

R. Pinel *
M. Astruc *
O. Donard **

Les organométalliques en traces dans l'environnement aquatique

Au cours des trente dernières années, le développement rapide de l'usage intensif d'organométalliques de synthèse a amené quelques uns d'entre eux à des concentrations telles dans certains environnements que des effets nocifs ont pu être constatés.

Nous avons indiqué dans un précédent article [1] les bases de l'étude de la spéciation des métaux en milieu aquatique. Les objectifs de ce second article sont de préciser l'importance prise par l'existence de formes organométalliques en milieu aquatique dans les cycles biogéochimiques globaux de certains éléments ainsi que d'indiquer les risques écotoxicologiques liés à l'introduction massive d'organométalliques de synthèse dans les eaux.

I - Bref historique

Le premier exemple connu de synthèse d'un organométallique date de 1760. Cadet de Gassicourt distillant un mélange d'anhydride arsénieux et d'acétate de potassium obtint un liquide lourd, inflammable à l'air et d'odeur très désagréable, connu sous le nom de "liqueur fumante de Cadet". Ce produit a passionné nombre d'éminents chimistes (Berzelius, Dumas, Bunsen et Bayer) et s'avéra par la suite être un mélange dont le principal composant est l'oxyde de bis-diméthylarsenic $[(CH_3)_2As]_2O$ qui devint, vers 1900, l'une des matières premières de la fabrication par Ehrlich de médicaments contre la syphilis (Salvarsan).

Cette chimie des organoarseniés prit un intérêt particulier au XIX^e siècle en Allemagne et en Angleterre à la suite de l'observation d'un certain type d'empoisonnement. Le seul point commun entre ces accidents était que les victimes vivaient dans des pièces dont les murs avaient été construits avec du plâtre contenant des quantités non négligeables d'arsenic ou bien avaient été recouverts de papiers peints dont les colorants étaient à base de pigments arséniés. Le problème intéressa successivement Gmelin puis Gosio et fut finalement élucidé par Challenger en 1932.

Ce chimiste peut être considéré comme le fondateur de la chimie des organométalliques dans l'environnement. Il identifia le gaz toxique en question comme triméthylarsine $(CH_3)_3As$ [2] et montra comment ce gaz pouvait être produit par une biométhylation faisant intervenir des groupes méthyles $(CH_3^+$, CH_3^- ou $CH_3\cdot$) à partir de la S-adénosylméthionine provenant des microorganismes. Ces travaux, largement exploités et confirmés par d'autres chercheurs par la suite, sont les premiers connus mais aussi, à notre avis, l'un des meilleurs exemples des possibilités de biomé-

thylation des métaux lourds dans l'environnement conduisant à une extraordinaire augmentation de la toxicité de ces métaux.

Par la suite apparurent les organométalliques commerciaux. Ainsi, dès 1925, tous les dérivés alkylés du plomb étaient connus, mais leur usage ne devint important qu'après la découverte des propriétés antidétonantes des tétraéthylplombs en 1922. Si aujourd'hui plus de 1 000 organoplombiques peuvent être recensés, les applications à large échelle ne concernent qu'un tout petit nombre d'entre eux.

Les premiers usages de composés organométalliques ayant un impact direct sur l'environnement ont été ceux d'organomercuriques et d'organostanniques comme pesticides ; puis les additifs plombiques de l'essence, les organosiliciés et toutes sortes de catalyseurs métalliques ont conduit maintenant à des productions annuelles de milliers de tonnes dont une partie rejoint le milieu aquatique.

Les problèmes graves posés par les empoisonnements entre 1950 et 1975 en Irak, au Japon, en Suède ou en Amérique du Nord ont amené de très nombreuses études sur la toxicité de ces produits. Le premier congrès traitant en tant que tel des organométalliques dans l'environnement n'a eu lieu qu'en 1978 à Anaheim (Etats-Unis). Le sujet est donc très récent mais, depuis lors, un très grand nombre de publications et d'informations arrivent chaque année.

II - Quels sont les métaux concernés

Ce sont évidemment ceux dont les dérivés organométalliques peuvent subsister en milieux aqueux. Une double entrée de ces composés dans le milieu aquatique doit être envisagée.

- Tout d'abord, un apport direct provenant du secteur industriel - sous forme de biocides, par exemple - arrivant par épandage, lessivage des sols en milieu agricole ou relargage à partir des peintures antisalissures de bateaux.

