

1888 C15
*Critères
d'hygiène de
l'environnement 15*

Etain et organostanniques

*Résumé
d'orientation*

Publié par l'Organisation mondiale de la Santé
en liaison avec l'Organisation internationale du Travail et le
Programme des Nations Unies pour l'Environnement

AVERTISSEMENT AU LECTEUR

Pour donner suite à un certain nombre de résolutions de l'Assemblée mondiale de la Santé, et compte tenu des recommandations de la Conférence des Nations Unies sur l'environnement humain tenue à Stockholm en 1972 et de celles du Conseil d'administration du Programme des Nations Unies pour l'Environnement (PNUE), on a entrepris en 1973 un programme intégré de grande envergure consacré à l'évaluation des effets sur la santé dus à la pollution de l'environnement. Connu sous le nom de Programme OMS des critères d'hygiène de l'environnement, il est mis en œuvre avec l'appui du Fonds du PNUE pour l'environnement. En 1980, le Programme des critères d'hygiène de l'environnement a été incorporé dans un programme de plus grande ampleur, le Programme international sur la sécurité des substances chimiques (IPCS) que patronnent conjointement le Programme des Nations Unies pour l'Environnement, l'Organisation internationale du Travail et l'Organisation mondiale de la Santé. Les travaux réalisés dans le cadre du programme ont abouti à la publication d'une série de documents sur les critères d'hygiène de l'environnement.

Chaque document de la série consiste en une mise au point scientifique approfondie sur des polluants ou des groupes de polluants particuliers de l'environnement. Il fournit toute une gamme de renseignements, depuis la nature des sources et la valeur des niveaux d'exposition jusqu'à un exposé détaillé des données disponibles au sujet des effets de ces polluants sur la santé humaine. Des projets rédactionnels sont préparés pour le compte de l'OMS par des experts ou des institutions nationales, puis soumis à l'examen approfondi d'une part de représentants des quelque 25 Etats membres participant au Programme, d'autre part d'un ou plusieurs groupes internationaux d'experts (*groupes de travail*). Un objectif important du programme consiste dans l'évaluation des données disponibles sur les rapports entre l'exposition à certains polluants environnementaux (ou à d'autres facteurs physiques et chimiques) et la santé humaine *en vue de fournir des directives garantissant la compatibilité entre les limites d'exposition fixées et la protection de la santé publique*.

Pour faciliter l'application de ces directives dans le cadre des programmes nationaux de protection de l'environnement, l'OMS a décidé de faire rédiger des «résumés d'orientation» où l'accent serait mis, parmi toutes les données présentées dans les documents *in extenso*, sur celles qui sont utiles aux spécialistes qui ont besoin de connaître les problèmes sanitaires en cause sans entrer dans le détail des aspects scientifiques.

Les résumés d'orientation reproduisent les directives d'exposition qui figurent dans les documents relatifs aux critères établis par les groupes de travail, ainsi que les principales données relatives aux effets sanitaires. On s'est efforcé d'éviter toute divergence par rapport aux données présentées dans les documents *in extenso*. Pour certains d'entre eux, particulièrement lorsque leur publication remonte à trois ou quatre ans, ce souci a conduit à l'exclusion des données nouvelles éventuellement publiées depuis la réunion des groupes de travail correspondants. Ces données seront prises en considération lorsque les documents relatifs aux critères et les résumés d'orientation seront revus et corrigés.

Les observations du lecteur au sujet de difficultés éventuelles rencontrées dans l'utilisation des données figurant dans les résumés d'orientation sont les bienvenues. Elles doivent être communiquées à l'adresse suivante:

Programme international sur la sécurité des substances chimiques
Division de l'hygiène de l'environnement,
Organisation mondiale de la Santé,
1211 Genève 27,
Suisse

ETAIN ET ORGANOSTANNIQUES*

1. Introduction

La production mondiale d'étain métallique est de l'ordre de 225 000 tonnes par an. Cet élément entre dans la composition de dérivés minéraux ou organiques qui ont des propriétés physico-chimiques différentes et des applications diverses, dans l'industrie et en agriculture. En particulier, on utilise une quantité croissante d'organostanniques. De moins de 50 tonnes en 1950, la production mondiale annuelle de ces composés s'est élevée à 25 000 tonnes en 1975 et, bien que ce tonnage ne représente qu'environ 0,8 % de l'utilisation mondiale d'étain métallique, il existe de vastes perspectives de croissance dans la fabrication des matières plastiques.

