

# OXYDE DE TRIBUTYLE ÉTAIN

Dernière mise à jour : 29/09/2005

## RESPONSABLE DU PROGRAMME

A. PICHARD : [annick.pichard@ineris.fr](mailto:annick.pichard@ineris.fr)

## EXPERTS AYANT PARTICIPÉ A LA RÉDACTION

M. BISSON - J. BUREAU - G. GAY - S. JOACHIM - G. LACROIX -  
J.P. LEFEVRE - M.P. STRUB - S. TISSOT

## DOCUMENTATION

C. GILLET

Afin d'avoir une meilleure compréhension de cette fiche, les lecteurs sont invités à se référer à la méthodologie de renseignements.

# OXYDE DE TRIBUTYLE ÉTAIN

## SOMMAIRE

SOMMAIRE	2
1. GÉNÉRALITÉS	5
1.1 Identification/caractérisation	5
1.2 Principes de production	5
1.3 Utilisations	5
1.4 Principales sources d'exposition	6
2. PARAMÈTRES D'ÉVALUATION DE L'EXPOSITION	6
2.1 Paramètres physico-chimiques	6
2.2 Comportement	7
2.2.1 Dans l'eau	7
2.2.2 Dans les sols	8
2.2.3 Dans l'air	8
2.3 Persistance	8
2.3.1 Dégradation abiotique	8
2.3.2 Biodégradation	8
2.4 Bio-accumulation et métabolisme	9
2.4.1 Organismes aquatiques	9
2.4.2 Organismes terrestres y compris les végétaux	10
3. DONNÉES TOXICOLOGIQUES	10
3.1 Devenir dans l'organisme	10
3.2 Toxicologie aiguë	11
3.3 Toxicologie chronique	13
3.3.1 Effets systémiques	13
3.3.2 Effets cancérigènes	15
3.3.3 Effets sur la reproduction et le développement	16

# OXYDE DE TRIBUTYLE ÉTAIN

3.4 Valeurs toxicologiques de référence	16
3.4.1 Valeurs toxicologiques de référence de l'ATSDR, l'US EPA et l'OMS	17
3.4.2 Valeurs toxicologiques de référence de Santé Canada, du RIVM et de l'OEHHA	17
4. DONNÉES ÉCOTOXICOLOGIQUES	18
4.1 Paramètres d'écotoxicité aiguë	18
4.1.1 Organismes aquatiques	18
4.1.2 Organismes benthiques	18
4.1.3 Organismes terrestres	18
4.2 Paramètres d'écotoxicité chronique	19
4.2.1 Organismes aquatiques	19
4.2.2 Organismes terrestres	19
5. VALEURS SANITAIRES ET ENVIRONNEMENTALES	19
5.1 Etiquetage - Milieu de travail	19
5.2 Nomenclature Installations classées (IC)	20
5.3 Valeurs utilisées en milieu de travail - France	20
5.4 Valeurs utilisées pour la population générale	20
5.4.1 Qualité des eaux de consommation	20
5.4.2 Qualité de l'air	21
5.4.3 Valeurs moyennes dans les milieux biologiques	21
5.5 Concentrations sans effet prévisible pour l'environnement (PNEC).	22
Propositions de l'INERIS	22
6. MÉTHODES DE DÉTECTION ET DE QUANTIFICATION DANS L'ENVIRONNEMENT	22
6.1 Familles de substances	22
6.2 Principes généraux	22
6.2.1 Eau	23
6.2.2 Air	23
6.2.3 Sols	24
6.3 Principales méthodes	24
6.3.1 Présentation des méthodes	24

# OXYDE DE TRIBUTYLE ÉTAIN

6.3.2 Autres méthodes	27
6.3.3 Tableau de synthèse	28
7. BIBLIOGRAPHIE	28

# OXYDE DE TRIBUTYLE ÉTAIN

## 1. GÉNÉRALITÉS

### 1.1 Identification/caractérisation

Substance chimique	N° CAS	N° EINECS	Synonymes	Forme physique (*)
OXYDE DE BIS (TRIBUTYLETAIN) $C_{24}H_{54}O Sn_2$ $(C_4H_9)_3 Sn-O-Sn(C_4H_9)_3$	56-35-9	200-268-0	oxyde de tributylétain hexabutyldistannoxane bis (tri-n-butyltin) oxide tributyltin oxide OTBT	liquide

(\*) dans les conditions ambiantes habituelles

#### Impuretés:

Les impuretés représentent en général moins de 4 %. Ce sont principalement des dérivés du dibutylétain et, dans une moindre mesure, du tétrabutylétain et d'autres composés d'étain trialkylés (OMS IPCS, 1990).

### 1.2 Principes de production

L'oxyde de bis(tributylétain) peut être obtenu par l'hydrolyse du chlorure de tributylétain (HSDB, 2003) ou par le traitement du chlorure de tributylétain avec de la soude (Ullmann, 1996).

### 1.3 Utilisations

Du fait de ses propriétés bactéricides et fongicides, l'oxyde de bis(tributylétain) a eu de nombreuses applications industrielles, notamment dans les peintures "antifouling" utilisées dans la marine, dans la protection des bois, dans le traitement des eaux industrielles, dans la conservation des textiles, des cuirs et des papiers.

En raison de ses effets nocifs sur la santé et l'environnement, l'Union Européenne a limité, voire interdit, l'emploi des composés organostanniques (limitation d'emploi dans les produits antialissures et interdiction d'emploi pour le traitement des eaux industrielles).

# OXYDE DE TRIBUTYLE ÉTAIN

## 1.4 Principales sources d'exposition

L'étain organique n'est pas présent naturellement dans l'environnement, les sources de contamination sont uniquement anthropiques.

L'oxyde de bis (tributylétain) a pu contaminer l'environnement par l'intermédiaire des effluents et des émissions provenant des usines de production et des pertes se produisant au cours des transports, et lors de ses diverses utilisations (peinture "antifouling", protection des bois, des textiles, etc...)

### Concentrations ubiquitaires

Milieu	Concentration
Air	(1)
Eau -rivières, mers, eaux souterraines	(1)
Sols	(1)
Sédiments	(1)

(1) Aucune donnée sur l'oxyde de bis(tributylétain), les seules données disponibles concernent le tributylétain.

## 2. PARAMÈTRES D'ÉVALUATION DE L'EXPOSITION

### 2.1 Paramètres physico-chimiques

Paramètre	Valeur	Etendue	Référence
Facteur de conversion (à 20 °C)	1ppm = 24,78 mg/m <sup>3</sup> 1 mg/m <sup>3</sup> = 0,04 ppm		
Seuil olfactif (ppm)	non disponible		
Masse molaire (g/mol)	596,1		ATSDR (1992), Verschueren (1996)
Point d'ébullition (°C) (à pression normale)	(1)		
Pression de vapeur (Pa)	1.10 <sup>-3</sup>		INRS (1997), OMS IPCS (1990)
Densité -vapeur (par rapport à l'air)	20,57		

# OXYDE DE TRIBUTYLE ÉTAIN

-liquide	1,17 à 20/25 °C		HSDB (2003), INRS (1997), IUCLID (2000), Kirk-Othmer (1981), OMS IPCS (1990)
Tension superficielle (N/m)	non disponible		
Viscosité dynamique (Pa.s)	non disponible		
Solubilité dans l'eau (mg/L)	28,0 à 20 °C <sup>(2)</sup>	4,0 - 71,2	HSDB (2003), INRS (1997), IUCLID (2000), Verschueren (1996)
Log Kow		3,19 - 3,84	Dobson et Cabridenc (1990)
Koc (L/kg)	Absence de données		
Coefficient de partage sol-eau : Kd (L/kg)	Absence de données		
Coefficient de partage sédiments-eau : Kd (L/kg)	Absence de données		
Constante de Henry (Pa.m <sup>3</sup> /mol)	1,28.10 <sup>-2</sup> <sup>(3)</sup>		HSDB (2002)
Coefficient de diffusion dans l'air (cm <sup>2</sup> /s)	Absence de données		
Coefficient de diffusion dans l'eau (cm <sup>2</sup> /s)	Absence de données		
Coefficient de diffusion à travers le PEHD (m <sup>2</sup> /j)	Absence de données		
Perméabilité cutanée à une solution aqueuse (cm/h)	Absence de données		

*Choix des valeurs :*

- (1) Des températures de 173 °C à 254 °C sont données pour des pressions s'échelonnant entre 130 et 6700 Pa. Aucune donnée disponible à pression normale.  
 (2) Moyenne arithmétique de 4 valeurs.  
 (3) Valeur estimée

## 2.2 Comportement

### 2.2.1 Dans l'eau

En milieu aqueux, l'oxyde de tributylétain existe soit sous forme de cation de tributylétain (HSDB, 2002) soit sous forme adsorbé sur les particules en suspension (Dobson et Cabridenc, 1990).

# OXYDE DE TRIBUTYLE ÉTAIN

Il peut réagir avec les sulfures présents dans les sédiments, pour former du sulfure de bis(tributylétain). La volatilisation de l'oxyde de tributylétain à partir d'une solution aqueuse reste négligeable (HSDB, 2002).

