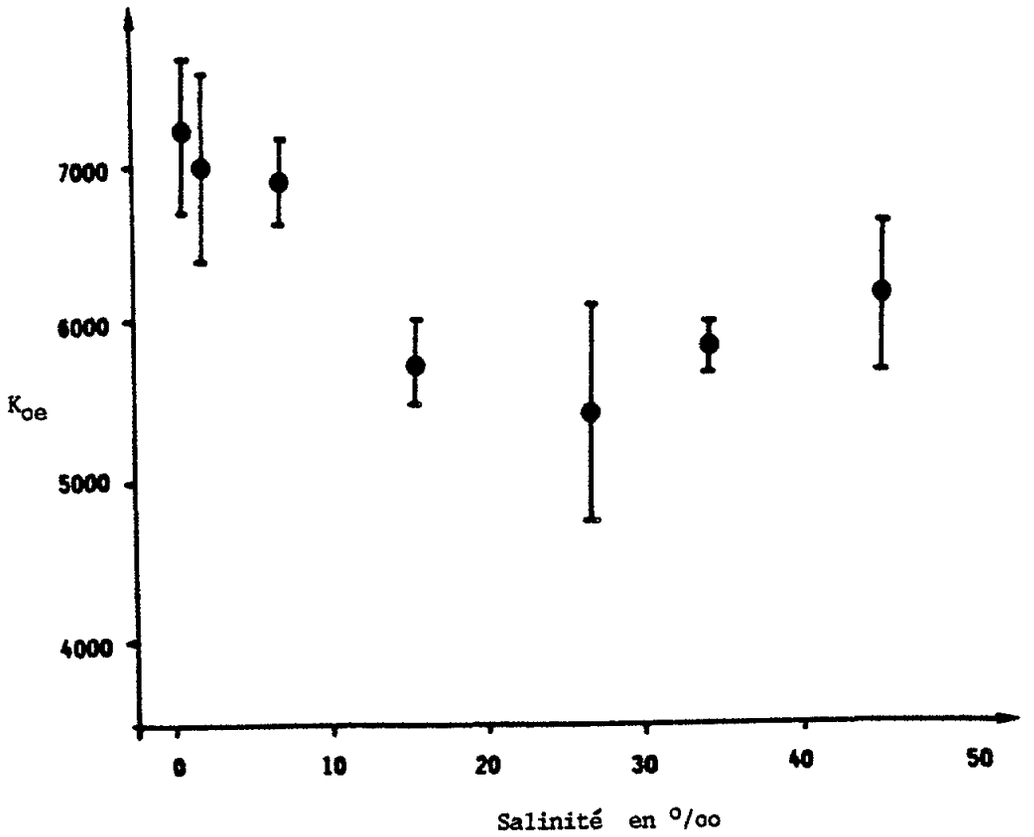

Fig. 6 Tendance du coefficient de partage octanol-eau, K_{oe}, de TBTO en fonction de la salinité (d'après Laughlin et al., 1986a)

En conclusion de ce paragraphe, il s'avère que les dérivés TBT et TPT sont des produits chimiques qui, dans les écosystèmes marins, ont tendance à s'accumuler dans les sédiments. Il doit dépendre du taux de dégradation de ces produits dans l'eau et le sédiment si ce phénomène survient en pratique (section 4.5.2).

4.3 Techniques d'analyse

Plusieurs procédés d'analyse ont été utilisés pour la détermination quantitative des composés organostanniques dans les matrices environnementales. Ils comprennent: la spectrophotométrie et la spectrofluorimétrie, les techniques électrochimiques, la spectrophotométrie d'absorption atomique, la chromatographie en phase gazeuse, la chromatographie en phase liquide. D'autres techniques telles que la spectrométrie infrarouge, la résonance magnétique nucléaire et la spectrométrie de Mossbauer peuvent être utilisées pour caractériser les composés organostanniques et pour étudier leurs structures moléculaires, mais les chimistes de l'environnement les ont peu privilégiées en raison de leur faible sensibilité.

4.3.1 Spectrophotométrie, spectrofluorimétrie et électrochimie

Comme en ont fait état récemment Thompson et al. (1985), la première méthode employée pour l'analyse spectrophotométrique des composés organostanniques a été celle d'Aldridge et Cremer (1957) pour la détermination colorimétrique des composés diéthylstanniques et triéthylstanniques. Cette méthode repose sur la réaction des chlorures de diéthylétain et de triéthylétain avec la dithizone qui donne des complexes colorés; elle permet d'opérer la distinction entre l'espèce chimique du dialkylétain et celle du trialkylétain sans avoir à déterminer l'identité des groupes alkyles. D'autres réactifs colorimétriques, comme la diphénylcarbazone, le dithiol, la phénylfluorone et le pyrocatéchol violet ont été utilisés (Sherman et Carlson, 1980; Omar et Bowen, 1982). Les limitations de ces méthodes tiennent au fait que tous ces réactifs forment des complexes aussi bien avec l'étain inorganique qu'avec de nombreux autres métaux. Par conséquent, pour la détermination des organostanniques, l'échantillon doit être minéralisé afin d'obtenir de l'étain inorganique, ce qui nécessite un pré-traitement efficace afin de séparer les différents composés organostanniques.

Les techniques fluorimétriques sont généralement plus sensibles. Vernon (1974) a utilisé la 3-hydroxyflavone dans la détermination des composés du triphénylétain dans les pommes de terre; Blunden et Chapman (1978) ont utilisé une technique analogue pour l'analyse d'échantillons d'eau. On peut facilement déterminer des concentrations de composés de triphénylétain aussi faibles que 0,004 mg l^{-1}.

Les techniques électrochimiques comme la polarographie, la voltampérométrie de redissolution anodique (ASV) et les titrages potentiométriques ont servi à analyser les composés organostanniques dans les milieux aqueux et non aqueux. La technique ASV est généralement plus sensible que les autres méthodes électrochimiques, avec des limites de détection d'environ 10 nmol l^{-1}.

Dans les échantillons d'eau naturelle, les niveaux prévus de composés organostanniques sont de l'ordre de quelques picomols par litre, si bien que les méthodes électrochimiques ne peuvent être considérées comme appropriées à l'analyse environnementale.

4.3.2 Spectrophotométrie d'absorption atomique

Les techniques de spectrophotométrie d'absorption atomique (AAS) sont, en général, suffisamment sensibles pour répondre aux fins de l'analyse environnementale (niveau partie par 10^{12}), notamment quand l'atomiseur classique à flamme air-acétylène est remplacé par un atomiseur électrothermique (par exemple, four à graphite, Short, 1987; four tubulaire à quartz, Hodge et al., 1979), ou qu'il est équipé d'un système à génération d'hydrure volatil (Hodge et al., 1979). Cependant, cette technique ne permet théoriquement pas d'opérer la distinction entre les divers composés organostanniques mais de doser seulement l'étain inorganique après minéralisation de l'échantillon.

Pour surmonter ce manque de spécificité des méthodes AAS basées sur la détection de l'étain total (inorganique), on a mis au point un procédé associant la génération d'hydrure d'étain (par $NaBH_4$) et un piège cryogène afin de séparer et de déterminer l'étain inorganique et les composés organostanniques (Braman et Tompkins, 1979; Hodge et al., 1979). Selon Hodge et al. (1979), le stannate (SnH_4) et les hydrures d'organoétain (obtenus par réaction de $NaBH_4$ avec les halogénures d'organoétain correspondants présents en solution aqueuse) peuvent être séparés en se fondant sur leurs points

d'ébullition (-52 °C pour SnH_4, et dans une gamme comprise entre 1,4 et 280 °C pour les composés organostanniques) au moyen d'un piège réfrigérant. Grâce à cette technique, il est possible de déterminer des quantités de l'ordre du nanogramme ou du sous-nanogramme de Sn(IV), et des halogénures de méthyl-, diméthyl- et triméthylétain, de diéthyl- et triéthylétain, de n-butyl-, di-n-butyl et tri-n-butylétain, ainsi que de phénylétain.

4.3.3 Chromatographie en phase liquide

Cette technique reste limitée à l'heure actuelle en raison du manque de détecteurs suffisamment sensibles. Toutefois, la chromatographie en phase liquide peut permettre de séparer différents composés organostanniques sans qu'il soit nécessaire d'obtenir les dérivés des produits chimiques présents dans l'échantillon originel. C'est pourquoi, on s'est attaché, ces dernières années, à coupler la spécificité de la chromatographie liquide avec la sensibilité de la méthode AAS. Thompson et al. (1985) décrivent deux principaux procédés combinant un spectrophotomètre d'absorption atomique équipé d'un four graphite avec un chromatographe de phase liquide:

(i) installation d'un dispositif d'échantillonnage entre le chromatographe de phase liquide et le four afin de recueillir l'effluent et de l'injecter dans l'atomiseur;

(ii) conversion des éléments analysés en ligne en des dérivés volatils pour l'alimentation continue du four.

Jewett et Brinckman (1981) ont utilisé la première méthode et ont relié un chromatographe de phase liquide à haute performance (HPLC) à un spectrophotomètre d'absorption atomique à four graphite (GFAA), afin d'étudier la spéciation des di- et des triorganostanniques dans l'eau. Burns et al. (1981) ont utilisé la technique de la génération d'hydrures en ligne pour déterminer les tétraalkyles d'étain et les chlorures d'alkylétain avec une sensibilité suffisante pour des échantillons environnementaux.

4.3.4 Chromatographie en phase gazeuse

La principale condition requise pour la détermination des produits chimiques est qu'ils soient suffisamment volatils pour être séparés dans la colonne du chromatographe. A cette fin, les ions alkylstanniques hydratés et les congénères polaires sont désormais convertis en dérivés plus volatils.

L'une des techniques de conversion les plus utilisées consiste en l'alkylation au moyen d'un réactif de Grignard (MgRX, où R est un groupe alkyle ou aryle, et X un halogène). De cette façon, les composés mono-, di- et triorganostanniques sont transformés en composés tétraorganostanniques plus volatils par l'adjonction de nouveaux radicaux organiques (comme le n-penthyl-, Unger et al., 1986). En général, il ne se produit pas de réarrangement de l'espèce chimique originelle, si bien que celle-ci peut alors être facilement identifiée.

Une autre technique de transformation consiste en l'hydrurisation par le borohydrure de sodium ($NaBH_4$), comme pour la méthode AAS. Les hydrures d'organoétain (R_nSnH_4-n) sont recueillis dans des pièges, tels que les pièges cryogènes ou les systèmes d'entraînement gazeux ("purge and trap" systems) (Jackson et al., 1982; Olson et al., 1983), ou bien ils sont extraits dans un solvant organique (comme le dichlorométhane; Matthias et al., 1986).

On a utilisé avec succès des spectromètres de masse (MS), des détecteurs de capture d'électrons (ECD) et des détecteurs photométriques de flamme (FPD) dans l'analyse par la méthode GC classique. Les composés butylstanniques, dans la gamme de 1 à 100 ng Sn l^{-1}, ont été détectés par la méthode GC-MS dans des échantillons d'eaux estuariennes (Unger et al., 1986). Une méthode d'extraction en phase solide, suivie du procédé GC-ECD, a été récemment proposée par Junk et Richard (1987) pour la détermination du chlorure de tributylétain dans l'eau de mer.

A l'heure actuelle, le détecteur le plus prometteur pour l'analyse par la chromatographie en phase gazeuse des composés organostanniques dans des échantillons environnementaux semble être le détecteur photométrique de flamme (FPD) modifié par Aue et Flinn (1980). Des quantités de composés organostanniques de l'ordre du sous-picogramme peuvent être déterminées par la méthode GC-FPD (Aue et Flinn, 1977; 1980). Matthias et al. (1986) ont récemment décrit une méthode très complète pour la détermination des espèces méthyl- et butylstanniques dans les échantillons d'eau en recourant à une procédure d'extraction/hydrurisation suivie de la technique GC-FPD. Une procédure analogue a été utilisée pour la détermination des composés butylstanniques dans les eaux d'estuaires britanniques (Waldock, Thain et Waite, 1987). Cependant, Maguire et Tkacz (1983) ont constaté que les résidus de SnO_2 produits par le détecteur de flamme peuvent occasionner une diminution de la sensibilité. De plus, ce détecteur peut aisément être contaminé par la tropolone, un agent complexant utilisé dans certaines procédures d'extraction des composés butylstanniques de l'eau et des sédiments.

La spectrophotométrie d'absorption atomique a été employée comme détecteur dans l'analyse chromatographique en phase gazeuse de plusieurs composés organométalliques. Chau et al. (1982) ont couplé la méthode GC avec la méthode AAS pour la détermination des composés organostanniques dans l'eau. Maguire et al. (1986) ont étudié la présence des composés organostanniques dans des échantillons d'eau et de sédiment du Canada en recourant à la chromatographie en phase gazeuse sur colonne à garnissage couplée avec la spectrophotométrie d'absorption atomique à four tubulaire à quartz.

En conclusion de cette section, il convient de souligner que les techniques d'analyse des composés organostanniques dans les échantillons environnementaux évoluent rapidement, ce qui dénote la préoccupation croissante que suscitent le devenir et la toxicologie de ces produits chimiques dans l'environnement. On dispose désormais de méthodes d'analyse dotées d'une sensibilité suffisante et qui sont en mesure de séparer et de déterminer les principales espèces chimiques dans des échantillons d'eau. Dans le passé, l'absence de méthodes appropriées et fiables n'a pas permis d'établir une base de données pertinentes. Néanmoins, les techniques de détermination des composés organostanniques dans les sédiments et les biotes ne cessent de se perfectionner: un exercise d'inter-étalonnage a été récemment réalisé par sept laboratoires différents pour analyser les butylétains dans des échantillons tissulaires de moules et dans des échantillons sédimentaires (Stephenson et al., 1987). La plupart des résultats, bien qu'obtenus avec des pré-traitements et des procédés de détection différents (GC-FPD, AAS à four graphite et GC-AAS), étaient concordants dans les limites d'un facteur de 2 à 3. Il en ressort que plusieurs techniques sont désormais disponibles pour l'analyse des échantillons environnementaux autres que l'eau, avec un degré de précision que l'on peut estimer satisfaisant aux fins de la surveillance continue.

Pour améliorer la précision des méthodes d'analyse disponibles, le National Bureau of Standards (NBS) des Etats-Unis a distribué une solution aqueuse de tributylétain (soit environ 1 ug ml^{-1}, de Sn) à un groupe international de laboratoires en 1984 (Blair et al., 1987). Par la suite, un programme d'intercomparaison concernant les méthodes de dosage des organostanniques a été instauré (Blair et al., 1987).

4.4. Niveaux des composés organostanniques dans l'environnement

4.4.1 Etain inorganique dans les roches et les sols de la croûte terrestre

Comme il ressort du tableau VI, les roches et les sols de la croûte terrestre contiennent de faibles concentrations d'étain inorganique.

4.4.2 Etain inorganique dissous dans les eaux

Du fait de la faible solubilité dans l'eau des composés de Sn(IV) inorganique, les niveaux d'étain inorganique dissous dans l'eau de mer sont de l'ordre des ultra-traces. Comme pour d'autres éléments traces, la concentration d'étain inorganique total dissous dans l'eau de mer a présenté, au cours des dernières décennies, une tendance décroissante qui tient à la précision accrue des méthodes d'analyse utilisées (Bruland, 1983). Le niveau naturel de base de l'étain inorganique dissous se situe probablement dans une gamme de 0,1 à 1 ng l^{-1}.

4.4.3 Etain inorganique et composés organostanniques; niveaux relevés dans les écosystèmes aquatiques

Au cours des dix dernières années, de vifs efforts ont été déployés dans le domaine de la recherche en vue d'évaluer le degré de contamination des écosystèmes d'eau douce et marins par l'étain et les composés organostanniques.

Le tableau VII indique l'ordre de grandeur et l'intervalle de variation des concentrations d'étain et de composés organostanniques relevées dans diverses composantes de l'écosystème aquatique. L'étain inorganique peut être présent dans l'eau de pluie, l'eau douce et l'eau de mer à une concentration d'environ 1 ng l^{-1}. Les concentrations de méthylétain varient dans une gamme plus large, soit de moins de 0,01 à 1090 ng l^{-1} de Sn dans des échantillons d'eau, les valeurs maximales correspondant aux sites fortement contaminés par le TBT et ses dérivés (Maguire et al., 1982). Dans les eaux estuariennes et marines, on n'a pas relevé d'autres formes organiques d'étain comme les dérivés phényl ou cyclohyxyl (Thomspon et al., 1985).

Ce sont des visées différentes plutôt que la diversité des méthodes d'analyse employées qui ont abouti à l'obtention d'ensembles de données hétérogènes. Dans certaines de ces études, on s'efforçait d'explorer l'éventualité d'une méthylation de l'étain inorganique, analogue à celle qui se produit avec le mercure. Tugrul et al. (1983) ont trouvé parfois des méthylétains dans certaines eaux naturelles. Ils ont émis l'hypothèse que la méthylation survenant dans les eaux serait liée à des variations saisonnières de la population de micro-organismes et qu'elle serait induite par certains paramètres environnementaux physiques tels que la température et la salinité. Cette hypothèse reste d'une portée restreinte dans la mesure où l'on manque de données sur les niveaux du butylétain dans ces échantillons. Les composés méthylstanniques peuvent provenir d'apports anthropogènes ou bien de la méthylation de l'étain inorganique, ou encore de la tranformation d'autres composés organostanniques, tels que les analogues TBT (Maguire et al., 1986).

Tableau VI

Concentration de l'étain dans les roches et les sols de la croûte terrestre.

Type de roche	Concentration (mg kg^{-1})	Référence
Roches silicieuses	2,5	Smith et Burton (1972)
Basaltes	1,7	"
Roches ultramorphiques	0,8	"
Argiles rouges	3,4	"
Schistes argileux	6	Iverson et Brinckman (1978)
Sols	5,8	Ure et Berrow (1982)

Aux emplacements où des surfaces ont été traitées par des peintures antisalissures à base de TBT, les niveaux de ce dernier peuvent dépasser 1000 ng l^{-1} dans l'eau et 10 000 ng g^{-1} dans les sédiments (tableau VII). Dans une étude récente, Waldock, Waite et Thain (1987) ont communiqué les concentrations d'organostanniques dans certains cours d'eau et estuaires de Grande-Bretagne relevées dans le cadre d'un programme de surveillance continue destiné à vérifier l'efficacité des mesures antipollution que le gouvernement britannique a instituées en janvier 1986. La figure 7 indique les variations mensuelles du MBT, du DBT et du TBT dans les eaux estuariennes du Crouch (au site d'échantillonnage de Burnham-on-Crouch) pour la période janvier 1986 - juin 1987. La même figure montre l'objectif provisoire de qualité du milieu fixé par le Département de l'environnement de Grande-Bretagne pour le TBT dans l'eau (20 ng l^{-1}). En général, le TBT constitue l'élément principal, suivi par le DBT et une petite quantité de MBT. Les niveaux d'organostanniques sont à leurs valeurs minimales en hiver, puis ils augmentent rapidement en avril et mai par suite du lancement de yachts fraîchement peints; des niveaux inférieurs à l'objectif provisoire de qualité du milieu n'ont été atteints qu'après le mois d'octobre suivant. Il a été fait état d'une tendance comparable, mais avec des niveaux supérieurs d'un ordre de grandeur à ceux de la figure 7, pour des échantillons d'eau prélevés dans une marina de Sutton Harbour en 1986 (fig. 8). Toutefois, le rapport TBT/DBT est plus élevé, ce que l'on peut vraisemblablement imputer à la proximité de la source de TBT.