2. Chimie et utilisations des composés de l'étain

Etain minéral

L'étain sert principalement à l'étamage des récipients, mais on en utilise également beaucoup pour les soudures et les alliages en aéronautique, en plomberie et pour les radiateurs d'automobile et l'équipement électronique. La poterie d'étain, les textiles et la pâte dentifrice figurent parmi les produits pour lesquels on a besoin d'étain. Dans ses composés minéraux, l'étain se trouve au degré d'oxydation II (composés de Sn^{II} , composés d'étain(II), ou composés stanneux) ou au degré IV (composés de Sn^{IV} , composés d'étain(IV), ou composés stanniques).

Organostanniques

La quasi-totalité des organostanniques sont du type Sn^{IV} et comportent une ou plusieurs liaisons covalentes entre un atome de carbone et un atome d'étain, qui sont responsables des propriétés spé-

*Résumé de *Etain et organostanniques*, Genève, Organisation mondiale de la Santé, 1981 (Critères d'hygiène de l'environnement No. 15), 122 pages.

cifiques de la molécule. Les quatre séries d'organostanniques sont désignées sous le nom de composés mono-, di-, tri- et tétrasubstitués, correspondant respectivement à la formule $R\text{SnX}_3$, $R_2\text{SnX}_2$, $R_3\text{SnX}$, and $R_4\text{Sn}$, dans laquelle R est habituellement un groupe butyle, octyle, cyclohexyle ou phényle, tandis que X est un chlorure, un fluorure, un oxyde, un hydroxyde, un carboxylate ou un thiolate. Les composés monosubstitués et tétrasubstitués n'ont que des applications restreintes; les composés disubstitués sont employés comme stabilisants du chlorure de polyvinyle (PVC), comme catalyseurs dans la fabrication des mousses de polyuréthane et des élastomères siliconiques vulcanisés à froid; quant aux composés trisubstitués, ils constituent la classe d'organostanniques la plus importante car ils sont doués d'une très grande activité biologique et sont largement employés comme biocides.

3. Exposition environnementale

Dans l'ensemble, la pollution de l'environnement par l'étain est modérée. Qu'il s'agisse des gaz et fumées, des scories ou des déchets liquides provenant du traitement de l'étain, ils sont peu polluants car on utilise fréquemment dans cette industrie les techniques de récupération et de recyclage.

Les denrées alimentaires sont la principale source de composés minéraux de l'étain. La dose quotidienne totale d'étain ingérée par l'homme est estimée en moyenne à $200\ \mu\text{g}$ -17 mg. Dans un régime composé principalement de viande fraîche, de céréales et de légumes, il faut prévoir une concentration moyenne de l'étain de l'ordre de 1 mg/kg. Des quantités dépassant 100 mg/kg s'observent parfois dans les conserves en boîte ordinaire et, occasionnellement, en boîte laquée; quand on conserve dans ce dernier type de boîte des aliments comme les asperges, les tomates, les fruits et les jus de fruits, ils ont tendance à avoir une forte teneur en étain. On a observé des cas où l'étain revêtant la boîte était entièrement corrodé en six mois quand les tomates de conserve avaient été cultivées dans un sol abondamment traité par des engrais azotés.

Des organostanniques peuvent être introduits dans les aliments à la suite de leur emploi comme pesticides et, peut-être, du fait de leur migration à partir de récipients en matière plastique. Cependant, la

concentration des organostanniques dans les aliments reste en général nettement inférieure à 2 mg/kg.

4. Exposition professionnelle

Diverses opérations technologiques associées au traitement de l'étain sont connues pour entraîner une exposition professionnelle excessive, par inhalation avec l'air ambiant d'oxyde d'étain(IV) qui risque de déterminer une pneumoconiose bénigne (plus précisément une stannose), dont on a rapporté de nombreux cas.

Le personnel employé au traitement des composés organiques disubstitués et trisubstitués de l'étain risque d'être soumis de temps à autre à une exposition excessive, tandis que les ouvriers agricoles qui travaillent à l'épandage d'insecticides ou au traitement des plantes à l'aide de dérivés trialcylés ou triarylés encourent eux aussi un risque d'exposition.

6. Méthodes d'analyse

Bien qu'il ne soit pas possible de recommander une technique d'analyse précise pour telle ou telle application, on dose généralement l'étain minéral contenu dans les produits alimentaires et les produits biologiques par spectroscopie d'absorption atomique. De nombreuses méthodes d'analyse sont appliquées au dosage des organostanniques. Les résidus de pesticides se dosent par spectroscopie et chromatographie en couche mince ou chromatographie de partage liquide/gaz. Cependant, il reste encore à mettre au point des méthodes fiables en vue de l'extraction quantitative, de la séparation et du dosage de nombreuses espèces individuelles d'étain dans des mélanges renfermant à la fois des composés organiques et des composés minéraux de l'étain, comme on en rencontre dans divers milieux.