L'adsorption et la désorption de l'oxyde de tributylétain dépend de la salinité du milieu, de la nature et de la taille des particules en suspension, de la quantité de ces particules, de la température et de la présence de matière organique dissoute.

## 2.2.2 Dans les sols

L'oxyde de tributylétain est fortement lié aux particules du sol (Dobson et Cabridenc, 1990), et il n'est pas susceptible d'être lessivé sur des périodes de plus de 16 semaines, qu'il s'agisse de sols argileux, silteux ou sableux (HSDB, 2002). L'oxyde de tributylétain ne s'hydrolyse pas dans le sol, et ne se volatilise pas à partir de la surface (HSDB, 2002).

## 2.2.3 Dans l'air

Dans l'atmosphère, l'oxyde de tributylétain peut exister théoriquement en phase vapeur. Cependant, il est plus fréquemment présent sous forme particulaire (HSDB, 2002).

## 2.3 Persistance

### 2.3.1 Dégradation abiotique

L'éventuelle dégradation de l'oxyde de tributylétain implique une débutylation progressive de la substance. La dégradation est complète lorsqu'il ne reste plus que du dioxyde d'étain  $\text{SnO}_2$  (Dobson et Cabridenc, 1990).

La dégradation abiotique des composés de tributylétain dans l'eau est limitée à la photolyse directe ; la demi-vie du cation de tributylétain dans l'eau distillée est supérieure à 89 jours. En l'absence de lumière, dans l'eau distillée et déionisée conservée à l'obscurité à 20°C, à un pH compris entre 2,9 et 10,3, le cation de tributylétain reste stable plus de 63 jours (Dobson et Cabridenc, 1990 ; HSDB, 2002). Dans l'atmosphère, l'oxyde de tributylétain est sensible à la photooxydation et n'est pas stable : suivant les conditions, sa dégradation peut prendre entre quelques jours et quelques semaines (HSDB, 2002).

### 2.3.2 Biodégradation

La biodégradation de l'oxyde de tributylétain survient en quelques jours à quelques mois selon les conditions du milieu (température, salinité) et selon la concentration à laquelle il est présent dans les divers compartiments de l'environnement.

Dans le compartiment sédimentaire d'eau douce, Maguire et Tkacz (1985) ont établi la demi-vie à 20 semaines dans le port de Toronto. Mais lorsque la concentration de l'oxyde de tributylétain augmente, la toxicité de l'étain sur les microorganismes semble ralentir la vitesse de biodégradation.



# OXYDE DE TRIBUTYLE ÉTAIN

La biodégradation de l'oxyde de tributylétain est généralement plus rapide dans les sédiments que dans l'eau, probablement en raison de la différence de densité en microorganismes responsables de sa biodégradation. Des phénomènes d'acclimatation des microorganismes à des concentrations élevées ( $> 2 \text{ mg kg}^{-1}$ ) d'oxyde de tributylétain ont été décrits (Argman *et al.*, 1984).

## 2.4 Bio-accumulation et métabolisme

### 2.4.1 Organismes aquatiques

Les résultats d'expériences de bioconcentration et de bioaccumulation chez plusieurs organismes sont disponibles. Ainsi, les BCF suivants ont pu être relevés dans la littérature :

Organisme	Organes mesurés	Durée ou concentration ou voie d'exposition	BCF	Référence
<i>Carassius carassius</i>	Muscle	7 jours	589	Tsuda <i>et al.</i> , 1986
	Vertèbres		457	Tsuda <i>et al.</i> , 1986
	foie		5 012	Tsuda <i>et al.</i> , 1986
			3 162	Tsuda <i>et al.</i> , 1986
Moule marine	Organisme complet	Eau	5 000	Laughlin <i>et al.</i> , 1986
	Organisme complet	Nourriture	$< 2$	Laughlin <i>et al.</i> , 1986
Huître marine	Organisme complet	$[\text{]}_{\text{eau}} 0,15 \mu\text{g.L}^{-1}$	1 000	Laughlin et Linden, 1985
	Organisme complet	$[\text{]}_{\text{eau}} 1,25 \mu\text{g.L}^{-1}$	5 000	Laughlin et Linden, 1985
<i>Mytilus graynus</i>	Organisme complet		10 500	Yamada <i>et al.</i> , 1994
<i>Mytilus edulis</i>	Organisme complet		10 400	Yamada <i>et al.</i> , 1994

La concentration d'oxyde de tributylétain s'accumulant dans les organes est d'autant plus élevée que le contenu lipidique des tissus qui les composent est également élevé.

Le GRNC (1999) s'est accordé pour utiliser les BCF suivants :

- BCF poissons = **50 000**
- BCF mollusques filtreurs (moules) = **50 000**
- BCF mollusques non filtreurs (patelles) = **50 000**

# OXYDE DE TRIBUTYLE ÉTAIN

- BCF crustacés = 50 000

## 2.4.2 Organismes terrestres y compris les végétaux

Pas de données disponibles.

## 3. DONNÉES TOXICOLOGIQUES

L'ensemble des informations et des données toxicologiques provient de diverses monographies publiées par des organismes reconnus pour la qualité scientifique de leurs documents (ATSDR, 1992 ; HSDB, 2000 ; INRS, 1997 ; OMS IPCS, 1990 ; US EPA, (IRIS) 1997). Les références bibliographiques aux auteurs sont citées pour permettre un accès direct à l'information scientifique mais n'ont pas fait l'objet d'un nouvel examen critique par les rédacteurs de la fiche.

### 3.1 Devenir dans l'organisme

#### Études chez l'homme

Chez l'homme, il n'existe pas de données relatives à l'absorption, suite à une exposition par inhalation (ATSDR, 1992 ; INRS, 1997 ; OMS IPCS, 1990).

Par voie orale, le OTBT (tributyltin oxide) se distribue dans les reins, les poumons, le foie, le système lymphatique et les os. Après biotransformation (désalkylation), environ 5 % d'une dose de OTBT administrée par voie orale à des volontaires sains est éliminée par voie urinaire sous forme de dibutylétain. Les taux urinaires de dibutylétain diminuent rapidement dans les jours suivant l'administration. Par voie cutanée, l'application de 23,4 mg de OTBT sur l'avant-bras d'un volontaire sain se caractérise par une excrétion d'environ 0,2 % de la dose dans les urines sous forme de tributylétain (20 %)(Uhl, 1986).

Le OTBT est un inhibiteur de la phosphorylation oxydative dans la mitochondrie et donc du transfert d'énergie (perturbation de la synthèse d'ATP)(INRS, 1997).

#### Études chez l'animal

Aucune donnée de métabolisme n'est disponible par inhalation de OTBT chez l'animal (ATSDR, 1992 ; OMS IPCS, 1997).

Chez le rat, l'absorption par voie orale de OTBT est de 20 à 55 % de la dose administrée en fonction du véhicule utilisé (Humpel *et al.*, 1986). Chez le rat et la souris, le OTBT se distribue essentiellement dans le foie, les reins et la rate mais aussi le tissu adipeux, les muscles, les poumons, le sang et le système nerveux central.

Les barrières hémato-encéphalique et placentaire sont traversées par le OTBT et ses produits de biotransformation (INRS, 1997).

# OXYDE DE TRIBUTYLE ÉTAIN

Après une administration par voie orale de 16 mg/kg/j de OTBT à des rats, les concentrations en étain les plus élevées (15 mg/kg de tissu sec) sont observées dans le foie et les reins (Krajnc *et al.*, 1984). L'administration réitérée (jusqu'à 30 jours) de OTBT radiomarké à faibles doses dans l'eau de boisson à des souris, se traduit par une accumulation dans le foie, la rate, les reins et le tissu adipeux après une absorption intestinale. Une distribution secondaire dans le sang, les poumons, le système nerveux central et les muscles est également observée. Quinze jours après l'arrêt de l'administration, l'élimination tissulaire du OTBT est de 97 % dans le foie, 73 % dans les reins et 30 % dans le tissu adipeux. Aucune trace de OTBT n'est retrouvée dans le sang. Cette élimination est principalement fécale avec des traces de CO<sub>2</sub> radiomarké dans l'air exhalé (Evans *et al.*, 1979).

Le OTBT est désalkylé au niveau de systèmes enzymatiques microsomaux hépatiques et rénaux, avec production rapide mais progressive d'espèces débutylées (di- et mono-butylétain). L'élimination du OTBT chez l'animal est essentiellement fécale et secondairement urinaire, avec une première phase rapide suivie d'une phase lente. Une demi-vie biologique de 20 à 30 jours est observée expérimentalement suite à des administrations réitérées de OTBT. Aucune bio-accumulation tissulaire de cette substance ou de ses métabolites n'est toutefois enregistrée (INRS, 1997).

Par voie cutanée, chez le singe, l'application pendant 7 heures de OTBT radiomarké se caractérise par un passage de 10 à 15 % de la dose dans la circulation générale (Humpel *et al.*, 1986).