- Ou bien un apport indirect par retraitement ou dégradation de déchets ou par alkylation des formes inorganiques dans le milieu naturel par des processus chimiques ou biochimiques.

On trouve ainsi :

- les organomercuriques les plus étudiés, essentiellement le méthyl et le diméthylmercure, parce qu'ils ont été responsables de catastrophes écologiques tristement célèbres : "maladie de Mina-

* Laboratoire de chimie analytique, IURS, université de Pau et des Pays de l'Adour, avenue de l'Université, 64000 Pau.

** Laboratoire de photophysique et photochimie moléculaire, université de Bordeaux I, 351, cours de la Libération, 33405 Talence.

mata** (1950-1970), Niigata, Pakistan, Guatemala et, en particulier, Iraq** qui fit 6 530 victimes dont 459 morts (1971-1972) ;

- les organostanniques surtout utilisés comme stabilisants du PVC (dibutylétain $\text{Bu}_2\text{Sn}^{2+}$) et comme catalyseurs (3/4 de la production). Mais le danger écologique est apparu lors de l'utilisation du tributylétain (Bu_3Sn^+) comme agent biocide dans les peintures antisalissures utilisées pour la protection des coques de bateaux ou d'accessoires d'aquaculture. Par relargage et usure des peintures, ces produits sont retrouvés dans les eaux marines, les sédiments et la biomasse ;

- les organoplombiques provenant surtout de l'utilisation des tétraalkylplombs comme antidétonants dans l'essence. On peut penser que leur utilisation va diminuer considérablement dans les années qui viennent, à cause de l'adoption des pots catalytiques sur les automobiles ;

- les organoarséniés dont la production est en diminution, mais qui sont encore utilisés pour leurs intéressantes propriétés thérapeutiques et pesticides (protection du bois et herbicide) ;

- Les dérivés organiques du silicium, produits en très grande quantité - en particulier, les polydiméthylsiloxanes PDMS - mais leur toxicité est considérée comme faible ;

- la production de dérivés organiques du groupe VI (soufre, sélénium, tellure) est faible, leur usage limité n'en fait pas un problème sérieux pour une éventuelle contamination de l'environnement ;

- les méthylgermaniums ont été mis en évidence dans l'eau de mer à toute profondeur [3] et on explique mal l'ubiquité et la formation d'un tel produit ;

- enfin, il faut mentionner quelques rares dérivés organiques du platine, de l'or, du palladium et du thallium, pour lesquels la méconnaissance de formes chimiques est probablement liée surtout à l'absence de technique analytique suffisamment performante.

III - Stabilité des formes organométalliques dans l'environnement

La présence des formes organométalliques dans l'environnement dépend en premier lieu de leur stabilité chimique dans le milieu. En règle générale, cette stabilité augmente (leur réactivité diminue) en allant des métaux monovalents jusqu'aux tétravalents comme le plomb. Ainsi, le plomb tétraéthyle issu des additifs antidétonants des essences automobiles est un composé très stable, retrouvé un peu partout dans l'écosystème terrestre, même dans les sédiments profonds de l'Atlantique Nord [4].

La stabilité des liaisons métal-carbone dépend également de la nature du groupe alkylé et varie dans l'ordre : méthyle > éthyle > butyle.

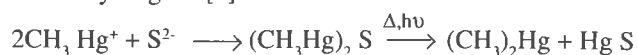
Cette notion de stabilité est fondamentale pour la connaissance et l'interprétation correcte du cycle des composés organométalliques. Si de nombreuses réactions d'alkylation chimique ou biologique ont été décrites, on assiste ensuite, plus particulièrement pour les métaux divalents, à de nombreuses possibilités de désalkylation ou transalkylation, remodelant constamment la distribution relative des différentes formes dans l'environnement. A titre

* *Maladie de Minamata : catastrophe due à l'ingestion de poissons pollués par le mercure et le méthylmercure.*

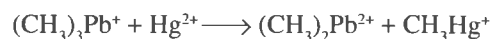
** *Iraq : ingestion, par les villageois, de blé destiné à l'ensemencement et qui avait été traité aux organomercuriels.*

d'exemple, voici quelques réactions observées pour le mercure, le plomb et l'étain.

a) Les processus de transfert de groupes méthyle peuvent avoir lieu dans les sédiments en présence de sulfures métalliques ou de sulfure d'hydrogène [5] :



b) On peut aussi observer des phénomènes de transalkylation en milieu aqueux entre le mercure inorganique et des organostanniques ou plombiques :



Les ligands organiques, très abondants dans les milieux naturels, peuvent avoir des effets antagonistes mal connus. Ainsi, il est admis qu'ils peuvent augmenter la stabilité des organométalliques en les complexant fortement [6].

c) Les processus de désalkylation ont été démontrés dans le cas des composés butylés de l'étain [7]. Ce problème est très étudié à cause de la toxicité élevée de certains butylétains (*vide infra*). Mais la rapidité de la débutylation est variable selon les mécanismes envisagés - par exemple, de quelques jours à quelques semaines - et le manque de fiabilité des méthodes analytiques peut jeter des doutes sur les résultats publiés.