Les concentrations d'organostanniques dans l'eau de mer et l'eau douce signalées jusqu'ici ont trait pour la plupart à des échantillons prélevés sous la surface. Des niveaux plus élevés de composés organostanniques se rencontrent dans la pellicule de surface, comme on peut le constater sur le tableau VIII.

Le renforcement des concentrations de composés organostanniques, notamment du TBT, dans la pellicule de surface, est en rapport avec leurs propriétés lipophiles.

Tableau VII

Etain inorganique et composés organostanniques dans les écosystèmes aquatiques. Les concentrations dans l'eau sont exprimées en ng Sn l^{-1}, et dans les sédiments et les biotes en ng Sn g^{-1}, poids sec. Q indique l'anion correspondant.

Echantillon	Emplacement	Etain inorg.	$MeSnQ_3$	Me_2SnQ_2	Me_3SnQ	$BuSnQ_3$	Bu_2SnQ_2	Bu_3SnQ	Etain total	Références
Eau de mer*	Baie de San Diego, USA	6-38	1-4	8-24						Hodge et al., 1979
Eau de pluie	Floride, USA	3-40	0,6-2,2	<0,01-7,4	<0,01-1,1				4-45	Braman et Tompkins, 1979
Eau de pluie	La Jolla, USA	1-3	nd-5							Tugrul et al., 1983
Eau douce	Lamas (fleuve), Turquie	5								"
Eau de mer	La Jolla, USA	3-6								"
Eau de mer	Lamas (port), Turquie	4-5	0,6-2,2	0,6						"
Eau de mer	Baie d'Iskenderun Turquie	520-7700	13-21	11-22						"
Eau de mer	Baie d'Iskenderun Turquie	7-110		nd-2,7						"
Sédiments	Baie d'Iskenderun Turquie	800-2100	0,03-0,4	0,1-2,4	0,04-0,4					"
Sédiments	Baie de San Diego, USA	3600	1-1,3	1,1-1,4	nd-0,12					"
Poisson	N-E Méditerranée Turquie		0,4-13	1,4-1,6	7-8				86-260	"
Patelle, coquille	N-E Méd., Turquie		0,2-1,4	0,1-0,7	0,4-1,6				13	"
Patelle, partie molle	N-E Méd., Turquie		0,6-2,4	1,0-10	0,5-38				50-75	"
Eau douce	Ontario, Canada	10-50100	54-1090	16-320	36	14-5730	5-285	4-1193		Maguire et al., 1982
Sédiments (0 à 2 cm de profondeur)	Ontario	114-5130				9,5-392	4,6-177	13-221		Maguire, 1984

Tableau VII (suite)

Echantillon	Emplacement	Etain inorg.	$MeSnO_3$	Me_2SnO_2	Me_3SnO	$BuSnO_3$	Bu_2SnO_2	Bu_3SnO	Etain total	Références
Eau douce	Canada	nd-37200	nd-120	nd	nd-180	nd-1890	nd-1360	nd-2340		Maguire et al., 1986
Sédiments	Canada	10-15500	nd-17190	nd-170	nd-750	nd-4730	nd-8510	nd-10780		"
Eau de mer	Baie de Chesapeake, USA						nd-167	nd-432		Hall et al., 1987
Eau de mer	Baie de San Diego, USA	1-10				nd-50	nd-148	nd-200		Valkirs et al., 1986
Eau de mer	Californie, USA					nd-155	nd-235	nd-180		Stallard et al., 1987
Sédiments	Californie, USA					nd-40	nd-14	nd-9		"
Eau de mer	Turquie	14-319								Salihoglu et al., 1987
Poisson	Turquie								160-1460+	"
Patelle, partie molle	Turquie		nd-12,4	nd-5,3	nd-5,5				19-450	Yemenicioglu et al., 1987
Eau de mer	S-O Angleterre							<40-3180		Cleary et Stebbing, 1985
Eau de mer	Crouch, Holliwell Point, G-B					nd-3	3,5-8	0,8-10		Waldock, Thain et Waite, 1987
Eau de mer	Plymouth, marina de Sutton, G-B					nd-130	7-146	34-520		"
Buccin	Loch Crinan, Ecosse								1800-328000+	Davies et al., 1987
Eau de mer	Bassin d'Arcachon, France								500-5050	Alzieu et al., 1986
Huître	Bassin d'Arcachon, France								min300-7000	Alzieu et al., 1986

* Les valeurs dans l'eau de mer et l'eau douce communiqués sur ce tableau ont trait à des échantillons prélevés sous la surface (non dans la pellicule de surface)

\+ Pour convertir les résultats communiqués sur la base du poids frais, on a utilisé un rapport poids frais/poids sec de 4,5

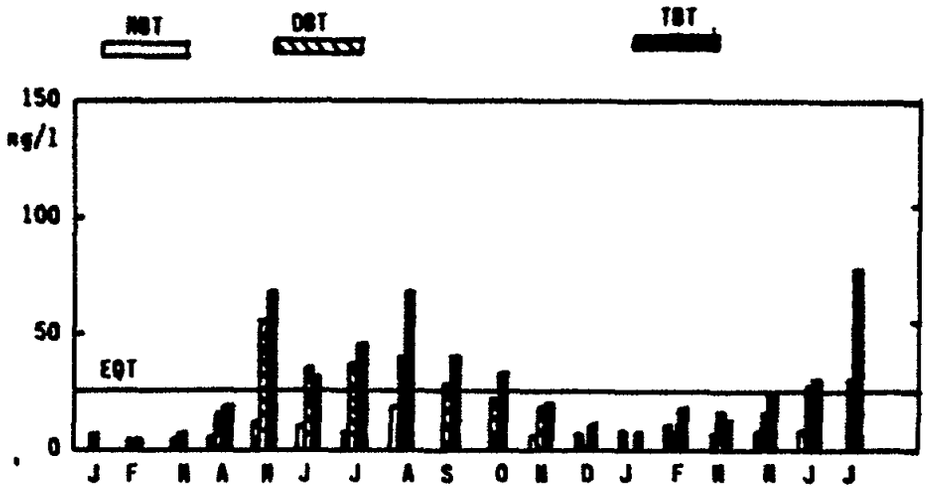

Fig. 7 Composés organostanniques dans des échantillons des eaux du Crouch (Burnham-on-Crouch, 1986-87; d'après Waldock, Waite et Thain, 1987); EQT = objectif de qualité du milieu

4.4.4 Potentiel de bioconcentration des composés organostanniques

La nature lipophile de certains composés organostanniques, notamment du tributylétain, peut poser des problèmes de contamination dans les entreprises d'élevage de poissons de mer. Ces produits chimiques sont appliqués dans des parcs et des cages afin de prévenir les salissures biologiques; ils sont alors lentement libérés et peuvent être fixés par les espèces cultivées. Short et Thrower (1986a) ont relevé des concentrations de TBT variant de 18 à 65 ng l^{-1} dans des échantillons d'eau de mer prélevés dans des parcs d'élevage de saumon. Le tissu musculaire du saumon royal, Oncorhyncus tshawytscha, élevé pendant 3 à 19 mois dans des parcs marins traités au TBT, contenait des concentrations de TBT variant de 0,28-0,90 ug g^{-1} (tableau IX).

On s'est aperçu que la plupart des procédés culinaires courants (micro-ondes, friture à la poêle et ébullition) détruisaient ou éliminaient de 24 à 45% des butylétains de la chair de saumon (Short et Thrower, 1986a).

Les moules communes, Mytilus edulis, ont accumulé de l'oxyde de bis (tributylétain) (TBTO) alors que celui-ci était soit dissous dans l'eau soit fixé sur le phytoplancton Isochrysis galbana. On a relevé des charges plus élevées de TBT quand l'accumulation se produisait par ingestion de phytoplancton traité (Laughlin et al., 1986b). Des moules exposées au TBT et remises dans de l'eau propre ont présenté une demi-vie d'élimination d'environ 14 jours (Laughlin et al., 1986b).

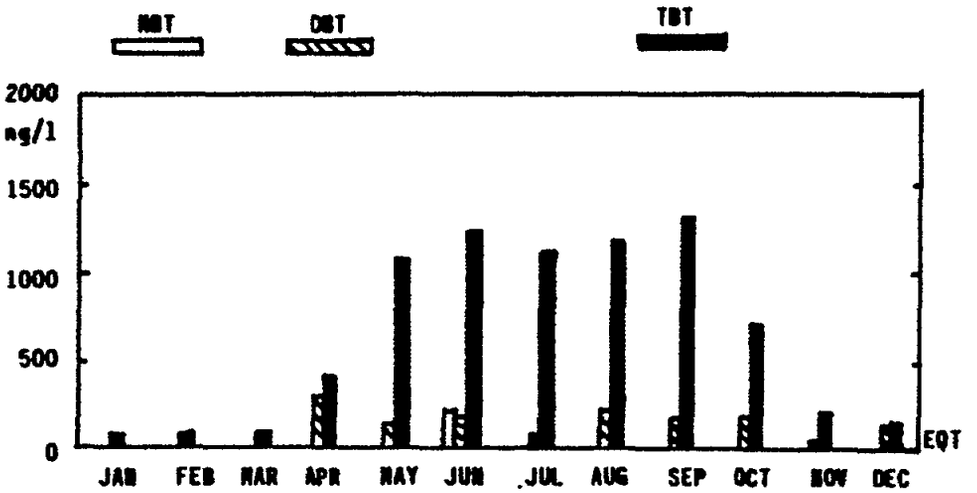

Fig. 8 Composés organostanniques dans des échantillons d'eau de mer prélevés dans Sutton Harbour; ne = non échantillonné. D'après Waldock, Waite et Thain, 1987).

Tableau VIII

Concentration du TBT et des composés organostanniques (ng Sn l^{-1}) dans des échantillons d'eau de la pellicule de surface et de la couche située sous la surface.

Site de prélèvement	Profondeur de la pellicule de surface) (um)	Pellicule de surface	Couche située sous la surface	référence
TBT				
Canada				
Grands Lacs	-60	<4-24927	<4-1187	Maguire et al., 1982
USA				
Baie de Chesapeake	-30	<8-186	<8-468	Hall et al., 1986
Baie de San Diego		24-100	4-72	Valkirs et al., 1986
Estuaire de Great Bay	-40-70	306	2	Donard et al., 1986
Composés organostanniques				
Grande-Bretagne				
Devon et Cornouailles	-280-300	24-1069	<8-289	Cleary et Stebbing, 1987a
Devon et Cornouailles	-40-70	119-3620	9-300	Cleary et Stebbing, 1987b
Essex	-280-300	17-91	11-41	"
Essex	-40-70	163-550	17-22	"
Norfolk	-280-300	89-552	8-396	"
Norfolk	-40-70	166-1600	8-396	"

Tableau IX

Concentrations de butylétains dans le tissu musculaire de saumon royal des années de frai 1981, 1982 et 1983 élevé dans des parcs marins traités et non traités au TBT à Little Port Walter, Alaska. n = nombre de saumons analysés (en triple spécimen); LC 95% = limites de confiance à 95% D'après Short et Thrower (1986a).

Année de frai	Durée du séjour en parc traité au TBT (mois)	Concentr. moyenne de butylétains (exprimée en ug TBT g^{-1})	n	LC 95%
1981	19	0,90	4	0,80-1,00
1982	13	0,82	8	0,77-0,87
1983	3	0,28	7	0,24-0,32
1983	0	$<$ 0,013	12	

Lors des premiers stades de l'huître creuse Crassostrea gigas et de l'huître plate Ostrea edulis, traitées par 0,15 ug l^{-1} de tributylétain dans des expériences à flux continu, on a enregistré un accroissement rapide du tributylétain dans leurs tissus. Un quasi équilibre était atteint au bout de 5 à 10 jours d'exposition, avec des valeurs de FBC d'environ 1000 à 1500 pour l'huître plate et d'environ 6000 pour l'huître creuse (Waldock et al., 1983). Des facteurs de bioconcentration de 10000 et 2000 ont été obtenus par Waldock et Miller (1983) pour Crassostrea gigas et Ostrea edulis, respectivement.

Waldock et coll. (1983) ont constaté que le TBT était rapidement éliminé des huîtres, 50% de la charge corporelle étant éliminée au bout de 6 jours environ; on n'a guère relevé de changements sur une période d'élimination prolongée de 20 autres jours (fig. 9).

Dans un estuaire contaminé, des huîtres creuses (Crassostrea gigas) ont concentré des composés organostanniques, et notamment le TBT, jusqu'à 16.000 fois plus que la teneur de l'eau de mer. Le rapport des composés organostanniques dans les huîtres était analogue à celui enregistré dans l'eau, et dans le eaux contaminées les organismes présentaient une augmentation rapide de la charge corporelle au printemps, suivie d'un plateau en été (fig. 10). L'élimination des organostanniques de ces huîtres semblait prendre davantage de temps que leur disparition dans l'eau (cf. fig. 7 et 8).

Dans une communication récente (Alzieu et al., 1986), les auteurs ont signalé que les concentrations d'étain total et d'organostanniques dans des huîtres creuses du bassin d'Arcachon avaient diminué rapidement au cours de la période 1982-1984, après que le gouvernement français eût, en janvier 1982, restreint l'emploi des peintures antisalissures à base de ces produits. Dans cette étude, les composés organostanniques n'ont pas fait l'objet d'une identification séparée; mais les résultats sont utiles dans la mesure où ils offrent un exemple du délai de restauration probable des zones marines polluées. Quelques exemples de ces tendances de restauration pour les huîtres du bassin d'Arcachon sont indiqués sur le tableau X (Alzieu et al., 1986).

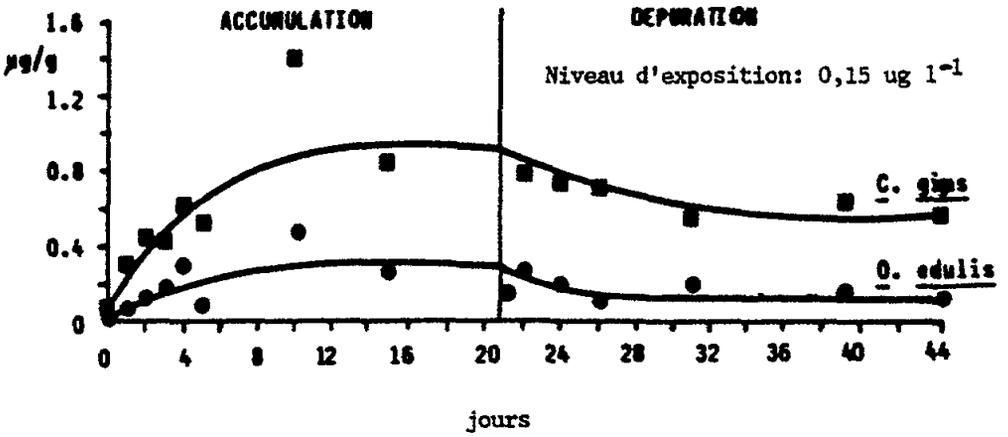

Fig. 9 Expériences sur l'accumulation et l'élimination du TBT dans des huîtres (d'après Waldock et al., 1983)

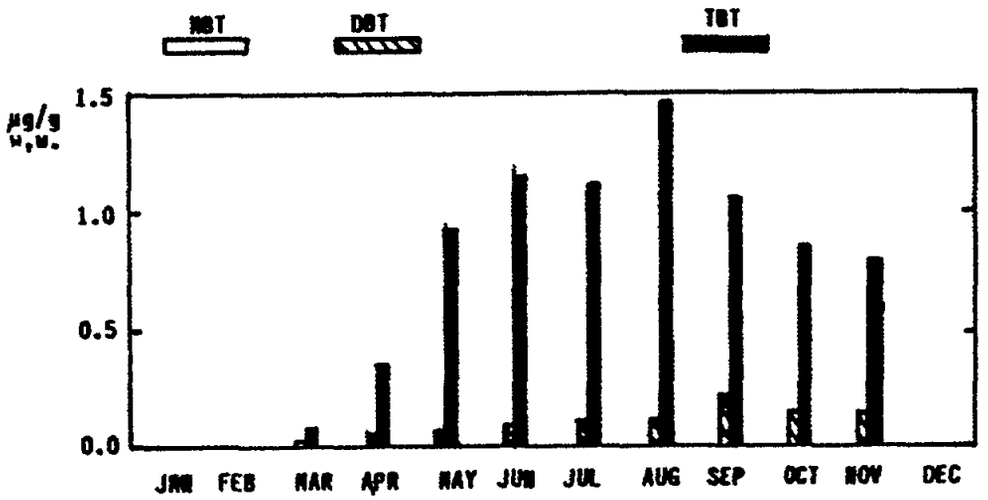

Fig. 10 Résidus organostanniques décelés dans Crassostrea gigas provenant des eaux fluviales du Crouch, Creeksea, 1986. D'après Waldock, Waite et Thain (1987)

Il ressort des données reproduites sur le tableau X et ailleurs que les composés organostanniques et l'étain inorganique biodisponible ne sont pas des produits chimiques très persistants dans des conditions environnementales naturelles comme celles du bassin d'Arcachon. On a, comparativement, relevé une persistance bien plus élevée pour le mercure libéré par une usine de chlorures alcalins puis biométhylé dans une zone du large (nord de la mer Tyrrhénienne au nord-ouest de la Méditerranée) où le cycle de renouvellement des eaux est certainement beaucoup plus rapide que dans le bassin d'Arcachon (Bacci et al., 1986). Cette différence de comportement de ces produits chimiques dépend essentiellement de leurs propriétés de répartition et de leur degré de résistance aux processus de dégradation.