## 3.2 Toxicologie aiguë

### Études chez l'homme

Par inhalation, des vapeurs ou des aérosols de OTBT peuvent provoquer des irritations des muqueuses oculaires (larmoiements, conjonctivite), nasales et des voies aériennes supérieures (toux, dyspnée, douleurs thoraciques, voire un œdème pulmonaire). A ces signes locaux sont le plus souvent associés des symptômes généraux tels que de l'asthénie, des céphalées, nausées et vomissements (INRS, 1997). Il a également été rapporté une crise d'asthme associée à des nausées et de la léthargie chez un salarié travaillant dans un local où une solution de OTBT à 25 % dans l'eau (+ 2 % d'alcool) avait été pulvérisée 36 heures auparavant (Shelton *et al.*, 1992). Aucun cas léthal n'a été relaté chez l'homme suite à une exposition aiguë par inhalation (ATSDR, 1992 ; OMS IPCS, 1990).

Aucun cas de toxicité aiguë par voie orale liée au OTBT n'a été décrit chez l'homme (ATSDR, 1992 ; OMS IPCS, 1990).

Par voie cutanée, des cas de dermatites sévères suite à des expositions accidentelles au OTBT ont été décrits chez des salariés malgré un rinçage des zones exposées. Un effet irritant retardé du OTBT est ainsi souligné.

# OXYDE DE TRIBUTYLE ÉTAIN

Dans un cas, 10 minutes après l'exposition, l'individu exposé a également manifesté des nausées et des vomissements. Dans tous les cas, les symptômes ont disparu dans les jours suivant le contact (Baaijens, 1987).

Des peintres en bâtiments ont présenté des éruptions cutanées sévères (lésions vésiculo-bulleuses œdémateuses), extensives au niveau de la face, du cou, du thorax et des membres supérieurs 8 à 10 heures après l'application de peintures contenant 0,6 % de OTBT. Suite à ces dermatites, aucune sensibilisation de type allergique n'a pu être mise en évidence chez ces salariés (Goh, 1985). D'autres auteurs ont mis en évidence des phénomènes de sensibilisation suite à des lésions cutanées sévères (pustules, ulcérations) liées à une exposition à de fortes concentrations de OTBT contenu dans des peintures anti-rouille (Lewis et Emmett, 1987).

## Études chez l'animal

Par inhalation, l'exposition oro-nasale de OTBT chez des rats permet de déterminer des concentrations létales 50 % (CL<sub>50</sub>) de 77 mg/m<sup>3</sup> pour des gouttelettes et de 65 mg/m<sup>3</sup> pour des aérosols "inhalables" (particules de diamètre inférieur ou égal à 10 µm). Ces expositions se caractérisent par des irritations et de l'œdème pulmonaire (Schweinfurth, 1985). L'exposition de cobayes à des concentrations de 0,1 à 1 mg/L de OTBT pendant 1 heure entraîne de la mortalité à partir de 0,2 mg/L sans autre lésion spécifique que de la congestion pulmonaire. A la concentration de 0,1 mg/L, aucune mortalité n'est observée mais les animaux présentent une irritation des muqueuses nasales (Anger *et al.*, 1976).

Une étude de comportement chez des souris a été réalisée après expositions à des aérosols de OTBT à des concentrations de 50 à 400 mg/m<sup>3</sup> pendant une unique heure ou pour 7 expositions consécutives de 1 heure. Il apparaît une augmentation de l'activité exploratoire des animaux pour les faibles doses (42 et 84 mg/kg) alors qu'elle est diminuée pour les fortes doses (170 et 340 mg/kg) (Truhaut *et al.*, 1979).

Enfin, le temps moyen de survie à un aérosol (concentration non spécifiée) de OTBT est de 22 minutes chez la souris et de 9 minutes chez le cobaye (Truhaut *et al.*, 1981).

Par voie orale, différentes études chez le rat et la souris ont permis de déterminer des DL<sub>50</sub> comprises entre 85 et 194 mg/kg (Elsea et Paynter, 1958 ; Funahashi *et al.*, 1980 ; Polster et Halacka, 1971 ; Truhaut *et al.*, 1976).

L'administration par intubation gastrique d'une dose de 100 mg/kg de OTBT chez le rat Sprague-Dawley induit des modifications histologiques des surrénales et des follicules thyroïdiens réversibles après 14 jours. Les dosages hormonaux réalisés permettent de mettre en évidence une action directe et indirecte du OTBT sur la thyroïde avec augmentation des taux sériques de T4 et diminution de la TSH circulante, ainsi qu'une modification des taux de cortisol de type ACTH-like (Funahashi *et al.*, 1980).

L'administration par voie intra-péritonéale de 10 mg/kg de OTBT à des rats induit une diminution des taux de noradrénaline cérébraux, surrénaliens et cardiaques pendant 48 heures ainsi que des taux surrénaliens d'adrénaline (Robinson, 1969).

# OXYDE DE TRIBUTYLE ÉTAIN

Par voie cutanée, la DL<sub>50</sub> du OTBT chez des lapins est élevée (environ 9 000 mg/kg) bien que l'absorption percutanée soit démontrée. L'application pendant 24 heures de 11,7 g/kg de OTBT sur l'abdomen de lapins entraîne une létalité. L'examen histologique de la zone irritée se traduit par un œdème sous-cutané. L'application de 8 mg/kg de OTBT quotidiennement pendant 5 jours provoque un léger érythème pour 25 % des animaux exposés (Elsea et Paynter, 1958).

Enfin, le potentiel sensibilisant du OTBT a été évalué par un test de Magnussen-Kligman chez le cobaye pour des concentrations de 1 % et 5 % en OTBT. Quelle que soit la dose, aucune sensibilisation n'a été mise en évidence (Poitou *et al.*, 1978).

## 3.3 Toxicologie chronique

### 3.3.1 Effets systémiques

#### Études chez l'homme

Il n'existe pas de donnée relative à la toxicité chronique chez l'homme du OTBT par voie orale et par inhalation.

Par voie cutanée, le OTBT est essentiellement un irritant (toxicité aiguë) mais aucun phénomène de sensibilisation par contacts réitérés n'a pu être mis en évidence (Gammeltoft, 1978).

#### Études chez l'animal

Par inhalation, des rats ont été exposés oro-nasalement pendant 4 à 5 semaines, 4 heures/jour, 5 jours sur 7 à un aérosol de 2,8 mg/m<sup>3</sup> de OTBT. Une mortalité de 50 % chez les mâles et 60 % chez les femelles a été observée ainsi qu'une forte altération de l'état général, des irritations du tractus respiratoire et une déplétion lymphocytaire (Schweinfurth, 1985). Un NOEL de 0,16 mg/m<sup>3</sup> (pression de vapeur à température ambiante) a été établi chez le rat par inhalation.

L'impact par inhalation du OTBT sur le système immunitaire a été évalué en exposant des rats Wistar à des concentrations de 0,03 à 2,8 mg/m<sup>3</sup>, 4 heures/jour, 5 jours sur 7 pendant 4 à 5 semaines. À la plus forte concentration, les animaux morts ont présenté une thymolyse et des déplétions lymphocytaires spléniques et ganglionnaires (Schering, 1983).

Par voie orale, le OTBT administré à des rats à raison de 80 et 320 mg/kg/j dans l'alimentation pendant 4 semaines entraîne des modifications hématologiques (diminution de l'hématocrite, du taux d'hémoglobine, présence de corps de Howell-Jolly) ainsi qu'une augmentation des immunoglobulines Ig M et une diminution des Ig G (Krajnc *et al.*, 1984 ; Vos *et al.*, 1984).

Ces modifications hématologiques ne sont pas rapportées pour une étude sur 24 mois avec des doses réduites en OTBT (0,025 à 2,5 mg/kg/j). Seules une légère diminution de lymphocytes périphériques et une augmentation des plaquettes sont observées chez les rats femelles après un an d'exposition (Wester *et al.*, 1987).

# OXYDE DE TRIBUTYLE ÉTAIN

L'impact du OTBT sur les fonctions endocriniennes n'apparaît que pour des doses élevées et se traduit par des diminutions du taux sérique d'insuline, de thyroxine et de thyrotropine associées à une augmentation de la LH (Kranjc *et al.*, 1984 ; Wester *et al.*, 1987).

Ces études montrent également des altérations de l'état général des animaux avec un effet dose et temps dépendant mais surtout un impact non négligeable sur le système immunitaire aussi bien chez le rat que chez le chien (Funahashi *et al.*, 1980 ; Kranjc *et al.*, 1984 ; Wester *et al.*, 1987 ; Schering, 1989). En effet, pour des doses de 3, 6 et 12 mg/kg/j administrées en véhicule huileux à des rats pendant 13 et 26 semaines, il est observé une réduction des poids relatif et absolu du thymus ainsi qu'une augmentation du poids relatif des glandes surrénales et de l'hypophyse (Funahashi *et al.*, 1980). Sur la base de ces résultats, un NOEL de 3 mg/kg/j pendant 13 semaines a été retenu pour l'impact sur le système immunitaire. De nombreuses études complémentaires ont été effectuées avec des doses journalières variables de OTBT et la réalisation de tests *ex vivo* des fonctions immunitaires. Les effets les plus pertinents sont une diminution dose et temps dépendante de la résistance à des infections bactériennes (*T. spiralis*, *L. monocytogenes*) (Vos *et al.*, 1990 ; Wester *et al.*, 1987). Ainsi, pour des doses de 0,5 à 50 mg/kg/j de OTBT administrées à des rats, un NOAEL de 0,025 mg/kg/j a été établi sur la base des effets immunosuppresseurs.