Il importe donc de garder à l'esprit que la répartition des espèces chimiques entre les formes organiques et inorganiques mesurée dans un échantillon ne représente pour certains métaux que l'état instantané de compétitions complexes entre des cinétiques d'alkylation et de désalkylation. Cette approche cinétique n'a que rarement été envisagée dans les études d'environnement.

IV - Distribution relative des formes organométalliques dans l'environnement

La notion de forme chimique du métal n'a été prise en compte que récemment dans les études de comportement des métaux lourds dans l'environnement. L'essentiel des travaux n'a pendant longtemps porté que sur les transferts de métaux entre phases particulières et dissoutes et sur la toxicité du métal dans sa globalité. Or, ce sont les formes alkylées - pour les éléments qui en comportent - qui sont le plus souvent responsables de la toxicité invoquée, bien que ne représentant parfois qu'une fraction mineure du bilan total massique du métal étudié.

Les résultats obtenus grâce à des techniques récemment développées permettent de mieux cerner l'importance relative de ces espèces alkylées par rapport au métal total.

Les pourcentages observés sont très variables dans les eaux, mais croissent rapidement dans les maillons supérieurs des chaînes trophiques (consommateurs terminaux tels que les poissons).

Cette augmentation des formes alkylées concerne surtout les formes méthylées (qu'on peut considérer, pour l'essentiel, comme des produits de biométhylation naturelle), mais aussi des composés manifestement anthropogéniques comme les butylétains ou éthylplombs.

On peut assister, par ailleurs, à une variation importante de répartition entre formes organiques et inorganiques en fonction de la saison : ainsi, dans l'estuaire de la Great Bay (Etats-Unis), la répartition moyenne des espèces chimiques dans l'eau est dominée par les formes inorganiques de l'étain en hiver pour s'inverser totalement en été, avec plus de 70 % de l'étain retrouvé sous forme méthylée [22].

Cette accumulation des formes alkylées dans les tissus biologiques peut encore, par exemple, représenter jusqu'à 80 à 90 % de

TABLEAU. I. - Abondance relative des formes organométalliques dans l'environnement aquatique.

Echantillon	Concentration totale	% alkylées	Formes chimiques	Références
Mercur				
Eaux rivières	(ng/ml) 0,013	1	Me	8
océans	0,01 - 0,03	10	Me	9
Sédiments naturels	(ng/g) 200 - 400	0	-	9
pollués	1 000 - 20 000	1 - 3	Me	9
Organismes poissons (riv.)	(ng/g) 360 - 1 000	70 - 95	Me	9
poissons (océ.)	10 - 15 000	60 - 90	Me	
Etain				
Eaux lac	(ng/l) 0,009	53	Me	10
estuaire	0,130 - 0,385	16 - 100	Me, Bu	11
océan	0,004	60	Me	10
Sédiments naturels	(ng/g) 830 - 1 235	65 - 75	Me	11
pollués	7 700 - 25 000	3 - 50	Me, Bu	12
Organismes algues (est.)	(ng/g) 250 - 550	20 - 30	Me, Bu	13
poissons (océ.)	86 - 260	3 - 6	Me	14
huîtres (polluées)	3 700	97	Bu	15
Plomb				
Air	n.r.	0,3 - 22	Et, EtMe, Me	16
Eaux pluie	(ng/ml) 14	< 1	Et, EtMe, Me	17
pluie	130 - 280	< 1	Et, EtMe, Me	18
lessivage route	8	< 1	Et, EtMe, Me	17
Organismes poissons	(ng/g) n.r.	10 - 90	Et	16
Arsenic				
Eaux lac	(ng/ml) 60	16	Me	19
océan	1,7 - 1,9	7 - 10	Me	20
Organismes algues	(ng/g) 33 000 - 57 600	1 - 18	Me	21
phytoplancton	2 000 - 3 400	22 - 37	Me	21

Me, Bu, Et, EtMe sont des groupements alkylés R : méthyl-, n-butyl-, éthyl-, éthylméthyl-.

la teneur totale en arsenic présent dans certaines algues ou dans le phytoplancton [21]. Il en est encore de même pour le mercure essentiellement méthylé (90 à 95 %) dans les maillons terminaux de la chaîne trophique.