6. Métabolisme

Etain minéral

L'importance de l'absorption par voie respiratoire reste à déterminer. Il est probable que l'absorption de l'étain minéral ingéré est inférieure à 5 %; l'absorption gastro-intestinale est influencée par le

degré d'oxydation, les composés d'étain(II) étant plus facilement absorbés que les composés d'étain(IV). Une fois absorbé, l'étain quitte rapidement le système vasculaire. Le tissu osseux constitue son principal lieu de dépôt et l'on observe les concentrations les plus élevées dans les poumons, les reins, le foie et les os. La barrière hémato-encéphalique et la barrière placentaire semblent difficilement franchissables. L'étain minéral ne s'accumule pas avec l'âge dans les organes, à l'exception des poumons. L'excrétion de l'étain minéral absorbé se fait principalement dans les urines. La fraction excrétée avec la bile varie selon le type de composé, mais elle est probablement inférieure à 15%.

Composés organiques de l'étain

De façon générale, les dérivés organiques s'absorbent plus facilement que les dérivés minéraux au niveau de l'intestin. Cependant, il existe de larges variations selon les composés et selon les espèces animales. En règle, les composés qui possèdent une courte chaîne alcoylée sont mieux absorbés au niveau du tractus intestinal, tandis que les dérivés trialkoylés sont généralement bien absorbés par voie percutanée. Le mode d'excrétion dépend en grande partie du type de composé: c'est ainsi que le diéthylétain s'élimine avec les fèces, l'urine et la bile et que le triéthylétain est principalement excrété dans les urines et, dans le cas de la brebis allaitante, dans le lait. La demi-vie biologique des différents organostanniques est variable et de nombreux composés mettent longtemps à s'éliminer des organes, notamment du cerveau.

7. Effets sur les animaux d'expérience

Si l'on a des raisons de penser que l'étain est essentiel à une croissance normale chez le rat, rien ne prouve que tel soit le cas pour les autres espèces, notamment l'homme.

Etain minéral

Par suite de leurs propriétés irritantes, les composés minéraux de l'étain exercent des effets au niveau des organes et tissus dans lesquels ils sont localisés, ce qui explique que la consommation d'ali-

ments riches en étain, soit suivie de vomissements et de diarrhée. Les principaux effets généraux des sels minéraux d'étain s'observent au niveau du système nerveux (ataxie, convulsions cloniques des membres, asthénie et paralysie). D'autres effets ont été décrits après administration de doses élevées de certains composés d'étain. Aucune donnée ne permet de conclure au caractère cancérigène ou tératogène de l'étain minéral.

Composés organiques de l'étain

De nombreux organostanniques ont tendance à être irritants pour les tissus avec lesquels ils sont en contact. Les effets généraux de ces composés varient selon qu'il s'agit de dérivés disubstitués, trisubstitués ou tétrasubstitués. Une atteinte hépatique et pulmonaire survient avec certains composés substitués, tandis que la principale lésion associée aux composés trisubstitués se situe au niveau du système nerveux où ils déterminent un oedème cérébral caractéristique.

Les dérivés tétrasubstitués et trisubstitués exercent des effets secondaires analogues et, de façon générale, ils sont plus toxiques que les dérivés mono ou disubstitués.

8. Effets sur l'homme

Les observations cliniques et épidémiologiques relatives aux effets des composés de l'étain sur l'homme sont relativement rares pour les dérivés organiques.

Composés minéraux de l'étain

Quelques épisodes d'intoxication aiguë ont été rapportés, principalement après consommation de jus de fruit contenant plus de 250 mg environ d'étain par litre. Les principaux signes et symptômes sont des nausées, des vomissements, de la diarrhée, de la fatigue et des céphalées. Dans un cas d'intoxication unique, en ce sens qu'il concerne 110 personnes qui n'avaient rien mangé d'autre que des pêches en boîte, la majorité des personnes interrogées ont déclaré avoir été intoxiquées. Parmi celles, au nombre de 7, qui avaient consommé 50 mg d'étain provenant des pêches, 2 sont tombées malades.

Une exposition prolongée aux poussières et fumées d'oxyde d'étain (IV) peut déterminer une pneumoconiose bénigne désignée sous le nom de stannose. Cette affection s'établit après au moins 3-5 ans d'exposition et se caractérise par de petites opacités denses à la radiographie thoracique, sans altération de la fonction pulmonaire. On n'observe aucune fibrose, sous réserve que d'autres agents tels que la silice ne soient pas présents. La concentration maximale admissible de l'oxyde d'étain (IV) sur les lieux de travail, qui est généralement à 2 mg/m^3 , semble assurer une protection contre cette affection.