4.4.5 Coefficients de répartition mesurés pour le TBT

Dans les sections précédentes, il a été montré que le TBT constitue le principal contaminant organostannique en milieu aquatique. Les niveaux de DBT et de MBT représentent probablement les produits de dégradation primaires. Afin de définir les grandes tendances de la répartition et du devenir du TBT dans l'environnement, on a procédé à quelques mesures de coefficients de répartition pertinents tels que le coefficient de sorption Kp et le FBC (tableau XI).

Les valeurs expérimentales de Kp et de FBC paraissent supérieures d'environ un ordre de grandeur aux valeurs correspondantes calculées. La raison principale de cette divergence tient au fait que les calculs reposaient sur des phénomènes de sorption et de bioconcentration régis par des mécanismes hydrophobes plutôt que par des interactions polaires.

Unger et al. (1987) ont constaté que, dans différents sédiments naturels, Kp était en rapport non seulement avec la teneur en carbone organique (CO) mais aussi avec le taux de teneur en argile et la salinité. Selon ces auteurs, les valeurs de Kp (l kg^{-1}) obtenues variaient de $0,11X10^3$ à $8,2X10^3$ (tableau XI), soit environ deux ordres de grandeur. Les valeurs correspondantes de Kco, calculées à partir de Kp et de la teneur en CO (0,34-4,2%) variaient de $1,2X10^4$ à $2,0X10^5$, soit environ un ordre de grandeur, ce qui indique que la teneur en carbone organique joue probablement un rôle dans la répartition du TBT entre le sédiment et l'eau. Toutefois, l'influence de l'argile et de la salinité sur Kp indique la présence d'importantes interactions charge-charge et charge-dipôle entre diverses formes dissoutes de TBT en solution et les diverses surfaces des composantes sédimentaires.

Comme les valeurs expérimentales de FBC ont été plus élevées que les valeurs prévues de TBT fondées sur l'hypothèse d'un comportement hydrophobe, il est possible qu'un autre mécanisme que le partage lipidique soit en cause. Comme Laughlin et al. (1986b) l'ont suggéré, la conjugaison chimique du TBT avec des molécules biologiques pourrait constituer un mécanisme éventuel, ce qui expliquerait que les valeurs de FBC soient supérieures à celles prévues.

4.5 Transformations de l'étain et des composés organostanniques dans l'environnement

Aux sections précédentes, on abordé les propriétés de répartition des organostanniques, notamment du TBT, dans l'environnement. A partir de ces propriétés, on peut procéder à des estimations des flux et des réservoirs environnementaux (à savoir les sédiments marins), ainsi que de la bioaffinité. Cependant, pour calculer les grandes tendances du comportement de ces produits chimiques dans l'environnement, un autre facteur intrinsèque à prendre en compte est leur résistance aux processus de dégradation et de transformation.

4.5.1 Etain inorganique

L'étain inorganique peut être aisément converti de Sn^{2+} en Sn^{4+} sous des conditions "environnementales". La demi-vie pour l'oxydation de Sn^{2+} en Sn^{4+} est d'environ 2 jours dans l'eau oxygénée (Fanchiang et Wood, 1981). La forme Sn^{4+} est, sur le plan thermodynamique, plus stable que la forme réduite, aussi peut-on s'attendre à ce que l'étain inorganique soit présent sous forme de Sn^{4+} dans la plupart des compartiments de l'environnement.

Tableau X

Tendances de restauration dans le bassin d'Arcachon: concentrations d'étain total et de composés organostanniques (ng g^{-1}, poids sec) relevées dans des échantillons d'huîtres creuses (d'après Alzieu et al., 1986).

Site d'échantillonage	Août 82	Sept.82	Mars 83	Avr. 84	Août 84	Oct. 84	Mars 85	Août 85	Oct. 85
Cap Ferret									
étain total	3400	2200	2500	1100	500	< 300	<300	<300	< 300
organostanniques	170	160	420	<240	<220	< 210	<200	<200	< 200
La Vigne (Port)									
étain total	7000		4000	1700	500	500	530	910	780
organostanniques	1640		840	480		200	250	380	250
La Vigne (Parc)									
étain total	2000		2000	1300	<300	< 300	<300	<300	< 300
organostanniques	480		350	<230	<230	< 220	<200	<200	< 200
Les Jacquets									
étain total		3300	3400	1600	1500	1250	<300	<300	< 300
organostanniques		310	350	230	<220	< 220	<200	<200	< 200
Comprian									
étain total		1300	1100	650		500	300	<300	< 300
organostanniques		230	340	<240		< 230	<200	<200	< 200
Les Hosses									
étain total		2500	2700	800		700	<300	<300	< 300
organostanniques		220	340	<240		< 240	<200	<200	< 200

Tableau XI

TBT: mesures expérimentales de Kp, FBC et Kco (coefficient de sorption du carbone organique).

Coefficient de répartition et valeur mesurée	Compartiment de l'environnement	références
FBC = environ 16000	huître creuse	Waldock et al., 1983
FBC = de 4100 à 22000	moule commune	Laughlin et al., 1986b
Kp (1 kg^{-1})=0,11-8,2X10^3	Sédiments de la baie de Chesapeake*	Unger et al., 1987
Kp = de 6250 à 55439**	Sédiments de Pearl Harbour	Stang et Selingman, 1987
Kco= de 1,2 10^4 à 2,0 10^5		Unger et al., 1987

* Carbone organique variant de 0,34 à 4,2%
** Des valeurs de Kp ont également été communiquées pour DBT (2069-26078 1 kg^{-1}) et pour MBT (1758-28750 1 kg^{-1})

Dans les milieux aquatiques, les formes d'étain inorganique les plus vraisemblablement présentes sont l'hydroxyde $Sn(OH)_4$ et les hydroxyoxydes $SnO(OH)_2$ et $SnO(OH)_3$. Selon Amdurer et al. (1983), la forme $SnO(OH)_2$ neutre devrait être prédominante dans l'eau de mer; Macchi et Pettine (1980) ont montré que cette espèce chimique constituait la principale forme dans l'eau, mais à des valeurs de pH inférieures à 7.

La possibilité que l'étain inorganique soit méthylé revêt une grande importance au point de vue de l'écotoxicologie; en raison de cette transformation, le métal inorganique peut donner naissance à des formes plus toxiques et mobiles. Byrd et Andreae (1982) ont constaté que le mono-, le di- et le triméthylétain étaient omniprésents dans des échantillons d'eau douce provenant d'Allemagne et du sud-est des Etats-Unis; ils ont suggéré que des apports anthropogènes directs pourraient intervenir mais que, néanmoins, la biométhylation est vraisemblablement la cause principale.

La biométhylation de l'étain inorganique a fait l'objet d'investigations de la part d'équipes de chercheurs utilisant des cultures mixtes de micro-organismes analogues à ceux présents dans les sédiments naturels et des cultures pures de micro-organismes. Des composés di- et triméthylstanniques ont été identifiés dans un milieu nutritif renfermant $SnCl_4$ inoculé avec du sédiment provenant de la baie de Chesapeake, après 14 jours d'incubation aérobie; dans la même série d'expériences, on n'a décelé aucun composé méthylstannique dans des témoins stériles ou contaminés (Cooney et al., 1981; Hallas et al., 1982). Tugrul et coll. (1983) ont constaté que le monométhylétain constituait une forme dominante dans des sédiments marins pollués partiellement anoxiques, alors que le diméthymétain était prépondérant dans des sédiments marins pollués partiellement riches en oxygène; le triméthylétain constituait la forme principale dans des sédiments marins non pollués et contenant de l'oxygène.

Des cultures pures de Pseudomonas ont été en mesure de transformer Sn(IV) et, dans une moindre mesure, Sn(II), en des formes de triméthylétain (Jackson et al., 1982). Des réactions de transméthylation faisant intervenir la méthylcobalamine peuvent se produire dans des milieux abiotiques (Thayer 1979). Sous des conditions aérobies, $SnCl_2$ peut réagir avec la méthyl-B_{12} pour donner naissance à du trichlorure de méthylétain (Fanchiang et Wood, 1981), mais la réaction ne survient pas sous des conditions anaérobies, ce qui indique qu'elle ne doit pas avoir lieu dans des sédiments déficients en oxygène. En raison de la sensibilité de la cobalamine à la lumière, les processus de méthylation biologique et abiotique médiatés par ces composés devraient être limités aux milieux qui sont exposés à une vive lumière solaire.

Par conséquent, l'étain inorganique est probablement méthylé en différentes formes sous diverses conditions environnementales. Des mécanismes séquentiels permettant de former des composés de mono-, di-, tri- et tétraméthylétain sont théoriquement possibles. Cependant, Ridley et al. (1977) ont montré que des mécanismes séquentiels de déméthylation de l'étain transformant le tétraméthylétain en tri-, di-, monométhyétain puis finalement en Sn (IV) inorganique peuvent être activés par le système de l'oxydase à fonction mixte, comme celui qui est présent dans les microsomes des cellules hépatiques chez le rat.

En résumé, la méthylation et la déméthylation de l'étain peuvent se produire sous des conditions naturelles dans les écosystèmes aquatiques par le moyen de processus biologiques ou abiotiques. Toutefois, Thompson et coll. estiment que les contributions respectives des divers mécanismes régissant le devenir de l'étain et des composés organostanniques dans l'environnement restent à préciser.

4.5.2 Dégradation du TBT et d'autres composés organostanniques dans l'environnement

La dégradation d'un composé organostannique peut être définie comme l'élimination progressive des groupes organiques attachés à l'atome d'étain (Blunden et Chapman, 1982).

$$R_4Sn \longrightarrow R_3SnX \longrightarrow R_2SNX_2 \longrightarrow RSnX_3 \longrightarrow SnX_4$$

L'activité biologique des composés organostanniques est étroitement liée à leurs propriétés structurales et notamment à la nature et au nombre de leurs groupes organiques. Par conséquent, la perte successive de ces groupes occasionne une diminution graduelle de la toxicité potentielle de la molécule mère. Les processus de dégradation nécessitent la rupture des liaisons Sn-C, laquelle peut être obtenue par plusieurs moyens tels que l'exposition au rayonnement ultra-violet, le clivage biologique, le clivage chimique, le clivage thermique et l'exposition au rayonnement gamma.

Sous des conditions environnementales normales, le rayonnement gamma ne compte guère en raison de son intensité négligeable à la surface de la terre. Le clivage thermique peut jouer un rôle important en réduisant les apports d'organostanniques dans l'environnement, notamment lors de l'incinération des déchets contenant du PVC et d'autres matières traitées par les organostanniques; cependant, le clivage thermique des composés organostanniques ne paraît guère susceptible de se produire dans le milieu naturel car la liaison Sn-C reste stable jusqu'à des températures atteignant 200° (Blunder et Chapman, 1982). La dégradation chimique semble de son côté jouer un rôle mineur sous des conditions environnementales normales.

Dans les eaux peu profondes et "salubres", un clivage de la liaison Sn-C dû à la photolyse semble possible. Cette hypothèse concorde avec la constatation de Maguire et al. (1983) selon laquelle les formes tributylstanniques ne perdent pas de groupes butyles à l'obscurité. La demi-vie du TBT mesurée expérimentalement sous des conditions d'exposition à la lumière solaire varie de 18 à plus de 89 jours (Thomspon et al., 1985). Soderquist et Crosby (1980; cités par Blunden et Chapman, 1982) ont signalé que le rayonnenent UV produisait une forme de diphénylétain à partir de l'hydroxyde de triphénylétain dans l'eau, dans des conditions environnementales simulées; cette forme de diphénylétain subissait à son tour une décomposition plus poussée, probablement en un dérivé de monophénylétain polymère, sans qu'on ait pu vérifier si cette dernière forme se dégradait finalement en étain inorganique. Des études réalisées avec des chlorures de méthylétain ont montré que ces sels peuvent être dégradés en oxyde d'étain (IV) hydraté sous l'effet de l'exposition aux UV (voir Blunden et Chapman, 1982).

La photolyse joue manifestement un rôle de dégradation moindre dans les situations ne comportant pas d'exposition à une lumière intense, comme c'est le cas dans les sols immergés et les sédiments marins mais aussi dans la couche d'eau située sous la surface (soit de 0,5 à 1 m de profondeur; Maguire 1986), du fait de la faible pénétration du rayonnement UV dans l'eau. Dans des conditions environnementales de ce type, les autres processus de dégradation revêtent alors une plus grande importance.

Barnes et al. (1973, cités par Blunden et Chapman, 1982) ont observé que l'acétate de triphénylétain était dégradé en étain inorganique dans le sol, avec dégagement de CO_2; comme cette décomposition ne se produisait pas en sol stérile, les auteurs ont avancé l'idée que la dégradation était occasionnée par des micro-organismes. Un résultat comparable a été communiqué pour l'oxyde de bis (tributylétain) dans le sol (Blunden et Chapman, 1982). On ne dispose guère de données sur la décomposition des composés organostanniques dans les sédiments marins et d'eau douce. Selon une étude britannique non publiée, le TBT se dégraderait très lentement dans les sédiments marins anaérobies.

Thain et al. (1987) ont constaté que, dans un échantillon contaminé sous des conditions naturelles et prélevé dans une marina d'eau douce, le TBT présentait une demi-vie de 6 jours à 20° C. Seligman et coll. (1986) ont déterminé les taux de dégradation du TBT dans des microcosmes en utilisant des eaux ambiantes à teneurs maximales provenant de la baie de San Diego, Californie, et de l'estuaire du Skidaway, Géorgie (USA). Ils ont relevé des demi-vies variant de 7 à 15 jours pourle TBT, le DBT constituant le principal produit de dégradation, suivi du MBT. Maguire et al. (1986) ont mis en évidence la biodégradation du TBT par une algue commune (Ankistrodesmus falcatus) et par un annélide oligochète. Stang et Selingman (1986) ont fait état pour le TBT d'une demi-vie d'environ 162 jours dans des sédiments marins prélevés dans la baie de San Diego et mis dans un bac de laboratoire sous des conditions aérobies; le principal produit de dégradation était le MBT, avec une composante DBT accessoire.

En l'état actuel de nos connaissances, il est difficile d'évaluer l'importance respective des mécanismes photolytiques et biologiques dans la dégradation du TBT. Toutefois, ces deux filières paraissent constituer les principales voies de dégradation des composés organostanniques dans l'environnement. Dans une étude récente (1987), Lee et collaborateurs indiquent que, sous des conditions d'ensoleillement, la demi-vie du TBT était plus courte que sous des conditions d'obscurité (tableau XII); de plus, l'eau

contenant une plus forte population phytoplanctonique présentait des taux de dégradation plus élevés du TBT, avec des demi-vies de celui-ci s'établissant respectivement à 9 et à 4 jours selon que l'eau contenait de la chlorophylle à raison de 3 ou de 12 ug l^{-1} (fig. 11 et 12). Les auteurs en concluent que l'activité microbienne, ainsi que les microalgues quand celles-ci sont en grand nombre, jouent un rôle important dans la dégradation du TBT dans les eaux estuariennes.

Tableau XII

Taux de dégradation du TBT sous des conditions de lumière et d'obscurité dans les eaux estuariennes du Skidaway, du James et de l' Elizabeth. D'après Lee et al. (1987).

Fleuve prélevé	Conditions	demi-vie du TBT (j)
Skidaway	lumière	4-9
"	obscurité	9-13
James	lumière	12
"	obscurité	14
Elizabeth	lumière	6
"	obscurité	9

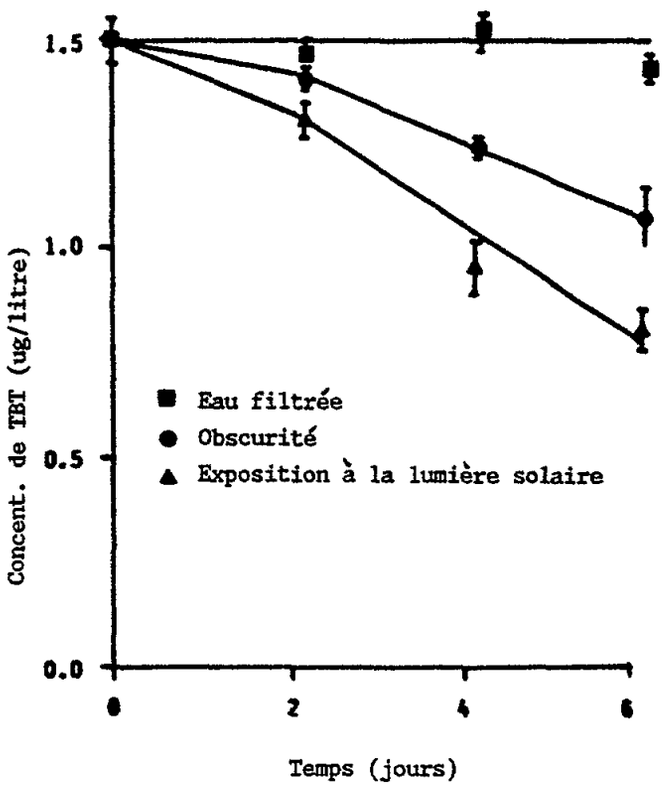

Fig. 11 Dégradation du TBT ajouté à des eaux fluviales sous des conditions de lumière et d'obscurité. D'après Lee et al. (1987)

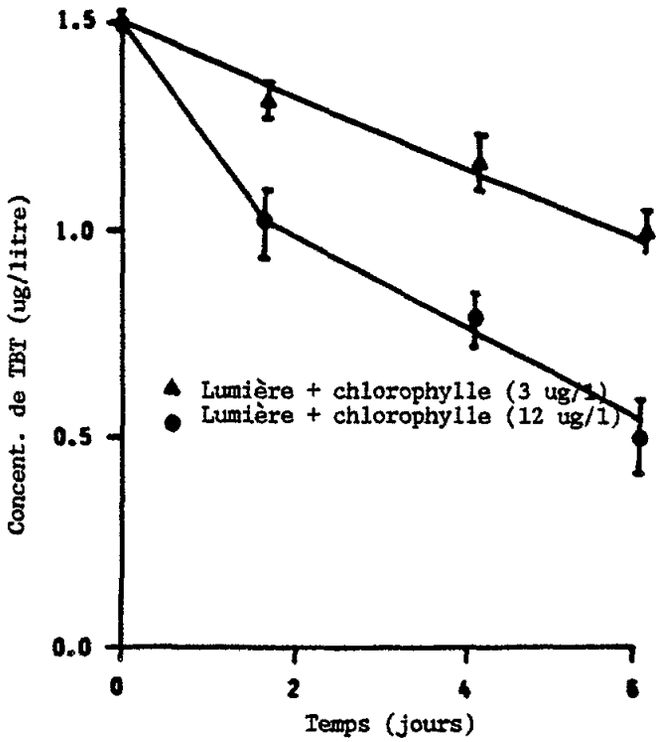

Fig. 12 Dégradation du TBT ajouté à des eaux fluviales présentant différentes concentrations de chlorophylle. D'après Lee et al. (1987)

4.6 Conclusions

Bien que bon nombre des données présentées soient récentes et incomplètes, on peut, à titre provisoire, dégager quelques conclusions sur le comportement du TBT et du TPT dans l'environnement:

a) le TBT et le TPT ont théoriquement un très faible potentiel de répartition dans l'air en raison de leur volatilité médiocre;

b) le TBT et le TPT présentent une plus forte affinité pour les sols et pour les sédiments que pour l'eau; dans les milieux aquatiques, ce seront par conséquent les sédiments qui constitueront le principal réservoir de ces deux produits;

c) En raison de leur affinité pour les sols et les sédiments, le TBT et le TPT ont une très faible mobilité dans les écosystèmes terrestres;

d) le TBT et le TPT sont dégradés, principalement par des mécanismes biologiques et photolytiques, en di et monophényl- ou monobutylétain, puis en étain inorganique, et ce dans un délai raisonnablement court;

e) en principe, le TBT et le TPT libérés dans les milieux terrestres ne devraient pas contaminer les écosystèmes marins éloignés en raison de leur faible mobilité dans l'air et les sédiments et de leur biodégradabilité;

f) dans les milieux marins, les principaux organostanniques rencontrés sont le tri-, le di- et le monobutylétain; les méthylétains, qui sont moins courants, peuvent être formés par désalkylation des dérivés butyl et par méthylation de l'étain inorganique;

g) à l'heure actuelle, il semble que le plus gros problème de contamination par les organostanniques dans les écosystèmes marins soit imputable à l'emploi du TBT dans les peintures antisalissures;

h) les organismes marins (poissons, mollusques, etc.) sont capables d'accumuler le TBT à des concentrations considérablement plus fortes que dans l'eau ambiante;

i) lorsque les apports s'interrompent, la contamination par le TBT peut disparaître dans un déaai relativement court (c'est-à-dire une année), même dans des milieux marins semi-fermés. Cependant, on dispose de très peu de données sur la dégradation du TBT au sein des sédiments marins anaérobies.