D'un point de vue histologique, l'administration de 320 mg/kg/j de OTBT pendant 4 semaines à des rats induit une atrophie hépatique associée à des foyers de nécrose hépatique et une hyperplasie des canaux biliaires intra-hépatiques. L'examen histologique révèle également une déplétion lymphocytaire (lymphocytes T essentiellement affectés) au niveau du cortex thymique, une atrophie diffuse de la pulpe blanche splénique (lymphocytes B et T) et des modifications des sinus des nœuds lymphatiques mésentériques (Kranjc *et al.*, 1984).

Par voie cutanée, l'application de 10 ou 40 mg/kg/j de OTBT pendant 50 jours chez des cobayes mâles entraîne une destruction de l'épithélium tubulaire rénal associée à une augmentation de l'excrétion urinaire des ions sodium, chlorures, phosphates ainsi que du glucose et des acides aminés (Mori *et al.*, 1984).

# OXYDE DE TRIBUTYLE ÉTAIN

## Effets systémiques

Substance Chimique	Voies d'exposition	Taux d'absorption		Organe cible	
		Homme	Animal	Principal	Secondaire
OTBT	Inhalation	ND	ND	ND	ND
	Ingestion	ND	20 - 55 %	système immunitaire, foie, reins, rate	muscles, SNC, poumons
	Cutanée	ND	10 - 15 %	ND	ND

ND : Non Déterminé

SNC : Système Nerveux Central

### 3.3.2 Effets cancérogènes

#### - Classification

##### L'Union Européenne

Le OTBT a été examiné mais n'a pas été classé cancérogène par l'Union Européenne (JOCE, 2004).

##### CIRC - IARC

Non déterminé.

##### US EPA (IRIS)

Classe D : substance non classifiable quant à sa cancérogénicité chez l'homme (1997).

#### - Études principales

Seule une étude combinée de toxicité chronique et de cancérogenèse est disponible. Des rats ont été exposés par voie orale (alimentation) à des doses de 0,025, 0,25 et 2,5 mg/kg/j de OTBT pendant 106 semaines. Il a été observé une augmentation de l'incidence de tumeurs bénignes (prolactinomes hypophysaires, phéochromocytomes médullaires surrénaliens) dans les deux sexes à la plus forte dose. Chez les mâles, à la dose la plus élevée, une augmentation de l'incidence des adénomes parathyroïdiens est observée et chez les femelles, à cette même dose, des adénocarcinomes pancréatiques. Les conclusions de l'étude montrent que l'apparition de ces tumeurs est liée à une toxicité directe du OTBT sur les glandes endocrines plutôt qu'à un potentiel cancérogène proprement dit (Wester *et al.*, 1987). Toutefois le taux élevé de tumeurs constaté chez les témoins et l'absence de mise en évidence de réponse effet-dose remet en question ces conclusions (Wester *et al.*, 1990).

#### Caractère génotoxique :

Le OTBT a été examiné mais n'a pas été classé génotoxique par l'Union Européenne (JOCE, 2004).



# OXYDE DE TRIBUTYLE ÉTAIN

La plupart des études *in vitro* et *in vivo* de mutagenèse réalisées avec le OTBT donnent des résultats négatifs. À des concentrations cytotoxiques, le OTBT s'est révélé mutagène pour une souche bactérienne (essai de fluctuation avec activation métabolique), clastogène *in vitro* sur cellules ovariennes de hamster chinois et a induit des micronoyaux sur cellules de moelle osseuse de souris *in vitro*. *In vivo*, le test du micronoyau chez la souris balb/c mâle est positif à la dose unique de 60 mg/kg (négatif à 30 mg/kg et chez la femelle) (Davis *et al.*, 1987).

### 3.3.3 Effets sur la reproduction et le développement

**Classification par l'Union européenne :** Le OTBT a été examiné mais n'a pas été classé reprotoxique par l'Union Européenne (JOCE, 2004).

#### Études chez l'homme

Aucun cas de toxicité de la reproduction liée au OTBT n'a été décrit chez l'homme (ATSDR, 1992 ; OMS IPCS, 1990).

#### Études chez l'animal

L'administration de 6, 11,7, 23,4 et 35 mg/kg/j de OTBT à des souris gestantes NMRI entraîne une augmentation de l'incidence (de 7 à 48 %) de l'apparition de fentes palatines chez les fœtus aux trois plus fortes doses. À la dose de 6 mg/kg/j, aucune malformation fœtale n'a été observée. D'autres anomalies mineures telles que des foyers de densification vertébrale ont été observées. Ce type de malformations est une particularité de cette souche de souris et le plus souvent en liaison avec un stress maternel. Le potentiel tératogène du OTBT a été considéré comme faible par les auteurs (Davis *et al.*, 1987).

Le potentiel tératogène et embryotoxique du OTBT a été évalué chez des lapines New Zealand intoxiquées par gavage du 6<sup>e</sup> au 18<sup>e</sup> jour de gestation. Le taux élevé d'avortements à la dose de 2,5 mg/kg/j (maximale) a été considéré comme un effet secondaire d'une toxicité maternelle caractérisée par une altération de l'état général à cette dose. L'évaluation des fœtus a permis de conclure à la non-tératogénicité du OTBT chez le lapin. Sur la base des observations maternelles, un NOEL de 1 mg/kg/j a été établi (Nemec, 1987).

L'administration par voie orale à des rats âgés de 5 jours de doses de 40, 50 ou 60 mg/kg de OTBT ne provoque pas de modification persistante de l'activité motrice ou de la réponse comportementale vis à vis du bruit (Crofton *et al.*, 1989).

### 3.4 Valeurs toxicologiques de référence

Une Valeur Toxicologique de Référence (VTR) est établie à partir de la relation entre une dose externe d'exposition à une substance dangereuse et la survenue d'un effet néfaste. Les valeurs toxicologiques de référence proviennent de différents organismes dont la notoriété internationale est variable.



# OXYDE DE TRIBUTYLE ÉTAIN

L'INERIS présente en première approche les VTR publiées par l'ATSDR, l'US EPA et l'OMS. En seconde approche, les VTR publiées par d'autres organismes, notamment Santé Canada, le RIVM et l'OEHHA, peuvent être retenues pour la discussion si des valeurs existent.

## 3.4.1 Valeurs toxicologiques de référence de l'ATSDR, l'US EPA et l'OMS

### Valeurs toxicologiques de référence pour des effets avec seuil

Substances chimiques	Source	Voie d'exposition	Facteur d'incertitude	Valeur de référence	Année de révision
OTBT	US EPA	Voie orale	100	RfD = $3 \cdot 10^{-4}$ mg/kg/j	1997

### Valeurs toxicologiques de référence pour des effets sans seuil

Non déterminées.

### Justification scientifique des valeurs toxicologiques de référence

L'US EPA (IRIS) propose une RfD par voie orale de  $3 \cdot 10^{-4}$  mg/kg/j pour une exposition par voie orale (1997).

Cette valeur a été établie à partir d'études sub-chroniques et chroniques chez le rat wistar exposé via l'alimentation jusqu'à 18 mois consécutifs (Vos *et al.*, 1990). Les résultats de ces études d'immunotoxicité ont permis d'établir un NOEL de 0,025 mg/kg/j sur la base d'effets immunosuppresseurs.

**Facteurs d'incertitude** : un facteur de 100 est appliqué pour tenir compte de l'extrapolation des données animales à l'homme (facteur de 10) et de la variabilité au sein de la population humaine (facteur 10).

Calcul :  $0,025 \text{ mg/kg/j} \cdot 1/100 = 0,00025 \text{ mg/kg/j}$  (soit environ  $3 \cdot 10^{-4}$  mg/kg/j)

## 3.4.2 Valeurs toxicologiques de référence de Santé Canada, du RIVM et de l'OEHHA

### Valeurs toxicologiques de référence pour des effets avec seuil

Non déterminées.

### Valeurs toxicologiques de référence pour des effets sans seuil

Non déterminées.

# OXYDE DE TRIBUTYLE ÉTAIN

## 4. DONNÉES ÉCOTOXICOLOGIQUES

L'objectif de ce document est d'estimer les effets à long terme sur la faune et la flore, les résultats nécessaires à cette évaluation sont présentés. Lorsqu'un nombre suffisant de résultats d'écotoxicité chronique est disponible, les résultats d'écotoxicité aiguë ne sont pas fournis. Lorsque l'écotoxicité chronique n'est pas suffisamment connue, les résultats d'écotoxicité aiguë sont présentés et peuvent servir de base pour l'extrapolation des effets à long terme.

### 4.1 Paramètres d'écotoxicité aiguë

#### 4.1.1 Organismes aquatiques

Seules des données d'écotoxicité issues de tests sur organismes d'eau douce sont disponibles.