V - Les échanges dans les cycles biogéochimiques

La prise en compte de formes organométalliques dans le milieu naturel, et plus particulièrement dans les milieux estuariens et

côtiers, a conduit à envisager des processus d'échange très différents de ceux que l'on connaissait classiquement pour les métaux inorganiques dissous.

Les résultats obtenus par Andreae *et al.* [23] montrent que l'on observe une augmentation des formes méthylées de l'étain le long d'un profil amont-aval dans un estuaire de Floride. Des résultats similaires sont rapportés pour l'estuaire de la Great Bay [22]. Ceci s'oppose à la conception classique du milieu estuarien comme zone de dilution entre les eaux continentales à forte teneur en métaux dissous et les eaux marines à plus faible teneur. Ces processus de dilution n'existent que si l'on se réfère aux formes métalliques totales. Les zones estuariennes et côtières sont en effet des sites privilégiés pour les alkylations, ce que l'on peut rapprocher du fait que, dans ces milieux, règne une intense productivité biologique. La biomasse alguaire épiphyte (fixée à un substrat) peut profondément modifier le cycle biogéochimique de l'étain. Les macroalgues telles que *Enteromorpha Sp.*, souvent abondantes dans ces milieux côtiers, peuvent accumuler, méthyler et ainsi recycler les différentes formes de l'étain dissous [13]. Une relation semblable entre la productivité biologique et la méthylation a été observée avec l'arsenic en milieu marin. Andreae [3], sur un profil vertical dans la baie de Santa-Catalina (Californie), a montré que les espèces méthylées de l'arsenic étaient essentiellement localisées dans la zone euphotique (0 à 60 cm) des masses d'eaux océaniques, et que leur concentration était corrélée avec la concentration en chlorophylle A, représentative de la biomasse phytoplanctonique.

Le cycle des métaux peut lui-même être fortement modifié par la présence des organométalliques. Les modèles mathématiques de plus en plus utilisés pour prévoir le comportement des métaux dans les écosystèmes ne prennent en compte que le métal total pour préciser la nature des échanges, les flux et les bilans massiques entre les différents réservoirs de la biosphère, l'hydrosphère, l'atmosphère et la lithosphère. En réalité, les processus de biométhylation intenses dans certaines zones pourraient modifier assez sensiblement les résultats obtenus sur les bilans.

Une étape importante de la modélisation concerne la partition des métaux entre les formes dissoutes et les formes adsorbées sur les particules en suspension. Cette partition entre phase particulaire et phase dissoute à l'équilibre se traduit par une constante de partage k_p . Une "constante" varie évidemment considérablement en fonction de la forme chimique du métal, les propriétés des formes alkylées n'ayant en général que peu de rapport avec celles des formes inorganiques. On observe également d'importantes différences de comportement vis-à-vis de l'adsorption entre les diverses formes méthylées elles-mêmes [24].

Enfin, les réactions de méthylation peuvent influencer grandement sur la volatilisation des espèces et donc des échanges entre le milieu liquide et l'atmosphère. Ceci est encore considéré comme une curiosité de la nature. Il n'en reste pas moins que de plus en plus de travaux font état de flux atmosphériques de métaux vraisemblablement liés à des processus de biométhylation en grandeur significative pour des métaux tels que l'arsenic, le mercure, le sélénium, le plomb et, à un moindre degré, l'étain.

Les modes de volatilisation sont variés : l'arsenic est sous forme di- et triméthylée [21] ; les plantes peuvent produire des formes volatiles de sélénium [25] ; le mercure peut être émis des océans sous forme de Hg^0 ou forme organique non identifiée et représenter ainsi jusqu'à 40 % des flux anthropogéniques [26].

Enfin, plusieurs travaux ont suggéré que l'on pouvait observer une fuite de l'étain du milieu aquatique par formation de tétraméthylétain ou de stannanes [27]. La figure 1 représente le cycle des différentes formes organiques et inorganiques de l'étain référencées à ce jour en milieu estuarien.