5. EXPOSITION HUMAINE AU TRIBUTYLETAIN ET AU TRIPHENYLETAIN, ET EVALUATION DU RISQUE

5.1. Potentiel toxique vis-à-vis des mammifères et de l'homme

5.1.1 Considérations d'ordre général

Le potentiel toxique des composés organostanniques a suscité une attention considérable dans les années 1950, et surtout après 1954 quand une intoxication de grande ampleur est survenue en France (IRPTC, 1978), provoquée par l'ingestion d'une spécialité pharmaceutique contenant du diiodure de diéthylétain ("Stalinon"). On recensa à cette occasion 210 cas, dont 98 eurent une issue fatale (NIOSH, 1976, in IRPTC). Les dérivés du triéthylétain se sont avérés être plus toxiques que ceux du diéthylétain et être notamment d'une extrême neurotoxicité, occasionnant un oedème grave et la destruction des gaines myéliniques (Chang et al., 1983). L'exposition humaine au triméthylétain a entraîné divers symptômes: céphalées, troubles de mémoire, diminution de la vigilance, crises et désorientation (Fortemps et al., 1978).

L'adjonction de groupes organiques à l'étain inorganique en vue d'obtenir des dérivés R_nSnX_4-n accroît l'activité biologique et le potentiel toxique, le maximum étant atteint avec n = 3 pour tous les types d'organismes vivants testés (Evans et Smith, 1975; Laughlin et Linden, 1985). Le radical X aniotique semble avoir peu d'effets sur le potentiel toxique (Maguire et Tkacz, 1985; Schweinfurth et Günzel, 1987).

Au sein d'une gamme donnée de dérivés tri-n-alkylstanniques, l'activité biologique vis-à-vis des mammifères commence par croître en fonction de la longueur de la chaîne carbonnée pour atteindre un maximum avec R = groupe éthyle, puis retomber rapidement quand la chaîne R continue à s'allonger: les composés tri-n-octylstanniques sont presque dénués de toxicité (Evans et Smith, 1975). Les sels de tributylétain sont, sur le plan toxicologique, situés entre les deux extrêmes que constituent d'une part les composés triméthyl- et triéthylstanniques hautement toxiques et d'autre part les dérivés octylstanniques relativement inoffensifs.

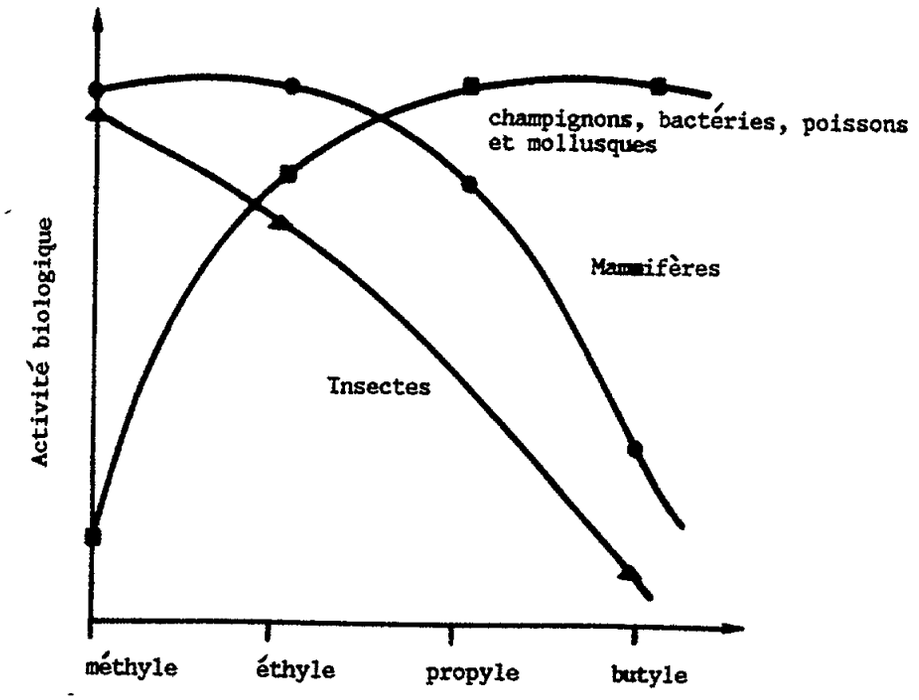

Fig. 12 Dégradation du TBT ajouté à des eaux fluviales présentant différentes concentrations de chlorophylle. D'après Lee et al. (1987)

4.6 Conclusions

Bien que bon nombre des données présentées soient récentes et incomplètes, on peut, à titre provisoire, dégager quelques conclusions sur le comportement du TBT et du TPT dans l'environnement:

a) le TBT et le TPT ont théoriquement un très faible potentiel de répartition dans l'air en raison de leur volatilité médiocre;

b) le TBT et le TPT présentent une plus forte affinité pour les sols et pour les sédiments que pour l'eau; dans les milieux aquatiques, ce seront par conséquent les sédiments qui constitueront le principal réservoir de ces deux produits;

c) En raison de leur affinité pour les sols et les sédiments, le TBT et le TPT ont une très faible mobilité dans les écosystèmes terrestres;

d) le TBT et le TPT sont dégradés, principalement par des mécanismes biologiques et photolytiques, en di et monophényl- ou monobutylétain, puis en étain inorganique, et ce dans un délai raisonnablement court;

e) en principe, le TBT et le TPT libérés dans les milieux terrestres ne devraient pas contaminer les écosystèmes marins éloignés en raison de leur faible mobilité dans l'air et les sédiments et de leur biodégradabilité;

L'inhalation peut être une voie d'introduction importante sur les lieux de travail où les modes d'utilisation (comme les traitements aux pesticides dans l'agriculture ou bien l'application et le décapage des peintures antisalissures) aboutissent à la formation d'aérosols et de particules contenant ces produits chimiques. On a observé que de brèves expositions au TPTOAc contenu dans des formulations techniques de fongicides occasionnaient des céphalées, des nausées, des vomissements et des pertes de connaissance chez des exploitants agricoles (Guardascione et Di Bosco, 1967).

Tableau XIII

Toxicité aiguë des composés TPT et TBT vis-à-vis des mammifères. Voie d'administration: orale, dose unique. Les valeurs DL_{50} sont exprimées en mg de TBTX ou TPTX par kg de poids corporel.

Composé	Espèce testée	DL_{50}	Référence
TPTOAc	souris	81-93	Bock, 1981
TPTCl	"	80-90	"
TPTOH	"	80-510	"
TPTOAc	rat	136-491	"
TPTCl	"	125-135	"
TPTOH	"	110-360	"
TPTOAc	cobaye	10-41	"
TBTOAc	souris	46	Pelikan & Cerny, 1968
TBTCl	"	117	Schweinfurth & Günzel, 1987
TBTF	rat	94	"
TBTCl	"	122	"
TBTO	"	127	"

Schweinfurth (1985) a étudié le potentiel toxique aigu du TBTO pulvérisé: il a relevé chez le rat une CL_{50} (4h) de 77 mg m^{-3} (particules totales) ou de 65 mg m^{-3} (particules d'un diamètre inférieur à 10 um). En raison de la tension de vapeur relativement faible du TBTO (environ $5X10^{-6}$ mmHg, à la température ambiante), plus de 99% des composés étaient associés à des particules dans ces expériences; l'air saturé à 20° C contient moins de 0,2 mg de TBTO par m^3. Lors d'une expérience où des rats ont été exposés à de l'air saturé en vapeur de TBTO (sans particules), on n'a observé que des effets minimes après des expositions uniques d'une durée de 7 heures (Schweinfurth, 1985).

Les résultats d'épreuves de toxicité cutanée aiguë chez des rats ont indiqué des valeurs de la DL_{50} de 605 et 505 mg kg^{-1} de poids corporel pour le TBTO et le TBT-benzoate respectivement (Klimmer, 1969). Une DL_{50} cutanée d'environ 450 mg kg^{-1} de poids corporel a été communiquée pour le TPTOAc chez des rats (voir Bock, 1981).

Expériences portants sur des doses répétées

Il n'est pas possible de prévoir la toxicité à long terme d'après les données obtenues lors des épreuves de toxicité aiguë par doses uniques. Afin de simuler l'apport de faibles doses sur de longues périodes, des épreuves de toxicité comportant l'administration de doses répétées sont réalisées afin d'obtenir une estimation du "niveau dénué de tout effet observé" ou niveau NOEL. Ce niveau représente la concentration qui n'entraîne pas d'effets nocifs sous des conditions bien précises.

Bock (1981) fait part d'une expérience au cours de laquelle 20 rats ont reçu pendant 4 mois une alimentation enrichie au TPTOAc. A raison de 100 mg de TPTOAc ou moins par kg de nourriture, on n'a pas décelé d'anomalies chez les rats; aux charges supérieures, le taux de croissance a été réduit; et à raison de 600 mg kg^{-1}, 30% des animaux sont morts. Gaines et Kimbrough (1968) ont constaté que 400 mg kg^{-1} dans le régime alimentaire entraînait la mort d'un groupe entier de 10 rats; à 200 et 100 mg kg^{-1}, tous les rat survivaient pendant 14 semaines; les rats recevant la dose de 100 mg kg^{-1} présentaient un comportement normal, hormis une prise moindre de nourriture. Des cobayes ont manifesté une sensibilité plus élevée; avec 12 mg de TPTOAc par kg de nourriture, sur 6 animaux traités, 5 sont morts dans un délai d'une année. Dans une autre expérience, des groupes de cobayes traités avec de la nourriture contenant 1,0 et 5,0 mg de TPTOAc par kg ont présenté un taux de mortalité qui n'était pas significativement supérieur à celui des témoins sur une période de 392 jours, bien qu'on ait constaté une diminution de la prise de nourriture même si celle-ci ne contenait qu'1 mg kg^{-1}. Avec les composés TPT, on n'a pas observé les lésions typiques occasionnées au système nerveux central par les composés triéthylstanniques (à savoir: teneur en eau accrue, lésions histologiques (Chang et al., 1983).

De nouvelles études ont montré que les composés TBT n'entraînent pas de lésions du système nerveux central comme c'est le cas avec les triméthyl- et les triéthylétains; le principal organe cible du TBT semble être le système lymphatique. Schweinfurth (1985) a constaté que 100 mg de TBTO pat kg de nourriture suffisaient à réduire le poids du thymus chez de jeunes rats après des traitements de 4 et de 13 semaines; d'autres auteurs ont obtenu des effets semblables avec 20 mg de TBTO par kg de nourriture lors d'une expérience d'une durée de 4 semaines menée chez de jeunes rats (Krajnc et al., 1984). On a observé une suppression de la réponse immunitaire dépendante du thymus et de la résistance non spécifique chez des rats recevant 20 mg de TBT et plus par kg de nourriture (voir Schweinfurth et Günzel, 1987). Schweinfurth et Günzel (1987) ont évalué la toxicité du TBTO après exposition répétée par inhalation: des groupes de 20 rats ont été placés dans des caissons n'exposant que le museau à raison de 4 heures par jour, cinq jours par semaine, pendant 29 à 32 jours (soit 21-24 cures de 4 heures chacune, à des concentrations de 0, 0,03 (vapeur), 0,16 (vapeur) et 2,8 (aérosol) mg m^{-3} de TBTO. La concentration de 0,16 mg m^{-3} constitue, à une première approximation, la tension de vapeur à l'équilibre à la température ambiante; on n'a observé aucun effet à ce niveau de contamination de l'air. Toutefois, avec 2,8 mg m^{-3} d'aérosol contenant du TBT, 11 rats sont morts et les autres ont présenté des réactions inflammatoires le long de l'appareil respiratoire ainsi que des effets lymphotoxiques, de l'apathie et une souffrance respiratoire.

5.1.3 Effets chroniques chez les mammifères

Potentiel embryotoxique et tératogène

Dans une étude récente menée avec un système de culture d'organes comprenant des bourgeons de membre (Krowke et al. (1986), des niveaux de 0,03 ug l^{-1} et plus de TBTO ont entravé les processus de différenciation morphologique. On a enregistré une augmentation des cas de fente palatine chez des foetus de rat ayant reçu des doses orales de 11,7 mg kg^{-1} et plus de TBTO. On a également observé des fentes palatines chez des rats traités au TBTO administré à raison de 18 mg kg^{-1} (Schweinfurth et Günzel, 1987).

Potentiel cancérigène et mutagène

Des études portant sur ces aspects du potentiel toxique des composés triorganostanniques, et notamment du TBTO, sont en cours.

D'après des résultats préliminaires obtenus au terme de périodes de traitement de deux années, le TBTO administré à raison de 50 mg kg^{-1} dans la nourriture a entraîné une hausse de la fréquence des tumeurs bénignes dont le taux naturel est déjà élevé, telles que l'adénome de l'hypophyse et de la médullo-surrénale et, uniquement chez les mâles, de l'adénome de la parathyroïde (Wester et al., 1986). Ces effets cancérigènes du TBTO peuvent être dus à une interférence avec le système endocrinien, à une accélération du processus de vieillissement ou à une immuno-modulation; l'intervention d'un mécanisme génotoxique semble par contre peu probable.

Cependant, Schweinfurth et Günzel (1987) déclarent que l'on ne dispose pas de preuve d'un potentiel mutagène du TBTO puisque celui-ci n'a pas permis d'induire des mutations ponctuelles chez Salmonella typhimurium dans le test d'Ames ni d'altérations génétiques chez la levure Saccharomyces cerevisiae. Lors de l'épreuve in vitro sur les lymphocytes humains, on n'a décelé aucun indice de mutations chromosomiques.

5.1.4 Apport quotidien admissible de l'oxyde de tributylétain proposé à titre provisoire pour l'homme

La FOA et l'OMS ont proposé en 1971 un apport quotidien admissible pour l'homme qu'elles ont fixé à 0,5 ug kg^{-1} de poids corporel pour le TPTOAc, le TPTOH et le TPTCl. Bien que la fixation d'un apport quotidien admissible soit généralement malaisée du fait qu'elle nécessite une quantification de la dose maximale considérée comme inoffensive quand celle-ci est reçue par l'homme sur la durée de la vie, on s'est efforcé récemment d'estimer cet apport pour le TBTO chez l'homme; un comité du ministère japonais de la Santé et de la Prévoyance sociale a proposé un apport quotidien admissible pour l'homme égal à 1,6 ug de TBTO kg^{-1} de poids corporel; de leur coté, Schweinfurth et Günzel (1987) ont calculé une valeur provisoire de 3,2 ug TBTO kg^{-1} de poids corporel.

5.2 Niveaux du TBT dans les produits comestibles de la mer; charges potentielles et évaluation du risque pour l'homme

Si l'on postule un apport quotidien admissible de 1,6 ug TBT kg^{-1} de poids corporel, un individu pesant 60 kg pourrait ingérer 96 ug de TBT par jour. En retenant une consommation de 100 g (poids humide) de produits de la mer par jour, cet apport quotidien correspond à un niveau de contamination "admissible" de TBT dans le poisson et les coquillages d'environ 1 mg TBT kg^{-1} de produits de la mer (poids humide).

Les principaux types de composés organostanniques décelés dans le poisson et les coquillages provenant d'environnements contaminés sont les tri-, di- et monobutylétains. Une contamination par le TPT d'échantillons de produits de la mer n'a pas été signalée dans la littérature, et des dérivés méthylstanniques ne sont décelés qu'épisodiquement et uniquement à de faibles concentrations (Tugrul et al., 1983). Toutefois, les niveaux de TBT dans les huîtres et le poisson peuvent dépasser 1000 ug (de TBT) kg^{-1} de poids humide (Alzieu et al., 1986; Short et Thrower, 1986) soit dans les eaux extrêmement polluées soit dans l'aquaculture, par exemple celle du saumon élevé dans des cages à filets traités au TBT. Davies et McKie (1987) ont observé que le saumon de l'Atlantique (Salmo salar) de taille commerciale élevé par des exploitations utilisant des filets traités au TBT contenait ordinairement 0,5-1,0 mg TBT kg^{-1} de tissu musculaire poids humide. Short et Thrower (1986a) ont constaté que les niveaux de TBT dans l'eau provenant des cages marines où le saumon a été conservé pendant 19 mois et a accumulé environ 1 mg TBT kg^{-1} de poids humide variaient de 18 à 65 ng l^{-1}. Ces données indiquent qu'un niveau "inoffensif" provisoire d'environ 10 ng TBT l^{-1} dans l'eau de mer peut être adéquat pour la protection des consommateurs de produits de la mer.