Composés organiques de l'étain

Effets locaux. Des lésions cutanées ont été signalées chez les laborantins et des ouvriers de l'industrie qui étaient appelés à manipuler des dibutylétains et des tributylétains. Dans ces accidents, des brûlures cutanées sont apparues 1 à 8 h. après exposition au chlorure de dibutylétain ou au chlorure de tributylétain, qui sont des composés incolores, mais aucune lésion ne s'est produite lorsque le produit avait été immédiatement enlevé par lavage. En revanche, un contact avec les yeux avait aussitôt déclenché un larmolement et un grave épanchement conjonctival, durant quatre jours, sans que le lavage immédiat de l'œil n'ait eu la moindre efficacité.

Chez des ouvrières employées à des travaux de peinture par pulvérisation, on a immédiatement vu apparaître une sensation d'irritation nasale et oculaire quand la peinture au latex utilisée contenait un fongicide en solution aqueuse renfermant 20% d'oxyde de bis (tributylétain), ainsi que de l'oxyde d'éthylène et de l'éthanol. Un usage prolongé a déterminé une rhinite avec hyperémie et hémorragie de la cloison nasale. Quand on a éliminé le fongicide ajouté en solution, les symptômes ont disparu.

Effets généraux. Dans la majorité des cas, les intoxications accidentelles accompagnées d'effets généraux sont la conséquence d'une exposition professionnelle à l'acétate de triphénylétain. Les effets généraux signalés à la suite d'une exposition par contact cutané ou par inhalation sont les suivants: malaise général, douleurs gastriques, bouche sèche, troubles de la vision et dyspnée. Dans certains cas, on a observé une hépatomégalie et une activité accrue des aminotransférases hépatiques. La récupération a généralement été totale, mais les

lésions hépatiques ont persisté deux ans chez un sujet qui s'était renversé sur les mains et la poitrine un composé utilisé en agriculture.

Les risques associés à l'emploi des organostanniques ont été mis en évidence par un épisode d'intoxication qui a frappé, en 1954, plus de 200 personnes, dont 100 ont trouvé la mort. La cause de cet accident était l'ingestion de capsules contenant 15 mg de diiodure de diéthylétain; toutefois, il se peut que ces capsules aient contenu de l'iodure de triéthylétain et du tétraéthylétain sous forme d'impuretés. La symptomatologie était dominée par des céphalées intenses, des nausées et des vomissements, des troubles visuels et psychologiques et, parfois, une perte de conscience. L'autopsie et la chirurgie décompressive ont mis en évidence un œdème cérébral de la substance blanche. Dans de nombreux cas, les symptômes se sont prolongés pendant au moins 4 ans. Seuls dix des survivants se sont entièrement rétablis; on ne possède pas d'autre information post-thérapeutique suivie.

9. Traitement de l'intoxication

Le mécanisme de l'action toxique des organostanniques est insuffisamment connu.

Plusieurs dérivés diméthylés et dioctylés inhibent l'oxydation des cétoacides et bloquent la respiration mitochondriale. D'après certains rapports, le dimercaprol empêcherait totalement l'accumulation d'alpha-cétoacides résultant de l'action des dialcylétains, de sorte qu'ils pourraient constituer un antidote efficace en cas d'intoxication par ces composés. Il est peu probable qu'ils soient efficaces contre les triéthylétains, qui inhibent la phosphorylation oxydative.

La corticothérapie (par la dexaméthasone) semble abaisser sensiblement la concentration du bromure de triéthylétain dans le cerveau, le foie et le sang chez le rat, mais on estime que la chirurgie décompressive constitue le seul traitement apportant une amélioration chez l'homme en cas d'œdème cérébral secondaire à une intoxication par les trialcylétains.

**Autres titres parus dans la série des
«Critères d'hygiène de l'environnement»**

1. Mercure
2. Polychlorobiphényles et polychloroterphényles
3. Plomb
4. Oxydes d'azote
5. Nitrates, nitrites et composés *N*-nitroso
6. Principes et méthodes d'évaluation de la toxicité des produits chimiques. Partie I
7. Oxydants photochimiques
8. Oxydes de soufre et particules en suspension
9. DDT et dérivés
10. Sulfure de carbone
11. Mycotoxines
12. Le bruit
13. Monoxyde de carbone
14. Rayonnement ultraviolet
15. Etain et organostanniques
16. Fréquences radioélectriques et hyperfréquences
17. Le manganèse
18. Arsenic
19. Sulfure d'hydrogène
20. Quelques dérivés du pétrole (*en préparation*)
21. Chlore et chlorure d'hydrogène (*en préparation*)
22. Ultrasons (*en préparation*)
23. Lasers et fréquences optiques (*en préparation*)
24. Titane