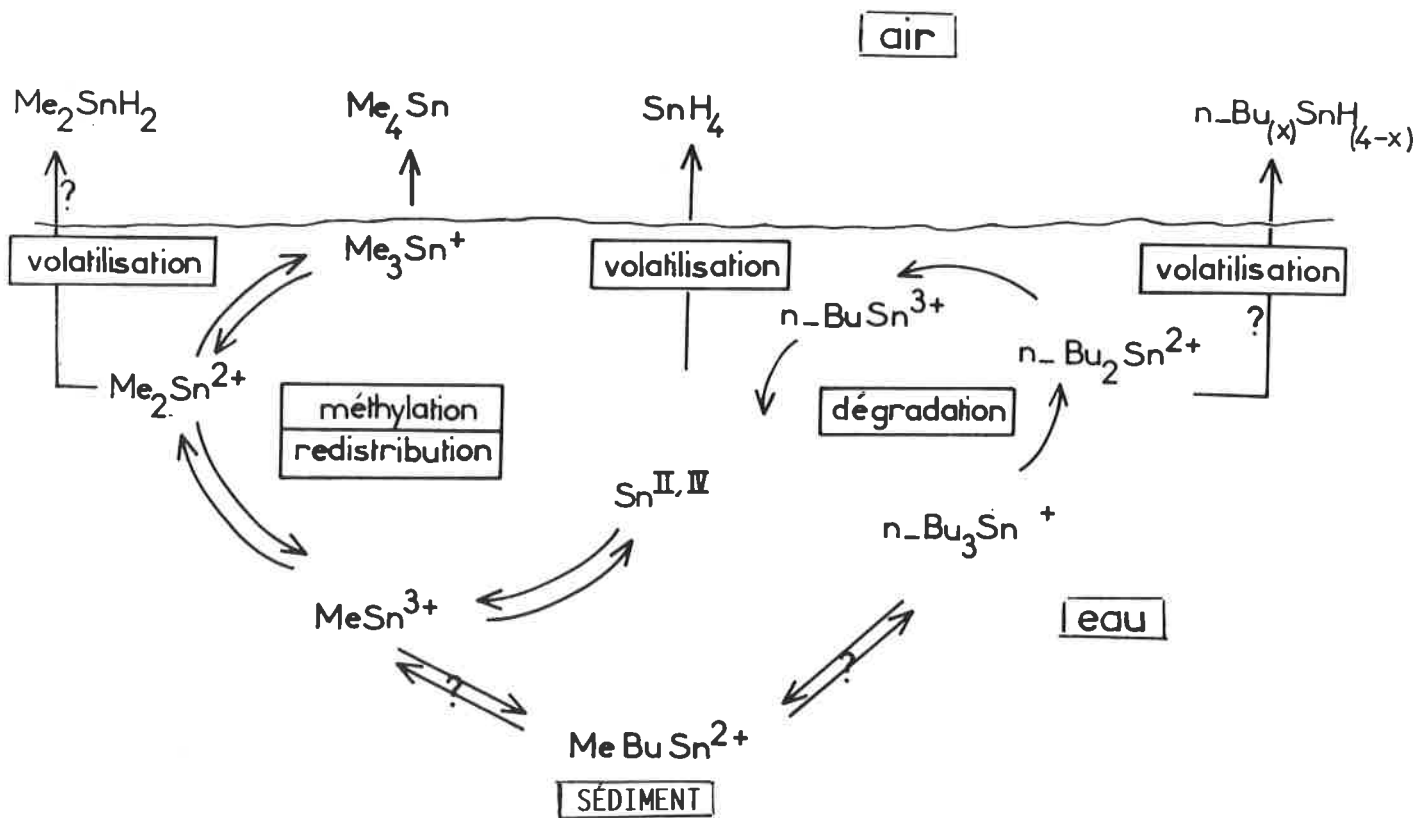


FIGURE 1. - Cycle biogéochimique de l'étain en milieu estuarien.

VI - Interaction des organométalliques avec la biologie

L'origine de la formation des organométalliques naturels est encore mal connue. Sa finalité dans les mécanismes biologiques est controversée. On ne sait pas avec précision si les processus de méthylation naturels sont chimiques ou biologiques, ont lieu à la surface des membranes biologiques ou dans la cellule ou encore dans le milieu extérieur après une excréation ou libération de métabolites biologiques consécutive à la mort et à la dégradation des cellules.