6. EFFETS DES COMPOSES TRIALKYLSTANNIQUES SUR LES BIOTES MARINS

On a commencé à se préoccuper des effets de tributylétain sur les organismes marins lorsqu'on a observé un épaississement marqué de la coquille de l'huître creuse Crassostrea gigas à proximité de ports de plaisance (Alzieu et al., 1982; Alzieu, 1986). Des preuves partielles d'une relation de cause à effet ont été relevées dans le Bassin d'Arcachon, France, et elles ont été pleinement confirmées par la suite grâce à des études menées en Grande-Bretagne et en Amérique du Nord. Ces résultats ont entraîné un rapide essor des recherches menées sur les effets exercés par le TBT sur une large gamme d'organismes, en recourant à des épreuves de toxicité aiguë à court terme afin de détecter les effets sublétaux.

6.1 Toxicité aiguë

Les épreuves de toxicité aiguë sont réalisées afin de déterminer la concentration létale médiane (CL_{50}), soit la concentration de produit toxique dans l'eau nécessaire pour tuer 50% des organismes traités dans un délai donné. La durée de l'exposition est généralement brève dans les épreuves de toxicité aiguë (1 à 7 jours). Comme on l'a vu plus haut (section 5.1.1), les composés de tributylétain sont hautement toxiques vis-à-vis de la vie aquatique et c'est la raison pour laquelle on les emploie comme agents antisalissures mais ils sont pareillemenmt toxiques vis-à-vis d'autres organismes non visés par l'action antisalissures. Dans la série des tri-n-alkylétains, la toxicité suit une croissance exponentielle depuis les composés triméthylstanniques jusqu'aux composés tributylstanniques (fig. 13); sur la figure 14, les données concernant la toxicité aiguë (inverse de la CL_{50}) vis-à-vis de Daphnia magna sont reportées en fonction de la longueur de la chaîne alcoyle.

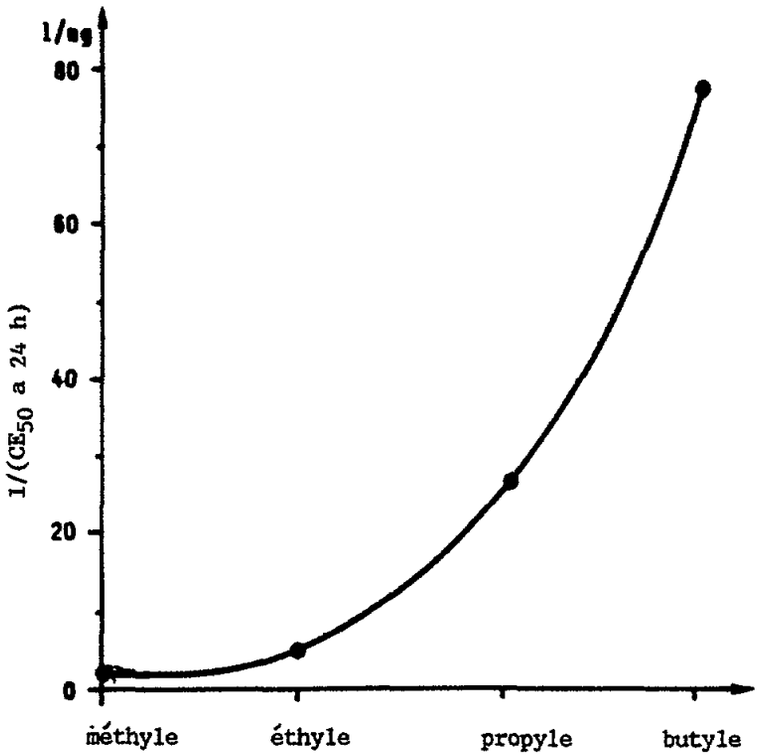

Fig. 14 Toxicité d'une série de tri-n-alkylétains vis-à-vis de Daphnia magna (d'après Vighi et Calamari, 1985)

L'activité toxique d'un produit chimique est rigoureusement liée, sous des conditions environnementales données, à ses propriétés structurales, physico-chimiques et de répartition. Des études récentes ont démontré que les concentrations létales peuvent être quantitativement en rapport avec la structure du produit toxique (relation quantitative activité-structure, QSAR). En utilisant des larves du crabe Rhithropanopeus harrisii exposées à 8 composés organostanniques différents, Laughlin et al., (1984) ont constaté que les CL_{50}s obtenues pour un délai d'exposition de 10-12 jours (correspondant à la durée du développement zoéal) étaient en rapport avec le paramètre de Hansch, avec la constante de Leo et avec la superficie totale de la molécule. la toxicité augmentait, depuis les composés triméthylstannniques jusqu'aux composés tricyclohexylstanniques. Les résultats que Laughlin et Linder (1985) ont obtenus pour certains homologues di et triorganostanniques sont indiqués sur la figure 15.

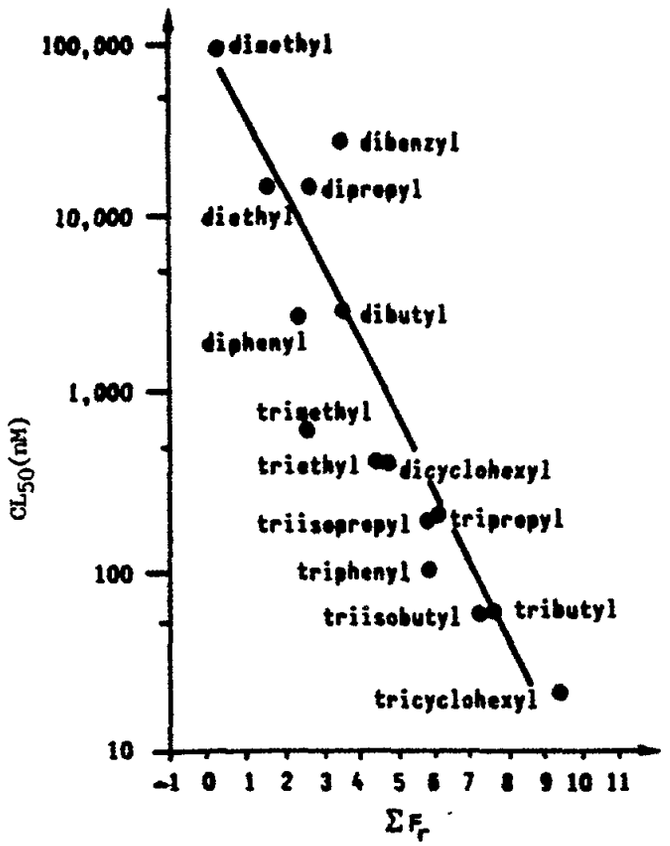

Fig. 15 Corrélation entre les valeurs de la CL_{50} de larves du crabe Rhithropanopeus harrisii (durée d'exposition: 10-12 jours) et la constante de Leo (un indice du comportement hydrophobe) pour certains homologues di- et triorganostanniques. D'après Laughlin et Linden (1985)

Vighi et Calamari (1985) ont calculé la CL_{50} (mg l^{-1}) à 24 heures de composés organostanniques pour Daphnia magna à l'aide du coefficient de partage octanol-eau (K_{oe}) et du cologarithme de la constante de dissociation acide (pKa) à partir de l'équation:

$$\text{Log } 1\ CL_{50} \text{ à } 24\ h = 0{,}412 \text{ Log } K_{oe} + 0{,}523 \text{ pKa} + 0{,}099$$

où la CL_{50} à 24 h est exprimée comme l'inverse. La figure 16 présente la relation entre les données de toxicité expérimentales et celles de toxicité calculées obtenues pour Daphnia magna avec quelques composés mono, di et triorganostanniques.

Des QSAR ont récemment été obtenues pour plusieurs classes de produits chimiques et se sont avérées exactes pour des séries rigoureusement homologues de molécules ainsi que pour des composés relativement non homologues. A l'heure actuelle, cette démarche ne saurait pourtant remplacer les essais menés au laboratoire et sur le terrain; mais avec le perfectionnement constant de leur pouvoir prévisionnel, les QSAR peuvent grandement contribuer à la toxicologie environnementale en réduisant (mais en ne remplaçant probablement pas) le nombre des expériences réalisées.

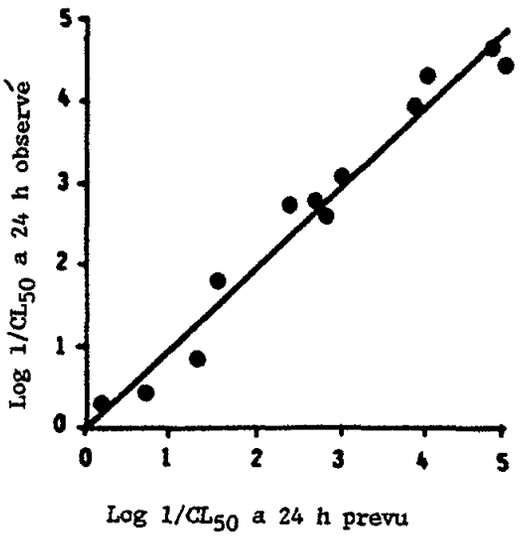

Fig. 16 Relation entre les données de la toxicité aiguë observée et de la toxicité aiguë calculée chez Daphnia magna (Vighi et Calamari, 1985). Les valeurs de la CL_{50} sont exprimées en mg l^{-1}

Néanmoins, cette combinaison de la démarche expérimentale et de la démarche théorique confirme que le TBT et le TPT sont parmi les plus toxiques des organostanniques vis-à-vis des organismes aquatiques. Le tableau XIV offre une compilation de données expérimentales sur la toxicité aiguë de composés organostanniques vis-à-vis d'organismes aquatiques non visés par la prévention antisalissures.

D'une manière générale, les larves et les organismes jeunes sont plus sensibles que les adultes à l'action toxique des composés organostanniques. Pour illustrer ce point, le tableau XI présente les résultats d'épreuves de toxicité parallèle menées chez quatre espèces (Thain, 1983). Ces données indiquent clairement que la sensibilité de la larve peut ne pas être en rapport avec celle de l'adulte. Par exemple, l'huître creuse adulte est la plus résistante au TBTO avec une CL_{50} à 24 h égale à 1800 ug TBT l^{-1}, alors que la larve est la plus sensible parmi les 4 espèces énumérées sur le tableau.

Dans le contexte du présent rapport, les données sur la toxicité aiguë sont très utiles pour évaluer la sensibilité comparée d'une vaste gamme d'organismes à leurs divers stades de vie. Elles fournissent également une indication sur les effets nocifs d'un déversement accidentel de produit chimique, sur les concentrations nécessaires pour obtenir une destruction totale de certains insectes tels que les mollusques d'eau douce qui sont les hôtes intermédiaires du parasite de la schistosomiase (bilharziose). Mais ces données ne permettent guère de prévoir les effets des faibles concentrations qui peuvent se rencontrer dans le milieu aquatique sur une longue période de temps.

Tableau XIV

Valeurs de la toxicité aiguë de composés triorganostanniques vis-à-vis d'organismes aquatiques non visés par la prévention antisalissures.

Organisme étudié	Composé	Concentration dans l'eau (ug l^{-1})	Effet	Référence
POISSON, eau douce				
Carassius auratus (poisson rouge)	TBTO	75	CL_{100} 24 h	Floch et al. (1964)
Salmo gairdneri (truite arc-en-ciel)	TBTO	28	CL_{50} 24 h	Alabaster (1969)
Salmo gairdneri (truite arc-en-ciel)	TBTO	21	CL_{50} 48 h	Alabaster (1969)
Lebistes reticulatus (guppy)	TBTO	75	CL_{100} 24 h	Floch et al. (1964)
Lebistes reticulatus (guppy)	TBTO	39	CL_{50} 7 j	Polster et Halacka (1971)
Tilapia mossambica (tilapie du Mozambique)	TBTO	28	CL_{50} 24 h	Matthiessen (1974)
Ictalurus punctatus (poisson-chat)	TBTO	12	CL_{50} 96 h	M&T Chemical Co. (1976a)
Lepomis macrochirus (crapet arlequin)	TBTO	7,6	CL_{50} 96 h	M&T Chemical Co. (1976b)
Fundulus heteroclitus (choquemort)	TBTO	24	CL_{50} 96 h	M&T Chemical Co. (1976c)
Lebistes reticulatus (guppy) frai	TBTO	10-20	CL_{50} 24 h	Schatzberg & Harris (1978)
Salmo gairdneri (truite arc-en-ciel)	TBTO	6,9	CL_{50} 96 h	M&T Chemical Co. (1978)
Lebistes reticulatus (guppy)	TBTCl	21	CL_{50} 7 j	Polster et Halacka (1971)
Lebistes reticulatus (guppy)	TBTOAc	28	CL_{50} 7 j	Polster et Halacka (1971)
Cyprinus carpio (carpe)	TPTOAc	521	CL_{50} 24 h	Bock (1981)
Cyprinus carpio (carpe)	TPTOAc	320	CL_{50} 48 h	Bock (1981)
Carassius auratus (poisson rouge)	TPTOAc	75	CL_{100} 24 h	Floch et al. (1964)

Table XIV (suite)

Test Organism	Compound	Concentration in water (ug l^{-1})	Effect	Reference
Gambusia affinis (gambusie)	TPTOAc	400	CL_{100} 24 h	Gras et Rioux (1965)
Anguilla anguilla (anguille)	TPTOAc	400	CL_{100} 24 h	Gras et Rioux (1965)
Carassius auratus (poisson rouge)	TPTCl	250	CL_{100} 24 h	Floch et Deschiens (1962)
Salmo gairdneri (truite arc-en-ciel)	TPTOH	78	CL_{50} 24 h	Tooby et al. (1975)
POISSON, eau salée				
Alburnus alburnus (albule)	TBTO	13-17	CL_{50} 96 h	Lindén et al. (1979)
Cyprinodon variegatus (Epinoche)	TBTO	18	CL_{50} 7 j	Ward et al. (1981)
Cyprinodon variegatus (Epinoche)	TBTO	1	CL_{50} 14 j	Ward et al. (1981)
Cyprinodon variegatus (Epinoche)	TBTO	0,96	CL_{50} 21 j	Ward et al. (1981)
Solea solea (sole), adulte	TBTO	88	CL_{50} 48 h	Thain (1983)
Solea solea (sole), larve	TBTO	8,5	CL_{50} 48 h	Thain (1983)
Solea solea (sole), adulte	TBTO	36	CL_{50} 96 h	Thain (1983)
Solea solea (sole), larve	TBTO	2,1	CL_{50} 96 h	Thain (1983)
Oncorhyncus tshawytscha (saumon royal)	TBTO	1,5	CL_{50} 96 h	Short et Thrower (1986b)
MOLLUSQUES				
Crassostrea gigas (Huître creuse), adulte	TBTO	1800	CL_{50} 48 h	Thain (1983)
Mytilus edulis (moule commune), adulte	TBTO	300	CL_{50} 48 h	Thain (1983)

Table XIV (suite)

Test Organism	Compound	Concentration in water (ug l^{-1})	Effect	Reference
CRUSTACES				
Daphnia magna (puce d'eau)	TBTO	1,7	CL_{50} 48 h	M&T Chemical Co. (1976d)
Crangon crangon (crevette grise)	TBTO	41	CL_{50} 96 h	Thain (1983)
Crangon crangon (crevette grise), larve	TBTO	1,5	CL_{50} 96 h	Thain (1983)
Acartia tonsa (copépode)	TBTO	1,0	CL_{50} 96 h	U'ren (1983)
Daphnia magna (puce d'eau)	TBTCl	13	CL_{50} 24 h	Vighi et Calamari (1985)
Acartia tonsa (copépode)	TBTCl	1,1	CL_{50} 48 h	Bushong et al. (1987)
Eurytemora affinis (copépode)	TBTCl	0,6	CL_{50} 72 h	Bushong et al. (1987)
Acanthomysis sculpta (mysis), jeune	Lixiviat de TBT	0,42	CL_{50} 96 h	Davidson et al. (1986)
ALGUES				
Skeletonema costatum (diatomée marine)	TBTO	1-18	algistatique dans un délai de 5 jours	Thain (1983)
Skeletonema costatum (diatomée marine)	TBTO magg	18	algicide dans un délai de 5 jours	Thain (1983)
Skeletonema costatum (diatomée marine)	TBTO	0,1	pas de croissance	Beaumont et Newman (1986)

6.2 Toxicité chronique et sublétale

Etant donné que l'effet du tributylétain dans les estuaires a d'abord été perçu comme un épaississement des coquilles d'huître, une masse considérable de travaux ont été réalisés pour étudier les effets sublétaux chez ces espèces. Dans le même temps, des effets sublétaux du tributylétain ont également été observés chez d'autres espèces ou stades de vie qui sont connus pour être sensibles à la pollution. La plupart des données ont été récapitulées par Waldock, Thain et Waite (1987) et un choix de celles-ci est présenté dans la présente section.

Tableau XV

Concentrations toxiques aiguës de l'oxyde de bis (tributylétain) (ou TBTO) pour les adultes et larves de quatre espèces (Thain, 1983).

Espèce	CL_{50} 48 h (ug TBTO l^{-1}) adulte	larve
Crassostrea gigas (huître creuse)	1800	1,6
Mytilus edulis (moule commune)	300	2,3
Crangon crangon (crevette grise)	73	6,5
Solea solea (sole)	88	8,5

Mollusques: bivalves

Alzieu et al. (1980; 1982; 1986), Alzieu et Portmann (1984) ont observé des anomalies affectant la calcification de la coquille de l'huître creuse Crassostrea gigas, provoquées par le tributylétain émanant des peintures antisalissures utilisées à des fins maritimes. Alzieu et al. (1982) ont relevé des malformations de la coquille à 0,2 ug l^{-1} de lixiviat de TBTF (déterminé comme étain total) au bout d'une exposition de 100 jours. Waldock et Thain (1983) ont constaté que les huîtres creuses présentaient une croissance médiocre ainsi que d'importantes anomalies dans le développement de leur coquille à des concentrations de tributylétain de 0,15 ug l^{-1}, sous des conditions de laboratoire. Pareillement, des concentrations de tributylétain de l'ordre de 1 ug l^{-1} ont entraîné une diminution marquée du poids des huîtres (Valkirs et al., 1987); Gendron (1985) a relevé des anomalies de la calcification de l'huître creuse exposée à 0,05 ug l^{-1} de tributylétain.

Les effets de l'exposition du naissain de l'huître creuse à de l'acétate de TBT sont indiqués sur le tableau XVI.