Organisme	Substance testée	Espèce	Critère d'effet	Valeur (µg/L)	Référence
Algues	SnCl <sub>4</sub>	<i>Scenedesmus quadricauda</i>	CE <sub>50</sub> (4 h)	23	Wong, 1980
	SnCl <sub>2</sub>	<i>Ankistrodesmus falcatus</i>	CE <sub>50</sub> (4 h)	8,8	Wong, 1980
	SnCl <sub>4</sub>	<i>Ankistrodesmus falcatus</i>	CE <sub>50</sub> (4 h)	5,5	Wong, 1980
	SnCl <sub>2</sub>	<i>Skeletonema costatum</i>	CE <sub>50</sub> (72 h)	0,29	Walsh <i>et al.</i> , 1985-1987
	SnCl <sub>2</sub>	<i>Thalassiosira pseudonana</i>	CE <sub>50</sub> (72 h)	0,32	Walsh <i>et al.</i> , 1985-1987
Crustacés	SnCl <sub>2</sub>	<i>Daphnia magna</i>	CE <sub>50</sub> (48 h)	42	Biesinger et Christensen, 1972
	SnCl <sub>2</sub>	<i>Crangonyx pseudogracilis</i>	CL <sub>50</sub> (96 h)	50	Martin et Holdich, 1986

#### 4.1.2 Organismes benthiques

Il n'existe pas de données valides sur organismes benthiques.

#### 4.1.3 Organismes terrestres

Tous les résultats de tests d'écotoxicité sur organismes terrestres disponibles concernent des microorganismes ont été effectués sur des durées d'exposition de plusieurs jours et sont donc considérés comme des tests d'effets à long terme (cf paragraphe 4.2.2).

# OXYDE DE TRIBUTYLE ÉTAIN

## 4.2 Paramètres d'écotoxicité chronique

### 4.2.1 Organismes aquatiques

Organisme	Substance testée	Espèce	Critère d'effet	Valeur (µg/L)	Référence
Algues	SnCl <sub>2</sub>	<i>Ankistrodesmus falcatus</i>	LOEC (8 j)	75	Wong, 1980
	SnCl <sub>4</sub>	<i>Ankistrodesmus falcatus</i>	LOEC (8 j)	0,9 <sup>1</sup>	Wong, 1980
Crustacés	SnCl <sub>2</sub>	<i>Daphnia magna</i>	NOEC (21 j)	0,18 <sup>2</sup>	Biesinger et Christensen, 1972
Poissons	SnCl <sub>2</sub>	<i>Cyprinus carpio</i> (œufs)	NOEC	7,8	Kapur et Yadav, 1982

<sup>1</sup> Plus de 50 % d'effets ont été observés. Cette valeur ne sera donc pas prise en compte pour déterminer la PNEC.

<sup>2</sup> 16 % d'effets ont été observés sur la reproduction à 0,38 µg/L, en conséquence nous prendrons NOEC = 0,38/2 = 0,19 µg/L.

### 4.2.2 Organismes terrestres

Les données sont issues de Van de Plassche *et al.* (1992)

Processus microbiens	Substance testée	Critère d'effet	Valeur mg Sn kg <sup>-1</sup>	Référence
Respiration	SnCl <sub>2</sub>	CE3 (9 j)	5,9	Lighthart <i>et al.</i> , 1983
Minéralisation	SnCl <sub>2</sub>	CE8 (20 j)	590	Liang et Tabatabai, 1977
Minéralisation	terrain	CE0 (8-9 a)	120	Wilke, 1989
Nitrification	terrain	CE19 (8-9 a)	120	Wilke, 1989
Nitrification	SnCl <sub>2</sub>	CE4 (10 j)	590	Liang et Tabatabai, 1977
Activité phosphatase	SnCl <sub>2</sub>	CE4 (1 h)	300	Juma et Tabatabai, 1977

## 5. VALEURS SANITAIRES ET ENVIRONNEMENTALES

### 5.1 Étiquetage - Milieu de travail

**France** : Arrêté du 20 avril 1994 relatif à la déclaration, la classification, l'emballage et l'étiquetage des substances chimiques complété jusqu'à la directive européenne 2004/73/CE de la Commission du 29 avril 2004 portant la 29<sup>e</sup> adaptation au progrès technique de la directive 67/548/CEE.

# OXYDE DE TRIBUTYLE ÉTAIN

Indications de danger T, N

Phrases de risque : R 21 - 25 - 36/38 - 48/23/25 - 50/53

Conseils de prudence : S 1/2 - 35 - 36/37/39 - 45 - 60 - 61

Limites de concentration :

C  $\geq$  25 % T, N; R21-25-36/38-48/23/25-50/53

2,5 %  $\leq$  C < 25 % T, N; R21-25-36/38-48/23/25-51/53

1 %  $\leq$  C < 2,5 % T; R21-25-36/38-48/23/25-52/53

0,25 %  $\leq$  C < 1 % Xn; R22-48/20/22-52/53

## 5.2 Nomenclature Installations classées (IC)

**France** : Décret n° 53-578 du 20 mai 1953 modifié relatif à la nomenclature des installations classées pour la protection de l'environnement mise à jour par le Ministère de l'écologie et du développement durable « Nomenclature des installations classées pour la protection de l'environnement » (2002).

La liste des rubriques mentionnées est indicative et ne se veut pas exhaustive.

Rubriques : 1130 - 1131 - 1155 - 1171 - 1172 - 1173 - 1174 - 2415

## 5.3 Valeurs utilisées en milieu de travail - France

Notes documentaires INRS ND 2098 (2004) "Valeurs limites d'exposition professionnelle aux agents chimiques en France" et ND 2190-191-03 "Indices biologiques d'exposition".

- Air : non concerné
- Indices biologiques d'exposition : non concerné

## 5.4 Valeurs utilisées pour la population générale

### 5.4.1 Qualité des eaux de consommation

**France** : Décret n° 2001 - 1220 du 20 décembre 2001 relatif aux eaux destinées à la consommation humaine à l'exclusion des eaux minérales naturelles.

Non concerné.

**UE** : Directive 98/83/CE du Conseil du 3 novembre 1998 relative à la qualité des eaux destinées à la consommation humaine (CE, 1998).

Non concerné.

**OMS** : Directives de qualité pour l'eau de boisson (2004)

Non concerné

# OXYDE DE TRIBUTYLE ÉTAIN

## 5.4.2 Qualité de l'air

### France :

- Décret n° 2002-213 du 15 février 2002 relatif à la surveillance de la qualité de l'air et de ses effets sur la santé et sur l'environnement, aux objectifs de qualité de l'air, aux seuils d'alerte et aux valeurs limites.

Non concerné

- Décret n° 2003-1085 du 12 novembre 2003 relatif à la surveillance de la qualité de l'air et de ses effets sur la santé et sur l'environnement, aux objectifs de qualité de l'air, aux seuils d'alerte et aux valeurs limites.

Non concerné

### UE :

- Directive 1999/CE du Conseil du 22 avril 1999 relative à la fixation de valeurs limites pour l'anhydride sulfureux, le dioxyde d'azote et les oxydes d'azote, les particules et le plomb dans l'air ambiant (CE, 1999).

Non concerné

- Directive 2000/69/CE du 16 novembre 2000 concernant les valeurs limites pour le benzène et le monoxyde de carbone dans l'air ambiant (CE, 2000).

Non concerné

- Directive 2002/3/CE du Conseil du 12 février 2002 relative à l'ozone dans l'air ambiant.

Non concerné

- Directive 2004/107/CE du Conseil du 15 décembre 2004 concernant l'arsenic, le mercure, le nickel et les hydrocarbures aromatiques dans l'air ambiant (CE, 2004).

Non concerné

### OMS : Directives de qualité pour l'air (2000)

Non concerné.

## 5.4.3 Valeurs moyennes dans les milieux biologiques

Milieux Biologiques	Valeurs de référence
Sang	ND
Urine	ND
Cheveux	ND
Placenta	ND

ND : Non déterminé. Absence de bio marqueurs spécifiques d'exposition au OTBT.

# OXYDE DE TRIBUTYLE ÉTAIN

## 5.5 Concentrations sans effet prévisible pour l'environnement (PNEC). Propositions de l'INERIS

Il existe des données long terme sur crustacés, algues et poissons d'eau douce. La PNEC pour les écosystèmes d'eaux douces peut être extrapolée à partir du résultat de Biesinger et Christensen (1972) sur *Daphnia magna* (NOEC = 0,19 µg/L) en utilisant un facteur d'extrapolation de 10.

D'où :

$$\text{PNEC}_{\text{eau douce}} = 0,019 \text{ µg/L}$$

Compte tenu de l'absence de résultats de toxicité vis à vis des organismes benthiques, il n'est pas possible de dériver une PNEC pour les sédiments.

Seuls des résultats d'essais sur des processus microbiens sont disponibles pour le compartiment terrestre. En utilisant un facteur d'extrapolation de 1 000 sur le résultat de Lighthart *et al.* (1983), on obtient une PNEC sol de :

$$\text{PNEC}_{\text{sol}} = 5,9 \text{ µg/kg sol sec}$$

## 6. MÉTHODES DE DÉTECTION ET DE QUANTIFICATION DANS L'ENVIRONNEMENT

### 6.1 Familles de substances

Composés organométalliques, et plus précisément organostanniques.