Il existe toutefois des faits bien établis qui montrent l'étroite interdépendance entre les processus biologiques et la méthylation des métaux. Ainsi, plusieurs auteurs ont indiqué que l'on pouvait observer la substitution par l'ingénierie biochimique à un élément vital d'un autre élément de structure électronique et dimensions proches. Par exemple, l'arsenic peut se substituer au phosphore dans le métabolisme du phytoplancton [21], le germanium peut aussi remplacer le silicium [28], ceci n'expliquant cependant pas la répartition des formes méthylées du germanium en milieu marin. Le sélénium et le soufre présentent des cycles biologiques proches. Enfin, on a observé *in vitro* la substitution du carbone par l'étain dans la méthanogénèse conduisant à la formation de SnH_4 au lieu de CH_4 [27].

Ces quelques faits montrent bien qu'une relation existe, ou peut exister, entre les organométalliques et la biologie sans pour autant démontrer que la formation de ces composés ait une finalité. Quelques auteurs y voient un processus de détoxification de métaux. Cela ne saurait s'appliquer au mercure dont les formes méthylées sont plus toxiques que les sels inorganiques. Mais, à l'inverse, les dérivés méthylés de l'arsenic sont moins dangereux que l'arsenic inorganique !

La prise en compte des organométalliques dans l'étude des cycles des métaux dans l'environnement pose plus de questions qu'elle n'en résout ; ceci souligne donc l'intérêt des recherches dans ce domaine à la frontière de la chimie, la biologie et la géologie et dans le domaine des biotechnologies.

VII - Toxicité des organométalliques

Tous les problèmes de toxicité en milieu aquatique sont complexes en raison :

- de la grande variabilité de sensibilité des espèces aquatiques à un même toxique, variabilité parfois notable même entre espèces biologiques très proches dans un même environnement,
- de l'influence souvent considérable du milieu sur le degré de toxicité d'un produit chimique en raison d'effets synergiques favorables ou défavorables ou de variations de spéciation,
- des difficultés rencontrées pour évaluer l'impact d'effets sublétaux sur une toxicité à moyen ou long terme.

Lorsque l'on aborde l'écotoxicité aquatique des organométalliques s'ajoutent des difficultés nouvelles :

- multiplicité d'espèces chimiques très proches dont la toxicité individuelle est souvent très différente et dont l'interconversion au cours de l'expérience est possible,
- physico-chimie très mal connue,
- et souvent toxicité très élevée, si bien que les niveaux de concentration "sensibles" sont extrêmement bas et que leur contrôle nécessite des méthodes analytiques très sophistiquées... qui n'existent pas toujours !

Cette accumulation de difficultés fait que toute dissertation sur la toxicité des organométalliques dans le milieu aquatique se doit d'être très prudente dans ses affirmations !

A titre d'exemple, on compte actuellement en dizaine de milliers les publications sur la pollution par le mercure, premier métal dont les dérivés organométalliques ont été identifiés dans les eaux, et des idées nouvelles continuent de paraître [29].

Toxicité en milieu naturel

Les effets toxiques en milieu aquatique peuvent être perçus à divers niveaux (tableau II). Le premier niveau est celui de l'impact notable sur un environnement donné ; il est, le plus souvent, très difficilement décelé, car si les espèces les moins résistantes disparaissent, leur niche écologique est occupée par une autre, moins dynamique, mais plus résistante. On peut citer, comme exemple, le développement d'un pénis chez les femelles du gastéropode prédateur marin *Nucella lapillus* sous l'influence de la pollution par le tributylétain qui entraîne - sans mortalité - un déclin des populations dans les zones polluées par baisse du taux de reproduction [30]. Seules des études de terrain très fines ou des essais de laboratoires raffinés et de longue durée peuvent permettre de mettre en évidence ces problèmes.

Au second niveau, un effet physiologique notable sur une ou plusieurs espèces est constaté (déformations, croissance retardée, ...). De tels événements sont d'autant mieux détectés qu'ils concernent des espèces à valeur économique (poissons, coquillages) ou récréative. Le meilleur exemple est celui de l'huître *Crassostrea gigas*, la plus consommée en France, dont la coquille se déforme (huître en "boulet") sous l'influence d'une pollution par le tributylétain (fig. 2). Il faut toutefois noter ici que, dans les

TABLEAU II. - Classification de la toxicité sur le milieu aquatique.