Lawler et Aldrich (1987) ont exposé du naissain de Crassostrea gigas à de faibles niveaux de TBTO et ils ont observé les effets exercés sur la consommation d'oxygène, le taux d'alimentation, la compensation de l'hypoxie et le taux de croissance. Des effets importants ont été enregistrés à des niveaux de 0,05 ug TBTO l^{-1} pour la consommation d'oxygène et le taux d'alimentation, de 0,02 ug l^{-1} pour la croissance et à des niveaux aussi faibles que 0,01 ug l^{-1} pour la compensation de l'hypoxie.

Des expériences à long terme de microcosmes à flux continu ont montré qu'on assistait à une réduction de l'abondance de plusieurs espèces marines par suite de l'exposition à des concentrations de 0,5 à 1,8 ug TBT l^{-1}. Des concentrations de tributylétain égales ou supérieures à 0,1 ug l^{-1} ont entraîné une baisse de l'indice de condition de l'huître Crassostrea virginica, une réduction importante du nombre d'espèces et de la variété des espèces des organismes qui se fixaient à la surface de plaques vierges (Henderson, 1986).

Tableau XVI

Effets de l'exposition du naissain de l'huître creuse à de l'acétate de TBT (His et Roberts, 1983)

Acétate de TBT (ug l^{-1})	Effet
1,0	véligères anormales, malformation des trocophores
0,5	anomalies des larves, mortalité totale au bout de 8 jours
0,2	perturbation de l'assimilation des aliments, mortalité totale au bout de jours
0,1	croissance lente, mortalité totale au bout de 12 jours
0,05	croissance lente, mortalité élevée au bout de 10 jours
0,02	niveau NOEL: aucun effet observé

Les véligères du clam Mercenaria mercenaria ont présenté une modification de leur taux de croissance après une exposition à 0,05 ug l^{-1} et plus de TBT (Laughlin et al., 1987).

Stromgren et Bongard (1987) ont enregistré une réduction de la croissance de jeunes moules Mytilus edulis à des niveaux d'exposition de 0,4 ug TBTO l^{-1}.

On n'a pas constaté d'effets génotoxiques du tributylétain chez les larves de la moule Mytilus edulis lors des épreuves de rencensement des échanges de chromatides soeurs et des altérations chromosomiques (Dixon et Prosser, 1986).

Mollusques: Gastéropodes

Les composés organostanniques se sont avérés provoquer l'apparition de caractères mâles (imposex) chez la femelle Nassarius obsoletus et chez la femelle Nucella lapillus (Smith, 1981; Bryan et al., 1986; Gibbs et Bryan, 1986) à des concentrations voisines de 1 ng l^{-1}. Il s'agit là de l'effet le plus sensible relevé pour le TBT et c'est pourquoi on l'a utilisé comme épreuve biologique sur le terrain pour mesurer les effets liés aux concentrations dans les eaux côtières et estuariennes. Par exemple, Davies et al. (1987) ont utilisé le degré de l'imposex chez Nucella comme indicateur de la pollution des Lochs de la mer d'Ecosse par le tributylétain émanant des petites embarcations et des exploitations de salmoniculture à cages.

Crustacés

Davidson et al. (1986) ont observé une réduction de l'émission de jeunes moules viables après reproduction de la mysis Acanthomysis sculpta exposée à 0,14 ug l^{-1} de TBT lixivié à partir de plaques revêtues d'une peinture antisalissures.

Weis et al. (1987) ont exposé le crabe appelant Uca pugilator au TBTO et ils ont constaté qu'à ug l^{-1} les processus de régénération des membres étaient retardés et que des déformations survenaient.

Echinodermes

Walsh et al. (1986) ont observé une inhibition de la régénération des bras de l'ophiure Ophioderma brevispina après exposition à 0,1 ug l^{-1} de TBTO et de TPTO.

Poisson

La truite arc-en-ciel Salmo gairdneri, exposée à 0,2 et 1,0 ug l^{-1} de TBTCl pour 110 jours, a présenté une diminution de son taux de croissance qui était fonction de la dose. On a relevé un niveau NOEL inférieur à 0,2 ug l^{-1} (Seinen et al., 1981).

7. EVALUATION DU RISQUE POUR LES BIOTES MARINS

7.1 Concentrations entraînant des effets

A la section précédente, on a présenté un choix succinct de données sur les effets létaux aigus et sublétaux chroniques des composés triorganostanniques contenus dans les peintures et les revêtements antisalissures. La plupart de ces données ont trait au TBT; les autres triorganostanniques ont été beaucoup moins étudiés. Cependant, les données communiquées aux sections antérieures du présent rapport indiquent que le tributylétain est probablement le plus toxique des composés, de sorte qu'on ne devrait probablement pas assister à des effets des autres triorganostanniques sur les organismes aquatiques aux concentrations pour lesquelles le TBT a peu ou pas du tout d'effets.

L'effet le plus sensible décelé avec le TBT consiste en l'apparition d'imposex chez certains mollusques gastropodes à des concentratins supérieures à 1 ng l^{-1}. Les effets exercés sur d'autres mollusques se manifestent à des concentrations égales et supérieures à 10 ng l^{-1}, et sur les poissons et crustacés à des concentrations égales et supérieures à 100 ng l^{-1} (Waldock, Thain et Waite, 1987).

7.2 Concentrations dans l'environnement

Il n'existe pas de données publiées sur les concentrations des triorganostanniques dans les eaux de la Méditerranée, bien que certains laboratoires aient commencé à recueillir des informations de ce type. Par conséquent, pour établir les concentrations susceptibles d'être présentes aux "sites critiques" prévisibles - ports de plaisance, marinas - il faut recourir soit à des calculs fondés sur les usages connus et les propriétés physiques des composés tributylstanniques, soit aux données de la surveillance continue recueillies dans des pays situés en dehors de la zone méditerranéenne.

Concentrations prévues dans les marinas

Si l'on admet que le TBTCl se trouve dans les eaux marines sous la forme indissociée (Junk et Richard, 1987), la répartition à l'équilibre dans un modèle environnemental peut être calculée en adoptant la méthode de la fugacité (Mackay et Paterson, 1981).

Un port d'une superficie de 10.000 m^2, d'une profondeur moyenne de 3 m (soit un volume d'eau de 30.000 m^3), contenant 0,3 m^3 d'organismes aquatiques et 0,45 m^3 de solides en suspension, avec une profondeur de 10 cm de sédiment accessible (soit un volume de 1.000 m^3) est censé recevoir 100 bateaux représentant 1.000 m^2 de surface peinte qui émet 50 mg m^{-2} j^{-1} (UK DOE, 1986), ce qui correspond à une émission quotidienne d'environ 0,15 mol de dérivés TBT. S'agissant d'une première approximation, on ne tient pas compte de la dilution due au renouvellement des eaux, de la dégradation ou de la spéciation chimique, et on postule une durée d'exposition de 20 jours des eaux aux émissions de TBT. Comme le TBTCl est un produit faiblement volatile (Maguire et Tkacz, 1985), on retient arbitrairement une valeur de 10^{-5} mmHg pour la tension de vapeur, car des valeurs de 10^{-3} ou moins ont très peu d'influence sur la répartition dans un milieu aqueux (Holysh et al., 1986). Les coefficients de partage sédiment/eau (Kp) et organisme/eau (FBC) sont calculés d'après le partage octanol/eau (K_{oe}), en adoptant la méthode de Karickhoff et al. (1979) et de Veith et al. (1979); Le K_{oe} est calculé d'après la solubilité dans l'eau à l'aide de l'équation proposée par Yalkowsky et al. (1983). Une solubilité dans l'eau de 50 mg l^{-1} est choisie d'après les données bibliographiques (Blunden et al., 1984). Les résultats de cette simulation sont présentés sur le tableau XVII.

Cette simulation extrêmement simplifiée indique que des concentrations de TBTCl supérieures à 1 ug l^{-1} peuvent être présentes aux "sites critiques". Les valeurs effectives doivent être plus faibles quand interviennent des processus de dégradation et des échanges d'eau.

Concentrations mesurées dans l'environnement

On a donné à la section 4.4.3. des concentrations de triorganostanniques décelées dans l'eau de mer. Dans les zones où se concentrent les bateaux de plaisance, les concentratins peuvent dépasser 1 ug l^{-1}, comme le prévoit le modèle ci-dessus. Les processus de dilution et de dégradation doivent réduire ces niveaux à 10 ng l^{-1} et moins dans les eaux qui sont plus au large.

Tableau XVII

Répartition à l'équilibre du TBTCl au sein d'un modèle environnemental dépourvu de renouvellement des eaux ou de transformations chimiques et comportant un apport de 3 mol de TBTCl en 20 jours dû à une surface peinte de 1.000 m^2 émettant 50 mg m^{-2} j^{-1}.

Compartiment de l'environnement	Volume accessible	Répartition en %	mol m^{-3}	mg kg^{-1}
Eau	30.000	5,82	$5,8\ 10^{-6}$	$1,9\ 10^{-3}$
Biotes aquatiques	0,3	0,04	$3,7\ 10^{-3}$	1,2
Sédim. en suspension*	0,45	0,04	$2,8\ 10^{-3}$	0,6
sédiments*	1.000	94,10	$2,8\ 10^{-3}$	0,6

* Densité des sédiments = 1,5 kg dm^{-3}

7.3 Risque pour les biotes marins

Il est évident que les concentrations décelées dans les "sites critiques" (1 ug l^{-1} TBTO) sont susceptibles d'avoir des effets toxiques aigus sur les organismes sensibles et des effets chroniques sur ceux qui ont une plus grande résistance au TBT. Ces effets doivent affecter de moins en moins d'espèces à mesure que les concentrations diminuent, et il se peut qu'on ait affaire à très peu d'effets pour des concentrations inférieures à 1 ng l^{-1} TBTO. Cependant, il se peut que cette réduction de mille fois ne soit pas facilement obtenue dans des eaux fermées et il est manifeste qu'il doit exister des sites où l'impact des triorganostanniques sur les biotes marins locaux dépasse les limites admissibles. Le degré de protection qu'il est nécessaire d'assurer varie d'un emplacement à l'autre, mais des normes appropriées de qualité des eaux se situent entre 1 et 20 ng l^{-1} TBTO.

Les données présentées à la section 5.2 autorisent à penser que l'apport quotidien admissible de 1,6 ug TBT kg^{-1} de poids corporel, pour le TBT dans les produits de la mer, serait associé à une norme de 10 ng TBT l^{-1} pour la qualité de l'eau ambiante. Même si l'on tient compte des erreurs affectant certaines des hypothèses retenues pour les calculs, il est probable que les mesures prises pour protéger la vie aquatique permettront également de protéger la santé humaine.

8. DISPOSITIONS NATIONALES ET INTERNATIONALES EXISTANTES POUR LA PREVENTION DE LA POLLUTION MARINE

Le gouvernement français est le premier à avoir réglementé l'emploi des peintures antisalissures contenant des composés organostanniques (janvier 1982) lorsqu'il a prohibé l'usage de peintures contenant plus de 3% en poids de ces composés pour la protection des carènes de navires d'un tonnage inférieur à 25 tonnes (Alzieu, 1986). Cette première mesure concernait le littoral français de l'Atlantique et de la Manche. Un deuxième décret (16 septembre 1982) a étendu l'interdiction à l'ensemble de la zone littorale française et à toutes les peintures à base d'organostanniques. Les réglementations actuelles, en vigueur depuis février 1987, interdisent l'emploi des peintures antisalissures contenant des organostanniques pour tous les bateaux et embarcations d'une longueur inférieure à 25 m, à l'exception de ceux dont la coque est constituée d'un alliage.

En janvier 1986, le Royaume-Uni a interdit la vente au détail et la fourniture de peintures antisalissures contenant des organostanniques à des taux excédant 7,5% en poids d'étain total dans le produit sec pour les peintures de copolymères, et 2,5% d'étain total dans les peintures de libre association (UK DOE, 1986). Une nouvelle réglementation ramenant de 7,5 à 5,5% la teneur maximale d'étain autorisée dans les peintures de copolymères a été instituée en janvier 1987 (Abel et al., 1987). Ces réglementations étaient conçues pour s'appliquer aux petits bateaux de plaisance qui peuvent se concentrer dans des zones où les échanges d'eau sont réduits et entraînent de ce fait une contamination locale élevée. Dans le même temps, une limite supérieure a été fixée pour la teneur en organostanniques des peintures de copolymères, et la vente au détail des peintures de libre association conenant de fortes teneurs en composés organostanniques a été interdite. L'efficacité de ces mesures a été mesurée par la surveillance continue de l'environnement, l'objectif consistant à obtenir une baisse des concentrations en dessous d'une norme provisoire de qualité de l'eau fixée à 20 ng l^{-1} TBT. Les résultats

ont plaidé en faveur d'une proscription complète de l'emploi des composés triorganostanniques sur les bateaux d'une longueur totale inférieure à 25 m et sur les ouvrages utilisés dans les entreprises de pisciculture et de conchyliculture (Abel et al., 1987).

La Suisse et l'Allemagne ont interdit l'emploi de TBT dans les peintures antisalissures dans les eaux douces (Champ et Pugh, 1987). En Italie, l'emploi des biocides organostanniques a été, depuis mai 1985, interdit pour les eaux des systèmes de refroidissement industriels rejetées dans les zones de conchyliculture. Dans d'autres pays européens, la lutte contre la pollution par les organostanniques est actuellement à l'étude.

Le Canada et les Etats-Unis envisagent actuellement l'enregistrement des peintures antisalissures. L'Environmental Protection Agency (EPA) des Etats-Unis, en lançant son Etude spéciale sur le TBT, a relevé d'importantes lacunes dans l'information étayant l'enregistrement du TBT destiné aux peintures antisalissures. Afin de répondre pleinement aux besoins en données, l'EPA a prévu l'émission d'une série d'"avis d'appel de données" à l'intention des intéressés soumis à l'enregistrement (Champ et Pugh, 1987). Dans le même temps, certains des Etats constituant les Etats-Unis ont adopté ou envisagent actuellement des mesures de restriction et de réglementation de l'emploi des organostanniques analogues à celle récemment adoptées par le gouvernement britannique.

Au niveau de la Communauté européenne, une proposition d'interdiction de la vente au public de peintures contenant des organostanniques ainsi que de l'emploi de ces peintures sur les bateaux de moins de 25 m et sur les filets et cages des entreprises piscicoles est en cours d'examen par les Etats membres.

La Commission de la Convention sur la protection de l'environnement marin de la zone de la mer Baltique (Convention d'Helsinki) a récemment adopté (février 1988) la recommandation suivante:

"RECOMMANDE que les gouvernements des Parties contractantes à la Convention d'Helsinki:

a) prennent, le plus tôt possible mais pas plus tard que 1991, des mesures efficaces pour éliminer la pollution de ce type;

b) incluent dans les mesures prises, comme première étape, une interdiction de la vente au détail ou de l'emploi des peintures antisalissures pour les bateaux de plaisance et les cages et filets à poissons;

c) envisagent la nécessité d'apporter des restrictions à d'autres usages des composés organostanniques dans les peintures antisalissures, par exemple sur les navires long-courriers et les ouvrages sous-marins;

RECOMMANDE EN OUTRE que les Parties contractantes notifient les mesures prises conformément à la présente recommandation ainsi que les concentrations d'étain organique dans le milieu marin des zones où des composés d'étain organique sont encore susceptibles de pénétrer dans le milieu marin de la zone de la mer Baltique, un an après l'adoption de la présente recommandation et tous les cinq ans par la suite."

9. JUSTIFICATION SCIENTIFIQUE DE L'ADOPTION DE MESURES ANTIPOLLUTION DANS LA REGION MEDITERRANEENNE

Un certain nombre de conclusions se dégagent des données et des calculs dont il a été fait part aux sections précédentes du présent rapport. Il ressort clairement, en se fondant sur la production, l'emploi et la toxicité des organostanniques, que les triorganostanniques sont ceux qui risquent le plus d'être nocifs pour l'environnement. De plus, il est évident que les usages qui introduisent des quantités importantes d'organostanniques dans le milieu marin sont ceux qui sont avant tout justiciables de mesures antipollution. De fait, dans l'ordre des priorités, il convient en premier lieu de maîtriser l'emploi des triorganostanniques dans les peintures et les revêtements antisalissures et, en second lieu, d'étudier l'emploi des triorganostanniques comme agents antisalissures dans les systèmes de refroidissement par eau des centrales et autres usines côtières.

Il existe une masse considérable d'informations sur les risques émanant, pour l'environnement, de l'emploi de peintures antisalissures à base de triorganostanniques (soit en pratique le tributylétain et, dans une moindre mesure, le triphénylétain) sur les bateaux et les ouvrages des cultures marines. Cependant, bien que l'on puisse, sur une base scientifique, fixer des normes de qualité de l'eau pour différents niveaux de protection de l'environnement et de la santé humaine (section 7), ces données ne peuvent servir qu'à définir l'échelle des problèmes susceptibles de se poser en Méditerranée. La raison en est qu'un ensemble de bateaux représente une source diffuse d'apports et qu'il ne se prête guère à un contrôle de l'émission due à chaque bateau en sorte que la norme locale de qualité de l'eau ne soit pas dépassée. Théoriquement, il se pourrait qu'on limite le nombre de bateaux dans n'importe quelle zone afin d'y obtenir la norme de qualité de l'eau qui convient, mais pareille mesure soulèverait probablement, en pratique, une foule de difficultés. Ces problèmes se compliquent encore si l'on considère l'émission des triorganostanniques provenant des peintures antisalissures utilisées sur les gros navires, comme les navires de guerre et les navires marchands du trafic international.

Dans ces conditions, une maîtrise efficace des apports de triorganostanniques dus à ces sources ne peut être assurée qu'en imposant des restrictions à l'emploi des produits renfermant ces composés. Telle est la justification scientifique sous-jacente aux mesures antipollution qui ont été exposées dans leurs grandes lignes à la section 8. Au titre de première étape, les mesures ont été appliquées aux bateaux d'une longueur inférieure à 25 m, car il s'agit d'un secteur où l'emploi des peintures peut faire l'objet d'une réglementation distincte et où se posent certains des problèmes les plus graves pour l'environnement. Une interdiction de l'emploi des triorganostanniques dans les peintures antisalissures destinées à ce marché contribuera beaucoup à réduire le niveau des triorganostanniques dans le milieu marin. De même, une interdiction de l'emploi des triorganostanniques dans les revêtements antisalissures appliqués dans les cultures marines réduira à la fois les risques pour la vie marine et pour les consommateurs de produits de la mer. L'industrie des peintures étudie actuellement, de toute urgence, des biocides de remplacement qui soient acceptables sur le plan écologique en vue de leur incorporation dans les peintures et revêtements antisalissures.