On distingue plus précisément les composés organostanniques quelle que soit leur présentation, notation abrégée OTC, définis comme étant les composés présentant au moins une liaison chimique Sn-C et les cations organostanniques, notation abrégée OC, partie cationique de composés organostanniques contenant la liaison Sn-C. L'appellation OC est utilisée également pour les composés tétra substitués non dissociés.

### 6.2 Principes généraux

Les méthodes analytiques de détermination des organostanniques dans l'environnement s'adressent soit à l'étain, soit aux cations organostanniques. C'est donc l'étain élémentaire ou le cation tributyl étain qui sont dosés.

# OXYDE DE TRIBUTYLE ÉTAIN

## 6.2.1 Eau

### Prélèvement

L'échantillonnage est réalisé de manière classique, soit de manière extemporanée, soit en prélèvement moyen. Les organostanniques étant des additifs de nombreuses matières plastiques, il convient d'utiliser du matériel de prélèvement et des flacons en verre.

A cause de la photosensibilité, les prélèvements sont à conserver au froid et à l'abri de la lumière.

### Extraction

Deux voies de préparation sont rencontrées en fonction de la méthode de dosage employée : en effet, les organostanniques peuvent être quantifiés :

- De manière globale, via la détermination de leur teneur en étain élémentaire. Les échantillons sont alors filtrés de manière à éliminer les matières en suspension. Une minéralisation par voie humide peut être mise en œuvre ;
- Après spéciation, les organostanniques sont transformés en composés volatils par éthylation, puis extraits par un solvant apolaire. La séparation du cation tributylétain est réalisée par chromatographie.

### Dosage

Après minéralisation, les solutions sont dosées par spectrométrie d'absorption atomique (AAS), avec étalonnage externe.

Si les composés éthylés sont séparés par chromatographie en phase gazeuse, la détection peut mettre en œuvre un des détecteurs suivants : photomètre de flamme (FPD), photomètre de flamme pulsé (PFPD), spectromètre de masse (SM), mais aussi spectrométrie d'émission (AES) ou d'absorption atomique (AAS). La quantification est réalisée par étalonnage externe.

## 6.2.2 Air

### Prélèvement

Les atmosphères contaminées en organostanniques sont échantillonnées par pompage au travers d'un train de supports composé d'un filtre en quartz, destiné à recueillir la phase particulaire, et d'un tube adsorbant à deux zones de résine XAD-2, dédié à la phase gazeuse.

Le volume de prélèvement recommandé varie entre 50 et 500 L.

### Extraction

Chaque support est désorbé séparément avec un mélange eau/acide acétique/acétonitrile, qui permet l'injection directe de l'éluat en chromatographie liquide haute performance (HPLC).

# OXYDE DE TRIBUTYLE ÉTAIN

La HPLC a pour fonction la spéciation des organostanniques recueillis ; des fractions de volume réduit, réputées ne contenir qu'une seule espèce d'OC sont collectées.

## Dosage

Chacune d'entre elles est analysée par spectrométrie d'absorption atomique avec four graphite (AAS). La teneur de chaque fraction en étain permet de calculer la teneur en l'espèce d'OC correspondant au temps de rétention examiné.

### 6.2.3 Sols

#### Prélèvement

Le prélèvement est réalisé dans des pots, de préférence en verre, remplis à ras bords, protégés de la chaleur et de la lumière.

#### Extraction

Selon la méthode de dosage retenue, le pré traitement et l'extraction seront adaptés :

- pour un dosage via l'étain élémentaire, l'échantillon subit directement une minéralisation par voie humide ;
- pour un dosage après spéciation, un séchage ménagé, suivi d'un ou plusieurs broyages constitue le pré-traitement. Les OC sont ensuite extraits soit par de l'acide acétique glacial : sous agitation mécanique, soit par extraction accélérée sous pression (ASE). L'ajout d'une solution méthanolique de tropolone permet de favoriser la mobilisation de certains OC, en particulier ceux portant des substitutions aromatiques. Un ou plusieurs étalons internes sont ajoutés au début de cette étape. Les OC contenus dans l'extrait acide ainsi obtenu sont éthylés, extraits à l'hexane.

#### Dosage

- En espèce organique : après séchage, purification et si nécessaire concentration, la quantification est réalisée sur l'extrait solvanté par étalonnage externe, après séparation chromatographique. La détection est assurée par SM de préférence, toutefois d'autres détecteurs, tels que FPD ou PFPD sont utilisables à condition d'avoir fait la preuve de l'identification univoque des composés.
- En étain élémentaire : par spectrométrie d'absorption atomique avec four graphite (AAS).

## 6.3 Principales méthodes

### 6.3.1 Présentation des méthodes

A / Projet NF T 90-250 (2001) : dosage des composés organo-étain dans les sédiments



# OXYDE DE TRIBUTYLE ÉTAIN

## Domaine d'application

Le projet décrit le dosage des composés organiques de l'étain, partie cationique et composés tétra substitués, dans les sédiments, matières en suspension et sables au contact des eaux marines et douces. La méthode s'applique à des teneurs comprises entre 20 µg d'étain de matière sèche et 2 000 µg d'étain de matière sèche.

## Principe

Le prélèvement des sédiments ou des sables est réalisé en se conformant aux prescriptions de la norme ISO 5661-12. Une quantité minimale de 500 g doit être prélevée, dans des récipients remplis à ras bord. Ceux-ci doivent être conservés au frais et à l'abri de la lumière.

Dans le cas des matières en suspension, elles doivent être séparées de l'eau sur les lieux de prélèvement, puis traitées comme des sédiments.

Le pré-traitement des échantillons consiste en un séchage par lyophilisation, ou éventuellement à une température inférieure à 40 °C, dans tous les cas à l'abri de la lumière, suivi d'un ou plusieurs broyages en vue d'obtenir une granulométrie inférieure à 250 µm.

Les OC sont ensuite extraits par de l'acide acétique glacial :

- sous agitation mécanique, en évitant toutefois l'introduction de barreau magnétique. On préférera une table d'agitation planétaire ;
- par extraction accélérée sous pression (ASE), en veillant à ne pas dépasser une température de 100°C.

L'ajout d'une solution méthanolique de tropolone permet de favoriser la mobilisation de certains OC, en particulier ceux portant des substitutions aromatiques. Un ou plusieurs étalons internes sont ajoutés au début de cette étape.

Les OC contenus dans l'extrait acide ainsi obtenu sont éthylés à l'aide de tétra éthylborate de sodium. Le dérivé éthylé est extrait à l'hexane. Après séchage, purification sur alumine et si nécessaire concentration de l'extrait dans l'hexane, la quantification est réalisée par étalonnage externe, après séparation chromatographique. La détection est assurée par SM de préférence, toutefois d'autres détecteurs, tels que FPD ou PFPD sont utilisables à condition d'avoir fait la preuve de l'identification univoque des composés.

## Interférences

Les OC sont très sensibles à la photolyse, c'est pourquoi toutes les précautions doivent être prises pour la conservation des échantillons, extraits et solutions étalons.

De nombreuses matières plastiques contiennent des additifs de la famille des OC : il est préférable de ne pas utiliser de matériel en PVC et nécessaire de réaliser des blancs sur les matériels et les réactifs.

# OXYDE DE TRIBUTYLE ÉTAIN

**B / ISO/CD 17353 (2001) Qualité de l'eau - Dosage de composés organo-étains sélectionnés - Méthode par chromatographie en phase gazeuse.**

## Domaine d'application

La méthode s'applique aux eaux de surface, de boisson et de rejets contenant moins de 2 g/L de matières en suspension. Elle permet le dosage de 8 OC dont le cation tributyl étain, dans la gamme allant de 10 à 1 000 ng/L. Elle ne s'intéresse pas aux anions correspondants.

## Principe

Les OC contenus dans les eaux, dont le cation tributyl étain, sont éthylés, soit en milieu acétique à l'aide de tétra éthylborate de sodium, soit par réaction de Grignard. Le dérivé éthylé est extrait à l'hexane. Après séchage, purification sur alumine et si nécessaire concentration de l'extrait dans l'hexane, la quantification est réalisée par étalonnage externe, après séparation chromatographique.

La détection est assurée par FPD, SM, ou AES ou AAS (quantification via l'étain).

## Interférences

Les OC sont très sensibles à la photolyse, c'est pourquoi toutes les précautions doivent être prises pour la conservation des échantillons, extraits et solutions étalons.

De nombreuses matières plastiques contiennent des additifs de la famille des OC : il est préférable de ne pas utiliser de matériel en PVC, et nécessaire de réaliser des blancs sur les matériels et les réactifs.

**C / NIOSH 5504 (15 août 1994) - Composés organiques de l'étain (en Sn)**

## Domaine d'application

Cette méthode a été développée afin de déterminer les organo-étain dans l'air, à des teneurs comprises entre 15 µg/m<sup>3</sup> et 1 mg/m<sup>3</sup>. Quatre OC dont le TBT sont quantifiés, en tant que représentants de l'ensemble de la famille.

