



25262 RM



Université Louis Pasteur de Strasbourg  
U.F.R. DES SCIENCES PHARMACEUTIQUES

N° d'ordre : \_\_\_\_\_

**MEMOIRE DE DIPLOME D'ETAT DE DOCTEUR EN PHARMACIE**

**LES COMPOSES ORGANIQUES DE L'ETAIN :  
APPLICATIONS, CONSEQUENCES ENVIRONNEMENTALES,  
METHODES DE DOSAGE DANS LES EAUX**

Présenté par Olivier STEINMETZ

Soutenu le 30 novembre 1998 devant le jury constitué de

M. le Professeur Dominique GERARD, président

M. Alfred EXINGER, directeur de thèse

M. Christophe BREUZIN, membre extérieur

Approuvé par le Directeur de l'UFR en date du \_\_\_\_\_  
et par le Président de l'Université Louis Pasteur de Strasbourg

## FICHE SIGNALÉTIQUE

NOM : STEINMETZ

Prénom : Olivier

Né le 20 novembre 1972 à Haguenau, Bas-Rhin

### LEC COMPOSES ORGANIQUES DE L'ETAIN : APPLICATIONS, CONSEQUENCES ENVIRONNEMENTALES, METHODES DE DOSAGE DANS LES EAUX.

Date et lieu de la soutenance :

30 novembre 1998

Faculté de Pharmacie de Strasbourg  
Centre d'Analyses et de Recherches  
Département Hydrologie et Environnement  
76 route du Rhin  
67430 Illkirch-Graffenstaden

N° d'ordre : \_\_\_\_\_

#### RESUME

Les composés organiques de l'étain ont comme applications la stabilisation du PVC, l'agrochimie, la protection du bois et les peintures anti encrassement pour bateaux. Les conséquences environnementales dues à l'utilisation massive de ces composés dans les peintures et en agriculture concernent surtout le milieu aquatique. La flore et la faune aquatique, notamment les mollusques dotés d'un pouvoir de bioconcentration, sont extrêmement sensibles aux effets toxiques des organoétains. La réglementation a permis d'en restreindre l'utilisation mais certaines zones portuaires présentent encore des niveaux de contamination importants dans l'eau et dans les sédiments, véritables réservoirs de pollution. Ce mémoire expose les principales méthodes d'analyses et décrit la mise au point d'une technique de dosage des organoétains dans l'eau par CPG/SM.

#### Mots clés

Organoétains ; environnement aquatique ; spéciation ; quantification ; CPG/SM.

Directeur de Thèse : M. Alfred EXINGER

# SOMMAIRE

|   |    |
|---|----|
| SOMMAIRE .....  | 1  |
| INTRODUCTION.....   | 3  |
| 1 L'étain sous ses diverses formes.....   | 5  |
| 1.1 L'étain inorganique .....   | 5  |
| 1.1.1 Origine de l'étain .....  | 5  |
| 1.1.2 Métallurgie .....   | 6  |
| 1.1.3 Structure et propriétés .....   | 6  |
| 1.1.4 Les composés inorganiques <b>de l'étain</b> .....   | 8  |
| 1.1.5 Les alliages <b>de l'étain</b> .....  | 9  |
| 1.2 Les composés organiques de l'étain ou organoétains .....  | 10 |
| 1.2.1 Définition et structure .....   | 10 |
| 1.2.2 Synthèse des organoétains.....  | 11 |
| 2 Production et applications des composés organiques de l'étain .....                               | 13 |
| 2.1 Origine et découverte des organoétains.....   | 13 |
| 2.2 Applications et utilisations <b>des</b> organoétains.....                                       | 14 |
| 2.2.1 L'utilisation du tributylétain (TBT) dans les peintures anti encrassement.....                | 16 |
| 2.2.2 La réglementation de l'utilisation <b>des</b> peintures anti encrassement et ses effets ..... | 18 |
| 2.2.3 Les applications du Triphénylétain (TPT) .....  | 20 |
| 2.2.4 Les organoétains utilisés comme stabilisateurs du PVC .....                                   | 21 |
| 3 Conséquences environnementales.....   | 22 |
| 3.1 Les voies d'introduction dans l'environnement.....  | 22 |
| 3.1.1 Introduction dans l'environnement aquatique.....  | 23 |
| 3.1.2 Introduction <b>dans</b> l'atmosphère.....  | 23 |
| 3.2 Contamination <b>de</b> l'environnement aquatique.....  | 24 |
| 3.2.1 Milieu aquatique et sédiments marins .....  | 25 |
| 3.2.2 Rivières et lacs d'eaux douces .....  | 29 |
| 3.2.3 Sédiments de lacs .....   | 33 |
| 3.2.4 Biomasse .....  | 36 |
| 3.3 Evolution des composés organostanniques <b>dans</b> l'environnement .....                       | 41 |
| 3.3.1 Répartition entre l'eau et les matières en suspension .....                                   | 42 |
| 3.3.2 Dégradation <b>dans</b> l'eau, persistance dans les sédiments et autres transformations.....  | 44 |
| 3.3.3 Phénomènes d'accumulation <b>par</b> les êtres vivants.....                                   | 49 |
| 3.3.4 Métabolisme des organoétains .....  | 52 |