Il est admis que, malgré ces mesures antipollution, un autre problème continuera à se poser. La surveillance continue révèlera éventuellement que les gros navires revêtus de peintures antisalissures à base de triorganostanniques émettent suffisamment de TBT dans l'eau pour que la norme de qualité soit dépassée. Un calcul, effectué récemment, a indiqué que les bateaux de plaisance représentent 66% de l'apport de TBT imputable à l'ensemble des navires de l'Etat de Virginie, aux Etats-Unis (Schatzberg, 1987), bien que les gros navires puissent être principalement situés dans les zones où les échanges d'eau et la dilution des apports sont plus marqués que pour les petits bateaux. En outre, tout site où les coques de bateaux sont décapées pour être repeintes pourrait constituer une source de pollution par les triorganostanniques. La surveillance continue de l'environnement devrait être mise en oeuvre afin de déterminer l'ampleur de cette contamination, mais il conviendrait de délivrer sans délai des avis en sorte que les eaux contenant des peintures anciennes ainsi que les peintures neuves répandues soient éliminées correctement. Le Département de l'environnement du Royaume-Uni a publié à cet effet un code de bonne conduite (1986).

On ignore dans quelle mesure les biocides triorganostanniques sont utilisés comme agents antisalissures dans les systèmes de refroidissement par eau. Les données présentées à la section 3 ci-dessus indiquent qu'un traitement de 10 ug l^{-1} constituerait une charge considérable pour le milieu marin, notamment quand des flux de 200.000 m^3 h^{-1} sont en jeu puisqu'ils aboutiraient à des rejets de 48 kg TBT j^{-1}. Néanmoins, les rejets sont des sources ponctuelles et, en tant que tels, ils sont plus aisément maîtrisables en vue d'obtenir la norme de qualité requise dans les eaux réceptrices.

La surveillance continue des triorganostanniques dans le milieu constitue donc, à l'évidence, un élément déterminant pour l'évaluation de l'ampleur du problème et du succès des mesures antipollution. A l'heure actuelle, les techniques d'analyse permettent de déterminer dans l'eau des concentrations de 1 ng TBT l^{-1}, mais de nouveaux progrès sont nécessaires pour améliorer la sensibilité et la fiabilité des méthodes. De plus, on est fort peu renseigné sur l'importance écologique des réservoirs de triorganostanniques dans les sédiments; il incombe de poursuivre les études pour mettre au point des techniques d'analyse appropriées et d'évaluer les effets de cette contamination sur les organismes résidant dans les sédiments avant d'être en mesure de décider de la nécessité de nouvelles mesures et du type le plus approprié de réglementation.

10. CONDITIONS REQUISES POUR LA MAITRISE ET LA REDUCTION DES EFFETS DE LA POLLUTION

a) Bien qu'on ne dispose pas d'informations sur les niveaux de triorganostanniques dans la zone méditerranéenne, hormis quelques dosages du méthylétain effectués dans les milieux côtiers de Turquie (Tugrul et al., 1983; Salihoglu et al., 1987), on peut s'attendre à ce que des concentrations de TBT dépassant considérablement la gamme de 1 à 20 ng l^{-1} qui correspond à celle des normes appropriées de qualité de l'eau soient présentes aux "sites critiques". Des projets de recherche en matière de surveillance chimique et biologique sont en cours afin de vérifier le bien-fondé de cette hypothèse et d'explorer l'éventualité d'effets nocifs sur les organismes marins de la Méditerranée. Il conviendrait d'encourager activement ces études.

b) Dans l'intervalle, des mesures antipollution spécifiques peuvent être proposées, en se fondant sur celles qui sont désormais en vigueur en France, au Royaume-Uni et dans un certain nombre de pays hors-Méditerranée:

(i) interdiction de l'emploi de peintures antisalissures contenant des triorganostanniques sur les bateaux d'une longueur inférieure à 25 m;

(ii) interdiction de l'emploi de revêtements antisalissures contenant des triorganostanniques sur les ouvrages liés aux cultures marines;

(iii) interdiction de l'emploi de peintures de libre association contenant des triorganostanniques sur les bateaux d'une longueur supérieure à 25 m.

c) En outre, il conviendrait de publier un code de bonne conduite afin de réduire au minimum la contaminsation du milieu marin à proximité des chantiers, des bassins de radoub, etc. où les navires sont débarrassés de leur ancienne couche antisalissures pour être ensuite repeints.

d) La mise au point de biocides de remplacement, acceptables sur le plan écologique, pour les peintures et revêtements antisalissures devrait faire l'objet d'un appui vigoureux.

e) Il conviendrait de mener des études sur l'utilisation actuelle des composés organostanniques dans les systéme de refroidissement par eau, comme première étape dans l'évaluation de la nécessité de leur contrôle et d'une réglementation éventuelle assignant des limites à leur rejet.

f) Les résultats de la détermination des niveaux d'organostanniques dans le milieu marin de la Méditerranée devraient être complétés par le plus grand nombre possible de données sur la production et/ou l'utilisation de ces composés.

11. MESURES PROPOSEES POUR ADOPTION PAR LES PARTIES CONTRACTANTES

Sur la base de la présente évaluation établie conjointement par la FAO, l'OMS, l'AIEA et le PNUE, les recommandations ci-après concernant les composés organostanniques sont soumises au Comité scientifique et technique pour qu'il les prenne en considération en vue de leur transmission par le secrétariat à la prochaine réunion des Parties contractantes:

Les Parties contractantes conviennent, à compter du 1er janvier 1990:

a) d'interdire l'emploi de peintures antisalissures contenant des composés triorganostanniques sur les bateaux d'une longueur inférieure à 25 m;

b) d'interdire l'emploi de revêtements antisalissures contenant des composés triorganostanniques sur des ouvrages liés aux cultures marines;

c) d'interdire l'emploi de peintures de libre association contenant des composés triorganostanniques sur les bateaux d'une longueur supérieure à 25 m.

En outre, elles conviennent:

a) de publier un code de bonne conduite afin de réduire au minimum la contamination du milieu marin à proximité des chantiers, bassins de radoub, etc. où les navires sont débarrassés de leur ancienne couche antisalissures pour être ensuite repeints;

b) d'appuyer la mise au point de biocides de remplacement, acceptables sur le plan écologique, pour les peintures et revêtements antisalissures;

c) de mener des études sur l'utilisation actuelle des composés organostanniques dans les systèmes de refroidissement par eau et de communiquer au secrétariat les informations pertinentes;

d) de notifier au secrétariat les mesures prises conformément à la présente recommandation;

e) de communiquer au secrétariat toutes les informations disponibles sur la production et l'utilisation des composés organostanniques.

12. REFERENCES

Abel, R., R.A. Hathaway, N.J. King, J.L. Vosser and T.G. Wilkinson (1987), Assessment and regulatory actions for TBT in the UK. In: Oceans 87 Proceedings, Vol. 4, International Organotin Symposium, IEEE, New York, pp. 1314-1319.

Alabaster, J.S. (1969), Survival of fish in 164 herbicides, insecticides, fungicides, wetting agents and miscellaneous substances. Int.Pest.Control 11:29-35.

Aldridge, W.N. and J.E. Cremer (1957), Organotin dithizone complexes. The colorimetric determination of diethyltin and triethyltin compounds. Analyst, 82:37-43.

Alzieu, C. (1986), TBT detrimental effects on oyster culture in France - Evolution since antifouling paint regulation. In: Oceans 86 Proceedings, Vol. 4, Organotin Symposium, IEEE, New York, pp. 1130-1134.

Alzieu, C., M. Heral, Y. Thibaud, M.J. Dardignac and M. Feuillet (1982), Influence des peintures antisalissures à base d'organostanniques sur la calcification de la coquille de l'huitre Crassostrea gigas. Rev.Trav.Inst.Pêches Marit.,Nantes, 45:100-116.

Alzieu, Cl., and J.E. Portmann (1984), The effect of tributyltin on the culture of C. gigas and other species. In: Proceedings of the 50th annual shellfish conference, (London, 15-16 May 1984), The Shellfish Association of Great Britain. pp. 87-104.

Alzieu, Cl., J. Sanjuan, J.P. Deltreil and M. Borel (1986), Tin contamination in Arcachon bay: Effects on oyster shell anomalies. Mar.Pollut.Bull., 17:494-498.

Alzieu, Cl., Y. Thibaud, M. Heral and B. Boutier (1980), Evaluation des risques des à l'emploi des peintures antisalissures dans les zones conchylicoles. Rev.Trav.Inst.Pêches Marit.,Nantes, 44:301-348.

Amdurer, M., D. Adler and P.H. Santschi (1983), Studies of the chemical forms of trace elements in sea water using radio tracers. In: Trace metals in sea water (NATO Conf. Ser. 4:9), C.S. Wong, E. Boyle, K.W. Bruland, J.D. Burton, E.D. Goldberg (eds), Plenum Press, New York, pp. 537-562.

Aue, W.A. and C.G. Flinn (1977), A photometric tin detector for gas chromatography. J.Chromatogr., 142:145-154.

Aue, W.A. and C.G. Flinn (1980), Modification of a conventional flame photometric detector for increased tin response. Anal.Chem., 52:1537-1538.

Bacci, E., F. Baldi, R. Bargagli and C. Gaggi (1986), Recovery trends in a mercury-polluted marine area. In: Papers presented at the FAO/UNEP/WHO/IOC/IAEA meeting on the biogeochemical cycle of mercury in the Mediterranean. (Siena, Italy, 27-31 August 1984). FAO Fish.Rep. No 325 Suppl., pp. 20-28.

Beaumont, A.R. and M.D. Newman (1986), Low levels of tributyltin reduce growth of marine microalgae. Mar.Pollut.Bull., 17:457-461.

Blair, W.R., K.L. Jewett, G.J. Olson and F.E. Brinckman (1987), Design and progress of a comprehensive international laboratory speciation intercalibration study of multispecies butyltin reference material: significance for new analytical methods and biofilm testing. Oceans 87 Proceedings, Vol. 4, International Organotin Symposium, IEEE, New York, p. 1339 only.

Blunden, S.J. and A.H. Chapman (1978), Fluorimetric determination of triphenyltin compounds in water. Analyst, 103:1266-1269.

Blunden, S.J. and A.H. Chapman (1982), The Environmental degrdation of organotin compounds - A review. Environ.Technol.Letters, 3:267-272.

Blunden, S.J. L.A. Hobbs and P.J. Smith (1984), The environmental chemistry of organotin compounds. In: Environmental chemistry, H.J.M. Bowen (ed.), The Royal Society of Chemistry, London. pp. 49-77.

Bock, R (1981), Triphenyltin compounds and their degradation products. Res.Rev., 79:1-262.

Braman, R.S. and M.A. Tompkins (1979), Separation and determination of nanogram amounts of inorganic tin and methyltin compounds in the environment. Anal.Chem., 51:12-19.

Bruland, K.W. (1983), Trace elements in sea water. In: Chemical oceanography, J.P. Riley, R. Chester (eds). Academic Press, London, 2nd ed., Vol. 8, pp. 157-221.

Bushong, S.J., W.S. Hall, W.E. Johnson and L.W. Hall, Jr (1987), Toxicity of tributyltin to selected Chesapeake bay biota. In: Oceans 87, Proceedings, Vol. 4, International Organotin Symposium, IEEE, New York, pp. 1499-1503.

Bryan, G.W., P.E. Gibbs, L.G. Hummerstone and G.R. Burt (1986), The decline of the gastropod Nucella lapillus around south-west England: evidence for the effect of tributyltin from antifouling paints. J.Mar.Biol.Assoc.U.K., 66:611-640.

Burns, D.T., F. Glockling and M. Harriott (1981), Investigation of the determination of tin tetraalkyls and alkyltin chlorides by atomic absorption spectrometry after separation by gas-liquid or high-performance liquid-liquid chromatography. Analyst, 106:921-930.

Byrd, J.T. and M.O. Andreae (1982), Tin and methyltin species in seawater: concentrations and fluxes. Science, 218:565-569.

Calamari, D. and E. Bacci (1987), Environmental distribution and fate of pesticides. A predictive approach. In: Toxicology of pesticides: Experimental, clinical and regulatory aspects. L.G. Costa, C.L. Galli, S.D. Murphy (eds), NATO ASI Series, Vol. H13, Springer-Verlag, Berlin, pp. 171-184.

Champ, M.A. and W.L. Pugh (1987), Tributyltin antifouling paints: Introduction and overview for the Ocean's '87 International Organotin Symposium. In: Oceans 87 Proceedings, Vol. 4, International Organotin Symposium, IEEE, New York, pp. 1296-1308.

Chang, L.W., T.M. Tiemeyer, G.R. Wenger and D.E. McMillan (1983), Neuropathology of trimethyltin intoxication. III Changes in the brain stem neurons. Environ.Res., 30:399-411.

Chau, Y.K., P.T.S. Wong and G.A. Bengert (1982), Determination of methyltin(IV) and tin(IV) species in water by gas chromatography/atomic absorption spectrophotometry. Anal.Chem., 54:246-249.

Cleary, J.J. and A.R.D. Stebbing (1985), Organotin and total tin in coastal waters of southwest England. Mar.Pollut.Bull., 16:350-355.

Cleary, J.J. and A.R.D. Stebbing (1987a), Organotin in the surface microlayers and subsurface waters of southwest England. Mar.Pollut.Bull., 18:238-246.

Cleary, J.J. and A.R.D. Stebbing (1987b), Organotins in the water column - Enhancement in the surface microlayer. In: Oceans 87 Proceedings, Vol. 4, International Organotin Symposium, IEEE, New York, pp. 1405-1410.

Cooney, J.J., L.E. Hallas and J.C. Means (1981), Tin and microbes in the Chesapeake bay, U.S.A. In: Proc. 3rd Int. Conf. Heavy metals in the environment, Amsterdam, The Netherlands, September 14-18 1981. CEP Consultants Ltd., Edinburgh, pp. 243-245.

Crompton, T.R. (1974), The analysis of organic materials. 4. Chemical analysis of organometallic compounds. Vol. 3. Ch. 9. Academic Press, New York.

Davidson, B.M., A.O. Valkier and P.F. Seligman (1986), Acute and chronic effects of tributyltin on the mysid Acanthomysis sculpta. In: Oceans 86 Proceedings, Vol. 4, Organotin Symposium, IEEE, New York, pp. 1219-1225.

Davies, I.M., S.K. Bailey and D.C. Moore (1987), Tributyltin in Scottish sea lochs, as indicated by degree of imposex in the dogwhelk, Nucella lapillus (L.). Mar.Pollut.Bull., 18:400-404.

Davies, I.M. and J.C. Mckie (1987), Accumulation of total tin and tributyltin in muscle tissue of farmed Atlantic salmon. Mar.Pollut.Bull., 18:405-407.

Dixon, D.R. and H. Prosser (1986), An investigation on the genotoxic effects of an organotin antifouling compounds (bis(tributyltin) oxide) on the chromosomes of the edible mussel, Mytilus edulis. Aquat.Toxicol., 8:185-195.

Donard, O.F.X., S. Rapsomanikis and J.H. Weber (1986), Speciation of inorganic tin and alkyltin compounds by atomic absorption spectrometry using electrothermal quartz furnace after hydride generation. Anal.Chem., 54:772-777.

Eng, G., O. Bathersfield and L. May (1986), Mössbauer studies of the speciation of tributyltin compounds in seawater and sediment samples. Water Air Soil Pollut., 27:191-197.

Evans, C.J. (1974), Developments in the organotin industry. 2. Di-organotin compounds. Tin and its uses, 101:12-15.

Evans, C.J. and P.J. Smith (1975), Organotin-based antifouling systems. J.Oil Col.Chem.Assoc., 58:160-168.

Fanchiang, Y.T. and J.M. Wood (1981), Alkylation of tin by alkylcobalamins. Kinetics and mechanism. J.Am.Chem.Soc., 103:5100-5103.

FAO/UNEP/IAEA/WHO (1987), Report of the FAO/UNEP/IAEA/WHO ad-hoc meeting on organotin compounds. Athens, 5-7 October 1987; FAO/OT/4, 14 p. (mimeo).

Floch, H. and R. Deschiens (1962), Etude comparée de l'action molluscicide du 5,2'-dicholoro-4'-nitro-salicyanilide (Bayer 73) et des sels (acétate et chlorure) de triphényl-étain. Bull.Soc.Pathol.Exot., 55:816-831.

Floch, H., R. Deschiens and T. Floch (1964), Sur les propriétés molluscicides de l'oxide et de l'acétate de tributyl-étain (prophylaxie des bilharzioses). Bull.Soc.Pathol.Exot., 57:454-465.

Fortemps, E., G. Amand, A. Bomboir, R. Lauwerys and E.C. Laterre (1978), Trimethyltin poisoning: Report of two cases. Int.Arch.Occup.Environ. Health, 41:1-6.

Gaines, T.B. and R.D. Kimbrough (1968), Toxicity of fentin hydroxide to rats. Toxicol.Appl.Pharmacol., 12:397.

Gendron, F. (1985), Recherches sur la toxicité des peintures antisalissures à base d'organostanniques et de l'oxide de tributylétain vis-à-vis de l'huitre Crassostrea gigas. Cited by Alzieu et al., 1986.

Gibbs, P.E. and G.W. Bryan (1986), Reproductive failure in populations of the dog-whelk, Nucella lapillus, caused by imposex induced by tributyltin from antifouling paints. J.Mar.Biol.Assoc.U.K., 66:767-777.

Gras, G. and J.A. Rioux (1965), Relation entre la structure chimique et l'activité insecticide des composés organiques de l'étain (essai sur les larves de Culex pipiens pipiens L.). Arch.Inst.Pasteur Tunis, 42:9-22.

Guardascione, V. and M.M. Di Bosco (1967), Contribution to the study of occupational pathology caused by pesticides - Three cases of triphenyltin acetate fungicide poisoning., Lav.Um., 19:307-313 IItal).

Hall, L.W., Jr, M.J. Lenkevich, W.S. Hall, A.E. Pinkney and S.J. Bushong (1987), Evaluation of butyltin compounds in Maryland waters of Chesapeake bay. Mar.Pollut.Bull., 18:78-83.

Hallas, L.E., J.C. Means and J.J. Cooney (1982), Methylation of tin by estuarine microorganisms. Science, 215:1505-1507.

Henderson, R.S. (1986), Effects of organotin antifouling paint leachates on Pearl Harbor organisms: a site specific flowthrough bioassay. In: Oceans 86 Proceedings, Vol. 4, Organotin Symposium, IEEE, New York, pp. 1226-1233.

His, E. and R. Robert (1983), Développement des véligères de Crassostrea gigas dans le bassin d'Arcachon. Etudes sur les mortalités larvaires. Rev.Trav.Inst.Pêches Marit.,Nantes, 4:63-88.