## Principe

Le prélèvement est réalisé par pompage d'un volume d'air compris entre 50 L et 500 L, à un débit compris entre 1 et 1,5 L/min. Les OC sont retenus sur un ensemble constitué d'un filtre en quartz et d'un tube adsorbant à 2 zones contenant de la résine XAD-2.

La désorption de chaque support est réalisée séparément, à l'aide d'un mélange acide acétique / acétonitrile, dans un bac à ultrasons.

# OXYDE DE TRIBUTYLE ÉTAIN

Un système HPLC équipé d'une colonne échangeuse de cations permet la spéciation des OC grâce à un gradient de pH de l'éluant. L'ordre de sortie des OC est déterminé par comparaison avec celui de composés de référence.

Des fractions de 2 mL sont collectées ; chacune d'entre elles est analysée par spectrométrie d'absorption atomique avec four graphite. La teneur de chaque fraction en étain permet de calculer la teneur en l'espèce d'OC correspondant au temps de rétention examiné.

## Interférences

La méthode permet d'identifier quatre OC. Aucune étude de comportement vis-à-vis de la spéciation des autres OC n'étant réalisée, des interférences dues à des co-élutions ne peuvent être exclues.

## D / NIOSH 7870 (septembre 1986) Étain (absorption atomique, aspiration directe)

### Domaine d'application

Cette méthode permet de doser tous les métaux et métaux combinés en solution dans les eaux de surface, de rejet et de boisson, mais également dans les boues, sédiments, sols et déchets.

### Principe

Après minéralisation (boues, sédiments, sols et déchets), ou filtration (rejets, eaux chargées), ou directement (eaux naturelles et de boisson), l'étain élémentaire est dosé par spectrométrie d'absorption atomique (AAS).

### Interférences

L'étain peut être sous-évalué en cas d'analyse sans minéralisation, car les métaux combinés peuvent ne pas être dissociés dans la flamme.

En outre cette méthode n'est en aucune manière sélective des composés organiques de l'étain.

## 6.3.2 Autres méthodes

### E / Ifremer (3<sup>e</sup> trimestre 2002) : Analyse des composés organostanniques dans l'eau de mer

#### Domaine d'application

L'Ifremer a mis au point une méthode destinée à la quantification des organostanniques sous forme d'ions ou de sels non dissociés dans l'eau de mer, en milieu hauturier, côtier ou portuaire. Elle permet la quantification du TBT entre 0,5 et 500 ng/L dans les eaux salines.

# OXYDE DE TRIBUTYLE ÉTAIN

## Principe

Les composés organostanniques sont tout d'abord transformés en dérivés volatils par éthylation, avant d'être extraits par un solvant apolaire et analysés par chromatographie en phase gazeuse avec détection par photomètre de flamme.

## Interférences

De nombreuses matières plastiques contiennent des additifs de la famille des OC : il est préférable de ne pas utiliser de matériel en PVC.

L'étude de l'Ifremer a mis en évidence la contamination par les OC de nombreux réactifs analytiques : il est nécessaire de réaliser très régulièrement des blancs sur les matériels et les réactifs.

Des articles récents décrivent également des méthodes qui sont des combinaisons, des techniques mises en œuvre à chaque étape par les méthodes citées dans ce chapitre.

### 6.3.3 Tableau de synthèse

	Air	Eaux	Sols
Prélèvement et pré-traitement	B, E, D	C	A, D
Extraction	B, E, D	C	A, D
Dosage	B, E, D	C	A, D

## 7. BIBLIOGRAPHIE

Anger J.P., Anger F., Cano Y., Chauvel Y., Louvet M. and Van den Driessche J. (1976) - Effects in the guinea pig of an aerosol with a tributyltin oxide base. *Eur J Toxicol Environ Hyg*, 9, 6, 339-346.

Argman Y., Hucks C.E. and Aware S.E.S. (1984) - The effects of organotin on the activated sludge process. *Water Res*, 18, 535-542.

ATSDR (1992) - Toxicological Profiles for Tin and compounds. Agency for Toxic Substances and Disease Registry, Atlanta, GA: U.S department of Health and Human Services, Public Health Services. <http://www.atsdr.cdc.gov/toxpro2.html>.

Baaijens P.A. (1987) Health effect screening and biological monitoring for workers in organotin industries. *In: Toxicology and analytics of the tributyltins : the present status*, Berlin, O. Workshop Eds ORTEP Association, 191-208.

Biesinger K.E. and Christensen G.M. (1972) - Effects of various metals on survival, growth, reproduction and metabolism of *Daphnia magna*. *J Fish Res Bd Canada*, 29, 1691-1700.

# OXYDE DE TRIBUTYLE ÉTAIN

CE (1998) - Directive 98/83/CE du Conseil du 3 novembre 1998. Communauté Européenne. Bruxelles, Belgique.

CE (1999). Directive 99/30/CE du Conseil du 22 avril 1999. Bruxelles, Belgique, Communauté européenne.

CE (2000). Directive 00/69/CE du Conseil du 16 novembre 2000. Bruxelles, Belgique, Communauté européenne.

CE (2004). Directive 04/107/CE du Conseil du 15 décembre 2004. Bruxelles, Belgique, Communauté européenne.

Crofton K.M., Dean K.F., Boncek V.M., Rosen M.B., Sheets L.P., Chernoff N. and Reiter L.W. (1989) - Prenatal or postnatal exposure to bis(tri-n-butyltin)oxide in the rat: postnatal evaluation of teratology and behavior. *Toxicol Appl Pharmacol*, **97**, 1, 113-123.

Davis A., Barale R., Brun G., Forster R., Gunther T., Hautefeuille H., van der Heijden C.A., Knaap A.G., Krowke R. and Kuroki T. (1987) - Evaluation of the genetic and embryotoxic effects of bis(tri-n-butyltin)oxide (TBOT), a broad-spectrum pesticide, in multiple *in vivo* and *in vitro* short-term tests. *Mutat Res*, **188**, 2, 65-95.

Dobson S. and Cabridenc R. (1990) - Tributyltin compounds. World Health Organization, Environmental Health Criteria n° 116. Geneva, Switzerland.

Elsea J.R. and Paynter O.E. (1958) - Toxicological studies on bis(tri-n-butyltin)oxide. *Am Med Assoc Arch Ind Health*, **18**, 214-217.

Evans W.H., Cardarelli N.F. and Smith D.J. (1979) - Accumulation and excretion of [1-<sup>14</sup>C]bis(tri-n-butyltin) oxide in mice. *J Toxicol Environ Health*, **5**, 5, 871-877.

Funahashi N., Iwasaki I. and Ide G. (1980) - Effects of bis (tri-n-butyltin) oxide on endocrine and lymphoid organs of male rats. *Acta Pathol Jpn*, **30**, 6, 955-966.

GRNC (1999) - Estimation des niveaux d'exposition aux rayonnements ionisants et des risques de leucémies associés de population de jeunes de 0 à 24 ans du Nord Cotentin. Modèles de transfert des radionucléides dans l'environnement. Groupe Radioécologie Nord Cotentin. <http://www.irsn.fr/Nord-cotentin/français/GRNC/page1a.html>.

Gammeltoft M. (1978) - Tributyltin oxide is not allergenic. *Contact Derm*, **4**, 238-239.

Goh C.L. (1985) - Irritant dermatitis from tri-N-butyl tin oxide in paint. *Contact Derm*, **12**, 3, 161-163.

HSDB (2000) - Bis(tributyltin) oxide. Hazardous Substances Data Bank, National Library of Medicine. <http://www.toxnet.nlm.nih.gov>.

HSDB (2002) - Bis(tributyltin) oxide. Hazardous Substances Data Bank, National Library of Medicine. <http://www.toxnet.nlm.nih.gov>.

# OXYDE DE TRIBUTYLE ÉTAIN

**HSDB (2003)** - Bis(tributyltin) oxide. Hazardous Substances Data Bank, National Library of Medicine. <http://www.toxnet.nlm.nih.gov>.

**Humpel M., Kuhne G., Tauber U. and Schulze P.E. (1986)** - Studies on the kinetics of bis(tris-n-butyl-<sup>113</sup>tin) oxide (TBOT). Toxicology and analytics of the tributyltins - The present status. Berlin, ORTEP, pp. 122-142.

**INRS (1997)** - Fiche toxicologique n°173 - Oxyde de bis(tributyl)étain. Institut National de Recherche et de Sécurité. [http://www.inrs.fr/index\\_fla.html](http://www.inrs.fr/index_fla.html).

**IUCLID (2000)** - Bis(tributyltin) oxide - 61pp. International Uniform Chemical Information Database on high production volume chemicals (HPVCs), reported by European industry in the frame of the EU existing chemicals risk assessment programme, European Commission ISpra. CD-ROM.

**JOCE (2004)** - Commission Directive 2004/73/EC, 29<sup>th</sup> time Council directive 67/548EEC. *Official Journal of the European Communities*.