|         |   |     |
|---------|---|-----|
| 3.4     | Toxicologie des composés organiques de l'étain .....                        | .56 |
| 3.4.1   | Mécanismes d'actions moléculaires, biochimiques et effets cellulaires ..... | .56 |
| 3.4.2   | Effets sur les organismes aquatiques .....                                  | .61 |
| 3.4.3   | Organes cibles chez les mammifères .....                                    | .65 |
| 3.5     | Conclusions de l'étude des conséquences environnementales .....             | .67 |
| 4       | Dosage des organoétains dans les eaux .....                                 | .68 |
| 4.1     | Les méthodes de dosage .....  | 68  |
| 4.1.1   | Principe général de la méthode d'analyse .....                              | .68 |
| 4.1.2   | La spéciation .....   | .70 |
| 4.1.2.1 | Principe et définition .....  | 70  |
| 4.1.2.2 | Intérêt .....   | 70  |
| 4.1.2.3 | Applications .....  | 71  |
| 4.1.3   | L'extraction et la dérivation .....   | 72  |
| 4.1.3.1 | Principe .....  | 72  |
| 4.1.3.2 | Les techniques de dérivation .....  | 73  |
| 4.1.3.3 | Comparaison des deux méthodes d'alkylation des organoétains .....           | 75  |
| 4.1.4   | L'identification et le dosage des organoétains .....                        | 76  |
| 4.1.4.1 | La séparation par chromatographie en phase gazeuse (CPG) .....              | 76  |
| 4.1.4.2 | Différentes méthodes d'analyse .....  | 77  |
| 4.2     | Mise au point d'une technique applicable en routine .....                   | .80 |
| 4.2.1   | Les milieux analysés .....  | .80 |
| 4.2.2   | Les composés recherchés .....   | .80 |
| 4.2.3   | Mise au point du procédé d'extraction/dérivation .....                      | .83 |
| 4.2.3.1 | Les réactifs utilisés .....   | .83 |
| 4.2.3.2 | Mode opératoire de l'extraction/dérivation des organoétains .....           | .85 |
| 4.2.4   | Mise au point de la méthode de dosage par CPG/SM .....                      | .86 |
| 4.2.4.1 | Paramètres de la chromatographie en phase gazeuse .....                     | .86 |
| 4.2.4.2 | Spectres de masse et temps de rétention des composés .....                  | .88 |
| 4.2.4.3 | Application au dosage des composés étudiés .....                            | .90 |
| 4.2.5   | Conclusions sur la méthode de dosage .....                                  | .94 |
|         | CONCLUSION GENERALE .....   | .95 |
|         | LISTE DES ABREVIATIONS .....  | .97 |
|         | BIBLIOGRAPHIE .....   | .98 |
|         | ANNEXES .....   | 103 |

15262 RR

## INTRODUCTION

Près de neuf millions de composés chimiques sont répertoriés dans la littérature scientifique, dont environ quatre-vingt mille sont utilisés couramment. Très peu ont fait l'objet d'une étude quant à leur impact sur l'environnement. Ce sont généralement les activités industrielles, qui provoquent l'introduction de composés de synthèse plus ou moins nocifs dans le milieu naturel.

L'étain, connu depuis des millénaires sous ses formes métalliques, est également utilisé depuis de nombreuses années sous des formes organiques. Afin d'appréhender la diversité de ces composés il est nécessaire dans un premier temps de rappeler les divers types d'utilisation de l'étain. Les applications des composés organiques de l'étain ou organoétains sont multiples. Leur utilisation dans l'industrie, comme adjuvants du PVC ou dans la fabrication de peintures pour bateaux, et dans l'agriculture pour la protection des récoltes, a entraîné leur introduction, parfois volontaire, dans l'environnement.

Longtemps ignorées, les conséquences environnementales de l'utilisation massive des organoétains constituent aujourd'hui un problème écologique certain. L'accumulation de ces composés dans le milieu aquatique notamment a provoqué des dommages importants chez les espèces les plus sensibles. Une étude de l'écotoxicologie des composés organiques de l'étain permet de comprendre leur mécanisme de distribution entre les différents compartiments et de mettre en lumière les processus d'accumulation, de transformation et de dégradation qui sont responsables de leurs effets.