Niveau I	Impact direct sur un environnement donné. Peu d'effets apparents. Disparition d'espèces moins résistantes.
Niveau II	Effet physiologique sur une ou sur plusieurs espèces (déformation, mauvaise croissance)
Niveau III	Transfert sur un organisme non aquatique par la chaîne alimentaire (oiseaux, homme)

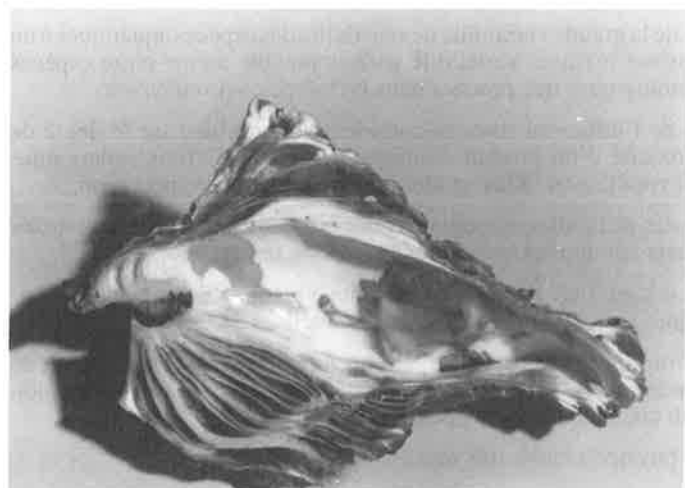


FIGURE 2. - Coquille d'huître *Crassostrea gigas* gaufrée sous l'effet du TBT (photo gracieusement communiquée par le D^r Pierre Michel, IFREMER, Nantes).

mêmes conditions, la reproduction de l'huître est très amoindrie sinon anihilée [31].

Un troisième niveau doit être envisagé lorsque l'organométallique est transféré du milieu aquatique à un organisme non aquatique (oiseau, homme, ...) à travers sa nourriture. Des facteurs de concentration dans la chaîne alimentaire très élevés sont associés à beaucoup d'organométalliques - mais pas tous - si bien qu'une magnification considérable de l'effet sur le consommateur terminal peut avoir lieu dans certains cas. C'est la situation très connue de Minamata où de nombreux consommateurs de poisson furent empoisonnés par du méthylmercure introduit et/ou produit dans le milieu aquatique.

Si les exemples de niveau III concernant l'homme sont heureusement rares (4 pour l'instant) et tous liés au méthylmercure, il n'est pas du tout exclu que d'autres apparaissent [32].

Les situations des niveaux I et II répertoriées en milieu naturel sont peu nombreuses. Les importants effets sur la biomasse, couramment constatés dans les zones fortement polluées, sont, en effet, en général difficilement attribuables à un polluant spécifique dans le cocktail de pollutions très variées que peut apporter simultanément au milieu aquatique une intense activité humaine.

VIII - Particularités des organométalliques

"Corpora non agunt nisi fixata" (les corps n'agissent que s'ils sont fixés) est un principe édité par Ehrlich [33] au début du siècle.

La toxicité en milieu aquatique d'un produit chimique envers une cellule vivante est déterminée par :

- sa capacité à être transporté vers la cellule,
- sa capacité à y pénétrer,
- sa réactivité avec les composés intracellulaires.

Le dernier point est relativement bien connu ; en effet, de très nombreuses études de laboratoire ont concerné les effets biochimiques et physiologiques d'organométalliques variés sur des cellules isolées, des végétaux, des animaux [34]. Il faut cependant noter que nombre de dérivés organométalliques récemment identifiés dans l'environnement aquatique n'ont jamais été évalués sous l'aspect toxicologique, faute d'avoir jamais fait l'objet de synthèses systématiques par les chimistes (on peut ainsi citer les divers méthylbutylétains ou méthylplombs, par exemple).

La capacité de pénétration des organométalliques dans les cellules vivantes est généralement très élevée, supérieure à celle des formes inorganiques du même métal. La liposolubilité de ces composés, que l'on évalue le plus souvent d'après leur constante de partage entre l'eau et un solvant modèle (hexane n-butanol ou octan-1-ol, par exemple), est en effet très accrue relativement à celle des formes inorganiques par la présence des groupements organiques liés au métal. Selon la salinité du milieu, les dérivés présents sont sous forme de chlorures (MeHgCl , Bu_3SnCl , ...), oxydes ($\text{Bu}_3\text{Sn}_2\text{O}$ ou hydroxydes (Bu_3SnOH), dont le degré de covalence est élevé et qui sont solubles dans les hydrocarbures. Il est donc possible pour ces composés de diffuser sans transporteurs à travers les bicouches lipidiques membranaires, quasi librement, comme des études de laboratoire l'ont montré pour CH_3HgCl [35], Bu_3SnCl , Bu_3SnOH , PheHgCl , PheHgOH [36]. Les possibilités du transport polluant vers la cellule vivante sont plutôt déterminées par sa solubilité dans l'eau et sa tendance à l'adsorption sur les surfaces solides. L'adsorption sur des matières en suspension réduit en général les possibilités de transfert du polluant vers les cellules vivantes, mais peut aussi contribuer à son apport lorsqu'un organisme filtreur comme l'huître est concerné. Les dérivés méthylés, éthylés ont une relativement bonne solubilité dans