**Juma N.G. and Tabatabai M.A. (1977)** - Effects of trace elements on phosphatase activity in soils. *Soil Sci Soc Am J*, **41**, 343-346.

**Kapur K. and Yadav N.A. (1982)** - The effects of certain heavy metal salts on the development of eggs in common carp *Cyprinus carpio*, var. *communis*. *Acta Hydrochim Hydrobiol*, **10**, 5, 517-522.

**Kirk-Othmer (1981)** - Oxyde de Tributylétain. Encyclopedia of Chemical Technology. New-York, John Wiley and Sons, vol 16, p 574, 3<sup>rd</sup> Ed.

**Krajnc E.I., Wester P.W., Loeber J.G., van Leeuwen F.X., Vos J.G., Vaessen H.A. and van der Heijden C.A. (1984)** - Toxicity of bis(tri-n-butyltin)oxide in the rat. I. Short-term effects on general parameters and on the endocrine and lymphoid systems. *Toxicol Appl Pharmacol*, **75**, 3, 363-386.

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

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

**Lewis P.G. and Emmett E.A. (1987)** - Irritant dermatitis from tri-butyl tin oxide and contact allergy from chlorocresol. *Contact Derm*, **17**, 3, 129-132.

**Liang C.N. and Tabatabai M.A. (1977)** - Effects of trace elements on nitrogen mineralisation in soils. *Environ Pollut*, **12**, 141-147.

**Lighthart B., Baham J. and Volk V.V. (1983)** - Microbial respiration and chemical speciation in metal-amended soils. *J Environ Qual*, **12**, 543-548.

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

# OXYDE DE TRIBUTYLE ÉTAIN

**Martin T.R. and Holdich D.M.** (1986) - The acute lethal toxicity of heavy metals to peracarid crustaceans (with particular reference to freshwater asellids and gammarids). *Water Res*, **20**, 9, 1137-1147.

**Mori Y., Iesato K., Ueda S., Mori T., Iwasaki I., Ohnishi K., Seino Y., Wakashin Y., Wakashin M. and Okuda K.** (1984) - Renal tubular disturbances induced by tributyl-tin oxide in guinea pigs: a secondary Fanconi syndrome. *Clin Nephrol*, **21**, 2, 118-125.

**Nemec M.D.** (1987) - A teratology study in rabbits with TBOT: final report. Wil Research Laboratories 1-210. WIL-B0002.

**OMS** (2004) - Guidelines for drinking-water quality. World Health Organization. Geneva, 3<sup>rd</sup> Ed.

**OMS** (2000) - Air Quality Guidelines for Europe. World Health Organization. Copenhagen, 2<sup>nd</sup> Ed.

**OMS IPCS** (1990) - Environmental Health Criteria n° 116: Tributyltin compounds. World Health Organisation, International Programme on chemical Safety. <http://www.inchem.org/fullist.htm>.

**Poitou P., Marignac B., Certin C. and Gradiski D.** (1978) - Etude de l'effet du système nerveux central et du pouvoir sensibilisant de l'oxyde de tributylétain. *Ann Pharm Fr*, **36**, 11-12, 569-572.

**Polster M. and Halacka K.** (1971) - Contributions to the health-toxic problems of some anti-microbially used organo-tin compounds. *Ernährungsforschung*, **16**, 527-535.

**RIVM** (1999) - Environmental Risk Limits in the Netherlands RIVM, Rijnsinstituut voor volksgezondheid en milieu. RIVM 601640 001.

**Robinson I.M.** (1969) - Effects of some organotin compounds on tissue amine levels in rats. *Food Cosmet Toxicol*, **7**, 1, 47-52.

**Schering** (1983) - Repeated dose inhalation study of ZK21.995 in the rat for 29-32 days (21-24 exposures) Schering Inc. Bergkamen. IC 1/83.

**Schering** (1989) - TBOT - Systemic toxicity study in beagle dogs with daily oral (intragastic) administration over a total of 18-19 weeks Schering Inc. Bergkamen. IC6/88.

**Schweinfurth H.** (1985) - Toxicology of tributyltin compounds. *Tin Uses*, **143**, 9-12.

**Shelton D., Urch B. and Tarlo S.M.** (1992) - Occupational asthma induced by a carpet fungicide-tributyl tin oxide. *J Allergy Clin Immunol*, **90**, 2, 274-275.

**Truhaut R., Anger J.P., Anger F., Brault A., Brunet P., Cano Y., Louvet M., Saccavini J.C. and Van den Driessche J.** (1981) - Thermal degradation of tributyltin oxide and pulmonary toxicity of its combustion products in mice and guinea pigs. *Toxicol Eur Res*, **3**, 1, 35-44.



# OXYDE DE TRIBUTYLE ÉTAIN

Truhaut R., Anger J.P., Reymann J.M., Chauvel Y. and Van den Driessche J. (1979) - Influence of a tributyltin oxide oily aerosol on the exploratory behaviour toward the mouse. *Toxicol Eur Res*, **2**, 4, 181-186.

Truhaut R., Chauvel Y., Anger J.P., Phu Lick N., van den Driessche J. and Guesnier L.R. (1976) - Toxicologic and pharmacologic study of tributyltin oxide (TBOT). *Eur J Toxicol Environ Hyg*, **9**, 1, 31-40.

Tsuda T., Nakanishi H., Aoki S. and Takebayashi J. (1986) - Bioconcentration of butyltin compounds by round *Crucian carp*. *Toxicol Environ Chem*, **12**, 1-2, 137-143.

Uhl S. (1986) Population exposure to the environmental chemical pentachloro-phenol (PCP) and bis(tri-n-butyltin) oxide (TBOT). Zurich, *Gottingen*, 145.

Ullmann (1996) - Thorium and Thorium compounds to vitamins. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, VCH. B. Elvers, S. Hawkins and G. Schulz, vol A27, p 78, 5<sup>th</sup> Ed.

US EPA (IRIS) (1997) - Tributyltin oxide - Reference dose for chronic oral exposure (RfD) - ERU<sub>eau</sub>. <http://www.epa.gov/ngispgm3/iris/>.

Van de Plassche E.J., Polder M.D. and Canton J.H. (1992) - Maximum permissible concentrations for water, sediment and soil derived from toxicity data for non trace metals. National Institute of Public Health and Environmental protection. Bilthoven, The Netherlands. Report no. 679101 002.

Verschueren K. (1996) - Handbook of Environmental Data on Organic Chemicals. New York, Van Nostrand Reinhold Co, p 327, 3<sup>rd</sup> Ed.

Vos J.G., de Klerk A., Krajnc E.I., Kruizinga W., van Ommen B. and Rozing J. (1984) - Toxicity of bis(tri-n-butyltin)oxide in the rat. II. Suppression of thymus-dependent immune responses and of parameters of nonspecific resistance after short-term exposure. *Toxicol Appl Pharmacol*, **75**, 3, 387-408.

Vos J.G., De Klerk A., Krajnc E.I., Van Loveren H. and Rozing J. (1990) - Immunotoxicity of bis(tri-n-butyltin)oxide in the rat: effects on thymus-dependent immunity and on nonspecific resistance following long-term exposure in young versus aged rats. *Toxicol Appl Pharmacol*, **105**, 1, 144-155.

Walsh G.E., McLaughlin L.L., Lores E.M., Louie M.K. and Deans C.H. (1985) - Effects of organotins on growth and survival of two marine diatoms, *Skeletonema costatum* and *Thalassiosira pseudonana*. *Chemosphere*, **14**, (3-4), 383-392.

Walsh G.E., Deans C.H. and McLaughlin L.L. (1987) - Comparison of the EC50s of algal toxicity tests calculated by four methods. *Environ Toxicol Chem*, **6**, 767-770.



# OXYDE DE TRIBUTYLE ÉTAIN

**Wester P.W., Krajnc E.I. and van der Heijden (1987)** - Chronic toxicity and carcinogenicity study with bis(tri-n-butyltin) oxide (TBOT) in rats (Unpublished report submitted to the Office of Toxic Substances). US Environmental Protection Agency, with cover letter dated 18 May 1987. Document Control No. FYI-OTS-0687-0550 Sequence A.

**Wester P.W., Krajnc E.I., van der Heijden, van Leeuwen F.X.R., Loeber J.G., Vaessen H.A.M.G. and Helleman P.W. (1990)** - Chronic toxicity and carcinogenicity of bis(tri-n-butyltin)oxide (TBTO) in the rat. *Food Chem Toxicol*, **28**, 79-196.

**Wilke B.M. (1989)** - Long-term effects of different inorganic pollutants on nitrogen transformations in a sandy cambisol. Biol. Fertil. Soils **7**, 3, *Biol Fertil Soils*, **7**, 3, 254-258.

**Wong M.H. (1980)** - Toxic effects of cobalt and zinc to *Chlorella pyredoinosa* in soft and hard water. *Microbios*, **28**, 19-25.

**Yamada H., Tateishi M. and Takayanagi K. (1994)** - Bioaccumulation of organotin compounds in the red sea bream (*Pagrus major*) by two uptake pathways: dietary uptake and direct uptake from water. *Environ Toxicol Chem*, **13**, 9, 1415-1422.