Cette étude démontre la nécessité de disposer de méthodes de dosage suffisamment sensibles pour détecter les organoétains à des doses infinitésimales. La biodisponibilité et la toxicité dépendant de la forme chimique, l'évaluation du risque ne peut se limiter au dosage de l'étain métallique. D'où la nécessité de développer des méthodes permettant la spéciation des composés. La méthode que nous avons développée nécessite l'extraction des composés de la matrice et leur dérivatisation par le tétraéthylborate de sodium. L'analyse proprement dite associe la chromatographie en phase gazeuse et la spectrométrie de masse.

Ce travail se divise en quatre parties principales :

- L'étain sous ses diverses formes
- Production et applications des composés organiques de l'étain
- Conséquences environnementales
- Méthodes de dosage des organoétains dans les eaux.

## CONCLUSION GENERALE

Les composés organiques de l'étain constituent assurément le débouché le plus controversé de ce métal. L'utilisation de ces composés représente entre 15 et 20 % de la production mondiale d'étain. Leurs applications sont diverses et mettent à profit tant les propriétés physico-chimiques que biologiques de l'association d'un atome d'étain et de chaînes hydrogénocarbonnées.

L'utilisation intensive largement répandue des composés organiques de l'étain pour leurs propriétés biologiques contribue à leur introduction massive dans l'environnement. Parmi les diverses sources de contamination identifiées, l'utilisation des organoétains comme agents biocides des peintures anti encrassement pour bateaux est celle qui favorise le plus efficacement et le plus directement leur dissémination dans les écosystèmes.

Cette utilisation, qui ne constitue pourtant qu'une faible part des applications des organoétains, est à l'origine des effets toxiques les plus drastiques observés dans le milieu naturel et notamment sur la faune aquatique. L'efficacité de ces composés se manifeste à des doses très faibles, de l'ordre du nanogramme chez les organismes les plus sensibles. Ainsi le problème posé par ces composés s'appréhende à la fois dans le temps et dans l'espace.

L'utilisation prolongée de ces composés a entraîné – et entraîne encore, dans certains endroits du globe – une contamination persistante. Une importante réserve de pollution s'est accumulée dans certaines couches sédimentaires qui sont passées du stade de réservoir accumulant la pollution, au stade de source secondaire de pollution. Les quantités amassées dans des zones très contaminées, telles que les ports, sont gigantesques. Or les composés retenus dans les sédiments ne se dégradent que très lentement.

Cette pollution latente et récurrente est d'autant plus grave que les effets de toxicité chroniques sont les plus importants. De plus, un phénomène de bio-magnification permet à ces composés de se propager le long de la chaîne alimentaire. L'homme peut donc directement ou indirectement être contaminé par les organoétains.

Afin d'évaluer le degré de pollution du milieu environnant de nombreuses techniques de dosage ont été élaborées. Ces techniques permettent l'identification et la quantification des composés recherchés. Plus elles sont sensibles, plus elles vont permettre de déceler les composés polluants à des doses infinitésimales.

Pour le dosage des organoétains dans l'eau, il existe de nombreuses méthodes. Cependant le mode opératoire suit, en règle générale, toujours peu ou prou le même cheminement. Une première étape consiste à extraire les composés recherchés de la matrice, pour ensuite les séparer. La méthode de détection permet alors de les quantifier et/ou de les identifier. La combinaison de la chromatographie en phase gazeuse et la spectrométrie de masse présente de bonnes performances pour la réalisation de ces dosages. Des adaptations de protocoles permettent d'utiliser ces méthodes pour le dosage des composés dans les sédiments et la biomasse.

La mise en évidence des effets des organoétains sur les organismes les plus sensibles a permis de prendre conscience du danger que représente l'utilisation intensive de ces composés et d'en restreindre l'utilisation par l'application de lois contraignantes. Si les nations développées ont pris les décisions adéquates, il n'en est pas de même pour les pays en voie de développement où les problèmes écologiques sont souvent relégués au second plan. Or la pollution par les organoétains est un phénomène global. **Au** delà des contraintes légales, il est nécessaire que la prise de conscience du danger que représente ces composés soit généralisée.

Il apparaît dès lors fondamental que l'impact écotoxicologique des composés chimiques, quels qu'ils soient, fassent l'objet d'une évaluation approfondie avant leur commercialisation. Une telle évaluation permettrait de maîtriser davantage les dangers et les risques auxquels est exposé l'environnement naturel du fait de l'ignorance et de l'incurie des utilisateurs. La promotion de ces évaluations préliminaires engendrerait, de surcroît, la réalisation d'économies substantielles sur le traitement des conséquences néfastes évitées par cette prévention.