Hodge, V.F., S.L. Seidel and E.D. Goldberg (1979), Determination of tin(VI) and organotin compounds in natural waters, coastal sediments and macro algae by atomic absorption spectrometry. Anal.Chem., 51:1256-1259.

Holysh, M., S. Paterson and D. Mackay (1986), Assessment of the environmental fate of linear alkylbenzenesulphona- tes. Chemosphere, 15:3-20.

IRPTC (1978), Mediterranean data profiles: organotins. Data profiles for chemicals for the evaluation of their hazards to the environment of the Mediterranean sea. Annex C, UNEP, Geneva, pp.173-217.

Iverson, W.P. and F.E. Brinckman (1978), Microbial metabolism of heavy metals. In: Water pollution microbiology. Vol. 2. R. Mitchell (ed), J. Wiley & Sons, New York, pp. 201-232.

Jackson, J.A., W.R. Blair, F.E. Brinckman and W.P. Iverson (1982), Gas-chromatographic speciation of methylstannanes in the Chesapeake bay using purge and trap sampling with a tin-selective detector. Environ.Sci.Technol., 16:110-119.

Jewett, K.L. and F.E. Brinckman (1981), Speciation of trace di- and triorganotins in water by ion-exchange HPLC-GFAA. J.Chromatogr.Sci., 19:583-593.

Junk, G.A. and J.J. Richard (1987), Solid phase extraction, GC separation and EC detection of tributyltin chloride. Chemosphere, 16:61-68.

Karickhoff, S.W., D.S. Brown an T.A. Scott (1979), Sorption of hydrophobic pollutants on natural sediments. Water Res., 13:241-248.

Klimmer, O.R. (1969), Die anwendung von organozinn-verbindungen in experimentell-toxicologischer. Sicht.Arzneim.Forsch., 19:934-939.

Krajnc, E.I., P.W. Wester and J.G. Loeber et al. (1984), Toxicity of bis(trin-n-butyltin)oxide in the Rat.Toxicol.Appl.Pharmacol., 75:363-386. Quoted by Scweinfurth and Günzel, 1987.

Krowke R., U. Bluth and D. Neubert (1986), In vitro studies on the embriotoxic potential of (bis(tributyltin))oxide in a limb bud organ culture system. Arch.Toxicol., 58:125-129.

Laughlin, R.B., Jr, W. French, R.B. Johannesen, H.E. Guard and F.E. Brinkman (1984), Predicting toxicity using computed molecular topologies: the examples of triorganotin compounds. Chemosphere, 13:575-584.

Laughlin, R.B., Jr, H.E. Guard and W.M. Coleman, III (1986a), Tributyltin in seawater: Speciation and octanol-water partition coefficient. Environ.Sci.Technol., 20:201-204.

Laughlin, R.B., Jr, W. French and H.E. Guard (1986b), Accumulation of bis(tributyltin)oxide by the marine mussel Mytilus edulis. Environ.Sci.Technol., 20:884-890.

Laughlin, R.B., Jr and O. Linden (1985), Fate and effects of organotin compounds. Ambio, 14:88-94.

Laughlin, R.B., Jr, P. Pendoley and R.G. Gustafson (1987), Sublethal effects of tributyltin on the hard shell clam, Mercenaria mercenaria. In: Oceans 87 Proceedings, Vol. 4, International Organotin Symposium, IEEE, New York, pp. 1494-1498.

Lawler, I.F. and J.C. Aldrich (1987), Sublethal effects of bis(tri-n-butyltin)oxide on Crassostrea gigas Spat. Mar.Pollut.Bull., 18:274-278.

Lee, R.F., A.O. Valkirs and P.F. Seligman (1987), Fate of tributyltin in estuarine waters. In: Oceans 87 Proceedings, Vol. 4, International Organotin Symposium, IEEE, New York, pp. 1411-1415.

Lindén, E., B.E. Bengtsson, O. Svanberg and G. Sundström (1979), The acute toxicity of 78 chemicals and pesticide formulations against two brackish water organisms, the bleak (Alburnus alburnus) and the harpacticoid Nicotra spinipes. Chemosphere, 8:843-851.

Luijten, J.G.A. (1972), Applications and biological effects of organotin compounds. In: Organotin compounds. Vol. 3, (A.K. Sawyer ed.) Marcel Dekker, New York, pp. 931-974.

Macchi, G. and M. Pettine (1980), Voltammetric characterization and chemical behavior of inorganic tin in natural waters. Environ.Sci.Technol., 14:815-818.

Mackay, D. (1979), Finding fugacity feasible. Environ.Sci.Technol., 13:1218-1223.

Mackay, D. and S. Paterson (1981), Calculating fugacity. Environ.Sci.Technol., 15:1006-1014.

Maguire, R.J. (1984), Butyltin compounds and inorganic tin in sediments in Ontario. Environ.Sci.Technol., 18:291-294.

Maguire, R.J. (1986), Review of the occurrence, persistence and degradation of tributyltin in fresh water ecosystems in Canada. In: Oceans 86 Proceedings, Vol. 4, Organotin Symposium, IEEE, New York, pp. 1252-1255.

Maguire, R.J., J.H. Carey and E.J. Hale (1983), Degradation of the tri-n-butyltin species in water. J.Agric.Food Chem., 31:1060-1065.

Maguire, R.J., Y.K. Chau, G.A. Bengert, E.J. Hale, P.T.S. Wong and O. Kramar (1982), Occurrence of organotin compounds in Ontario lakes and rivers. Environ.Sci.Technol., 16:698-702.

Maguire, R.J. and R.J. Tkacz (1983), Analysis of butyltin compounds by gas chromatography: comparison of flame photometric and atomic absorption spectrophotometric detectors. J.Chromatogr., 268:99-101.

Maguire, R.J. and R.J. Tkacz (1985), Degradation of the tri-n-butyltin species in water and sediment from Toronto harbor. J.Agric.Food Chem., 33:947-953.

Maguire, R.J., R.J. Tkacz, Y.K. Chau, G.A. Bengert and P.T.S. Wong (1986), Occurrence of organotin compounds in water and sediment in Canada. Chemosphere, 15:253-274.

Matthias, C.L., J.M. Bellama, G.J. Olson and F.E. Brinkman (1986), Comprehensive method for determination of aquatic butyltin and butylmethyltin species at ultratrace levels using simultaneous hydridization/extraction with gas chromatography-flame photometric detection. Environ.Sci.Technol., 20:609-615.

Matthiessen, P. (1974), Some effects of bis (tri-n-butyltin) oxide on the tropical food fish, Tilapia mossambica Peters. Proc. Int. Controlled Release Pestic. Symp., Akron (Ohio), Sept. 16-18, 1974, pp. 25.1-25.17.

M & T Chemical Co. (1976a, 1976b, 1976c, 1976d, 1978), Taken from Rexrode M. (1987).

NIOSH (1986), Criteria for a recommended standard: Occupational exposure to organotin compounds. Criteria document no. 77-115. National Institute for Occupational Safety and Health. US Dept. of Health, Washington, D.C., 198 p.

Olson, G.J., F.E. Brinckman and J.A. Jackson (1983), Purge and trap flame photometric gas chromatography technique for the speciation of trace organotin and organosulfur compounds in a human urine standard reference material (SRM). Int.J.Environ.Anal.Chem., 15:249-261.

Omar, M. and H.J.M. Bowen (1982), Preconcentration of environmental tin and its determination using catechol violet. Analyst, 107:654-658.

Pelikan, Z. and E. Cerny (1968), Die toxische wirkung von tri-n-butyl-zinn-verbindugen auf weisse Mäuse. Arch.Toxicol., 23:283-292.

Polster, von M. and K. Halacka (1971), Beitrag zur hygienisch-toxicologischen problematik einiger antimikrobiell gebrauchter organozinnverbindungen. Ernähringsforschung, 16:527-535.

Rexrode, M. (1987), Ecotoxicity of tributyltin. In: Oceans 87 Proceedings, Vol. 4, International Organotin Symposium, IEEE, New York, pp. 1443-1455.

Ridley, W.P., L.J. Dizikes and J.M. Wood (1977), Biomethylation of toxic elements in the environment. Science, 197:329-332.

Salihoglu, I., C. Saydam and S. Yemenicioglu (1987), Two toxicants, mercury and tin in the Gulf of Iskenderun. Chemosphere, 16:445-453.

Schatzberg, P. (1987), Organotin antifouling paints and the U.S. Navy. A historical perspective. In: Oceans 87 Proceedings, Vol. 4, International Organotin Symposium, IEEE, New York, pp. 1324-1333.

Schatzberg, P. and L. Harris (1978), Organotin detoxification. In: Report of the organotin workshop. M. Good (ed). University of New Orleans, New Orleans, pp. 95-107.

Schweinfurth, H.A. (1985), Toxicology of tributyltin compounds. Tin and its uses, 143:9-12.

Schweinfurth, H.A. and P. Günzel (1987), The tributyltins: mammalian toxicity and risk evaluation for humans. In: Oceans 87 Proceedings. Vol. 4, International Organotin Symposium, IEEE, New York, pp. 1421-1431.

Seinen, W., T. Helder, H. Vernij, A. Penninks and P. Leeuwangh (1981), Short term toxicity of tri-n-butyltinchloride in rainbow trout (Salmo gairdneri Richardson) yolk sac fry. Sci.Total Environ., 19:155-166.

Seligman, P.F., A.O. Valkirs and R.F. Lee (1986), Degradation of tributyltin in marine and estuarine waters. In: Oceans 86 Proceedings, Vol. 4, Organotin Symposium, IEEE, New York, pp. 1189-1195.

Sherman, L.R. and T.L. Carlson (1980), A modified phenylfluorone method for determining organotin compounds in the ppb and sub-ppb range. J.Anal.Toxicol., 4:31-33.

Short, J.W. (1987), Measuring tri-n-butyltin in salmon by atomic absorption: Analysis with and without gas chromatography. Bull.Environ.Contam. Toxicol., 39:412-416.

Short, J.W. and F.P. Thrower (1986a), Accumulation of butyltins in muscle tissue of chinook salmon reared in sea pens treated with tri-n-butyltin. Mar.Pollut.Bull., 17:542-545.

Short, J.W. and F.P. Thrower (1986b), Tri-n-butyltin caused mortality of chinook salmon, Oncorhynchus tshawytscha, on transfer to a TBT-treated marine net pen. In: Oceans 86 Proceedings, Vol. 4, Organotin Symposium, IEEE, New York, pp. 1202-1205.

Simmonds, M. (1986), The case against tributyltin. Oryx, 20:217-220.

Smith, B.S. (1981), Tributyltin compounds induce male characteristics on female mud snails, Nassarius obsoletus = Ilyanassa obsoleta. J.Appl.Toxicol., 1:141-144.

Smith, J.D. and J.D. Burton (1972), The occurrence and distribution of tin with particular reference to marine environments. Geochim.Cosmochim.Acta, 36:621-629.

Stallard, M., V. Hodge and E.D. Goldberg (1987), TBT in California coastal waters: Monitoring and assessment. Environ.Monit.Assess., 9:195-220.

Stang, P.M. and P.F. Seligman (1986), Distribution and fate of butyltin compounds in the sediment of San Diego bay. In: Oceans 86 Proceedings, Vol. 4, Organotin Symposium, IEEE, New York, pp. 1256-1261.

Stang, P.M. and P.F. Seligman (1987), In situ adsorption and desorption of butyltin compounds from Pearl Harbor Hawaii sediment. In: Oceans 87 Proceedings, Vol. 4, International Organotin Symposium, IEEE, New York, pp. 1386-1391.

Stebbing, A.R.D. (1985), Organotins and water quality - some lessons to be learned. Mar.Pollut.Bull., 16:383-390.

Stephenson, M.D., D.R. Smith, L.W. Hall, Jr, W.E. Johnson, P, Michel, J. Short, M. Waldock, R.G. Huggett, P. Seligman and S. Kola (1987), An international intercomparison of butyltin determinations in mussel tissue and sediments. In: Oceans 87 Proceedings, Vol. 4, International Organotin Symposium, IEEE, New York, pp. 1334-1338.

Stromgren T. and T. Bongard (1987), The effect of tributyltin oxide on growth of Mytilus edulis. Mar.Pollut.Bull., 18:30-31.

Thain, J.E. (1983), The acute toxicity of bis(tributyltin) oxide to the adults and larvae of some marine organisms. ICES, (Mar.Env.Qual.Comm.) CM 1983/E:13.

Thain, J.E., M.J. Waldock and M.E. Waite (1987), Toxicity and degradation studies of tributyltin (TBT) and dibutyltin (DBT) in the aquatic environment. In: Oceans 87 Proceedings, Vol. 4, International Organotin Symposium, IEEE, New York, pp. 1398-1404.

Thayer, J.S. (1979), Transmethylation of methylmetal compounds by methylcobalamin. Inorg.Chem., 18:1171-1172.

Thompson, J.A.J., M.G. Sheffer, R.C. Pierce, Y,K. Chau, J.J. Cooney, W.R. Cullen and R.J. Maguire (1985), Organotin compounds in the aquatic environment: Scientific criteria for assessing their effects on environmental quality. NRCC no. 22494. National Research Council of Canada (NRCC), Ottawa, 284 p.

Tooby, T.E., P.A. Hursey and J.S. Alabaster (1975), The acute toxicity of 102 pesticides and miscellaneous substances to fish. Chem.Ind., 12:523-526.

Tugrul, S., T.I. Balkas and E.D. Goldberg (1983), Methyltins in the marine environment. Mar.Pollut.Bull., 14:297-303.

U.K. DOE (Department of the Environment) (1986), Organotin in antifouling paints environmental considerations. Pollution Paper No 25, London, 82 p.

UNEP (1982), Convention for the protection of the Mediterranean sea against pollution and its related protocols. United Nations, New York, 45 p.

Unger, M.A., W.G. MacIntyre, J. Greaves and R.J. Huggett (1986), GC determination of butyltins in natural waters by flame photometric detection of hexyl derivatives with mass spectrometric confirmation. Chemosphere, 15:461-470.

Unger, M.A., W.G. MacIntyre and R.J. Huggett (1987), Equilibrium sorption of tributyltin chloride by Chesapeake bay sediments. In: Oceans 87 Proceedings, Vol. 4, International Organotin Symposium, IEEE, New York, pp. 1381-1385.

Ure, A.M. and M.L. Berrow (1982), The chemical constituents of soils. In: Bowen H.J.M. (ed) Environmental Chemistry. R.Soc.Chem., Burlington House, London, 2:94-202.

U'ren, S.C. (1983), Acute toxicity of bis(tributyltin) oxide to a marine copepod. Mar.Pollut.Bull., 14:303-306.

U.S. EPA (1982), Federal Register, 47, 54624

Valkiers, A.O., B.M. Davidson and P.F. Seligman (1987), Sublethal growth effects and mortality to marine bivalves from long-term exposure to tributyltin. Chemosphere, 16:201-220.

Valkirs, A.O., P.S. Seligman, P.M. Stang, V.Homer, S.H. Lieberman, G. Vafa and C.A. Dooley (1986), Measurements of butyltin compounds in San Diego bay. Mar.Pollut.Bull., 17:319-324.

Veith, G.D., D.L. De Foe and B.V. Bergsted (1979), Measuring and estimating bioconcentration factor of chemicals in fish. J.Fish.Res.Board Can., 36:1048-1058.

Vernon, F. (1974), The fluorimetric determination of triphenyltin compounds. Anal.Chim.Acta, 71:192-195.

Vighi, M. and D. Calamari (1985), QSARs for organotin compounds on Daphnia magna. Chemosphere, 14:1925-1932.

Waldock, M.J. and D. Miller (1983), The determination of total and tributyl tin in seawater and oysters in areas of high pleasure craft activity. Cited by Thompson et al., 1985.

Waldock, M.J. and J.E. Thain (1983), Shell thickening in Crassostrea gigas: organotin antifouling or sediment induced? Mar.Pollut.Bull., 14:411-415.

Waldock, M.J., J.E. Thain and D. Miller (1983), The accumulation and depuration of tributyl tin in oysters. A comparison between the Pacific Oyster (Crassostrea gigas) and the European flat oyster (Ostrea edulis). Cited by U.K. DOE (1986).

Waldock, M.J., J.E. Thain and M.E. Waite (1987), The distribution and potential toxic effects of TBT in UK estuaries during 1986. Appl.Organomet.Chem., 1:287-301.

Waldock, M.J., M.E. Waite and J.E. Thain (1987), Changes in concentrations of organotins in U.K. rivers and estuaries following legislation in 1986. In: Oceans 87 Proceedings, Vol. 4, International Organotin Symposium, IEEE, New York, pp. 1352-1356.

Walsh, G.E., L.L. McLaughlin, M.K. Louie, C.H. Deans and E.M. Lores (1986), Inhibition of arm regeneration by Ophioderma brevispina (Echinodermata, Ophiuroidea) by tributyltin oxide and triphenyltin oxide. Ecotoxicol.Environ.Saf., 12:95-100.

Ward, G.S., G.C. Cramm, P.R. Parrish, H. Trachman and A. Sclesinger (1981), Bioaccumulation and chronic toxicity of bis(tributyltin) oxide (TBTO): test with saltwater fish. In: Aquatic toxicology and hazard assessment: fourth conf., ASTM STP 737. D.R. Branson, K.L. Dikson (eds), American Society for Testing Materials, pp. 183-200.

Weis, J.S., J. Gottlieb and J. Kwiatkowski (1987), Tributyltin retards regeneration and produces deformities of limbs in the fiddler carb, Uca pugilator. Arch.Environ.Contam.Toxicol., 16:321-326.

Wester, P.W., E.I. Krajnc and C.A. van der Heijden (1986), Chronic toxicity and carcinogenicity study with bis(tri-n-butyltin)oxide (TBTO) in rats. Paper presented at the ORTEPA Workshop "Toxicology and analytics of the tributyltin - The present status". Berlin, May 15-16, 1986.

WHO (1976), Data sheets on pesticides No 22. Fentin compounds. VBC/DS/77.22.

WHO (1980), Tin and organotin compounds. Environmental health criteria No 15, Geneva, 109 p.

Worthing, C.R. and S.B. Walker (1983), The pesticide manual (seventh edition). British Crop Protection Council, Croydon, U.K.

Wulf, R.G. and K.H. Byington (1975), On the structure-activity relations and mechanisms of organotin induced, nonenergy dependent swelling of liver mitochondria. Arch.Biochem.Biophys., 167:176-185.

Yalkowsky, S.H., S.C. Valvani and D. Mackay (1983), Estimation of the aqueous solubility of some aromatic compounds. Res.Rev., 85:43-55.

Yemenicioglu, S., C. Saydam and I. Salihoglu (1987), Distribution of tin in the northeastern Mediterranean. Chemosphere, 16:429-443.