l'eau, ainsi que les sels des cations monovalents (RHg^+ , R_3Pb^+ , par exemple). Les organométalliques en général sont très adsorbables.

Toxicité par élément

Un accroissement parfois spectaculaire de la toxicité des formes inorganiques aux dérivés organométalliques est généralement constaté : c'est le cas de l'étain. Il y a cependant des exceptions notables, en particulier pour l'arsenic comme déjà signalé ci-dessus.

Le cas du mercure étant généralement bien connu et abondamment illustré, l'étain et l'arsenic seront seuls examinés ici.

Arsenic

L'arsenic est présent dans l'eau de mer sous forme inorganique (As^V ou As^{III}) ou de petites molécules organométalliques tel l'acide méthylarsinique $CH_3As(OH)_2$ ou l'acide diméthylarsinique (ou acide cacodylique) $(CH_3)_2AsO_2H$, dont la présence semble liée à la productivité primaire de l'eau (photosynthèse) [37]. Ces acides semblent provenir de la dégradation de multiples molécules arsénées de plus grande taille contenues dans les algues [38]. Poissons et crustacés contiennent de l'arsenic, parfois à des teneurs élevées [39], dont l'essentiel est sous forme d'arsénobétaïne $((CH_3)_3As^+CH_2CO_2^-)$, d'arsénolipides, de sucres arsénicaux, etc., qui proviendraient de la chaîne alimentaire, car l'ingestion d'arsenic inorganique produit l'accumulation d'oxyde de triméthylarsine $((CH_3)_3AsO)$. Dans les eaux pauvres en phosphates, l'accumulation d'arsenic peut atteindre 0,1 % du poids sec. Ces composés organoarséniés ne sont pas toxiques pour les organismes qui les forment ni pour ceux qui les consomment dans une chaîne alimentaire : la consommation par l'animal ou l'homme de produits marins riches en arsenic se traduit par une excrétion rapide d'organoarséniés sans transformation en espèces inorganiques ou méthylées de toxicité reconnue [40]. Il n'y a pas de processus de biomagnification au travers des chaînes alimentaires aquatiques.

L'arsenic, symbole du poison mortel, malgré (ou grâce à ?) son aptitude à former des dérivés organiques, n'est pas un toxique redoutable en milieu aquatique.

Etain

L'étain, au contraire de l'arsenic, est pratiquement atoxique sous formes inorganiques. Des complexes d'étain sont présents à teneur parfois très élevée dans les aliments conservés en boîtes de fer-blanc (jusqu'à 1 g.l⁻¹ dans certaines boîtes de légumes ou fruits acides) [41]. Leur ingestion n'a jamais produit - au pire - que de passagers troubles digestifs. Très peu soluble dans l'eau sous formes inorganiques, l'étain n'est naturellement présent dans les eaux naturelles qu'à des teneurs très basses. Pour ces deux raisons, l'intérêt porté à l'étain dans l'environnement aquatique était nul il y a 10 ans. On savait cependant que les dérivés organostanniques pouvaient avoir une toxicité redoutable, en particulier les dérivés substitués par 3 groupements alkyle R_3Sn^+ (c'est en effet très probablement $(C_2H_5)_3SnI$ qui fut responsable de la centaine de morts de l'affaire du Stalino) [42]. Le développement très rapide de l'emploi de sels de tributylétain (TBT) comme biocide dans les peintures antisalissures de bateaux a bouleversé les données du problème. En des sites côtiers privilégiés où se côtoient étroitement ostréiculture et intense navigation de plaisance, surgirent soudain d'énormes problèmes (déformation en boulet des huîtres, rendues impropres à la commercialisation, et déclin considérable de leur taux de reproduction). C'est en France, tout d'abord en baie d'Arcachon, que fut mis en évidence le problème, alors de niveau II [31], et que fut initiée l'étude de l'étain en milieu aquatique.

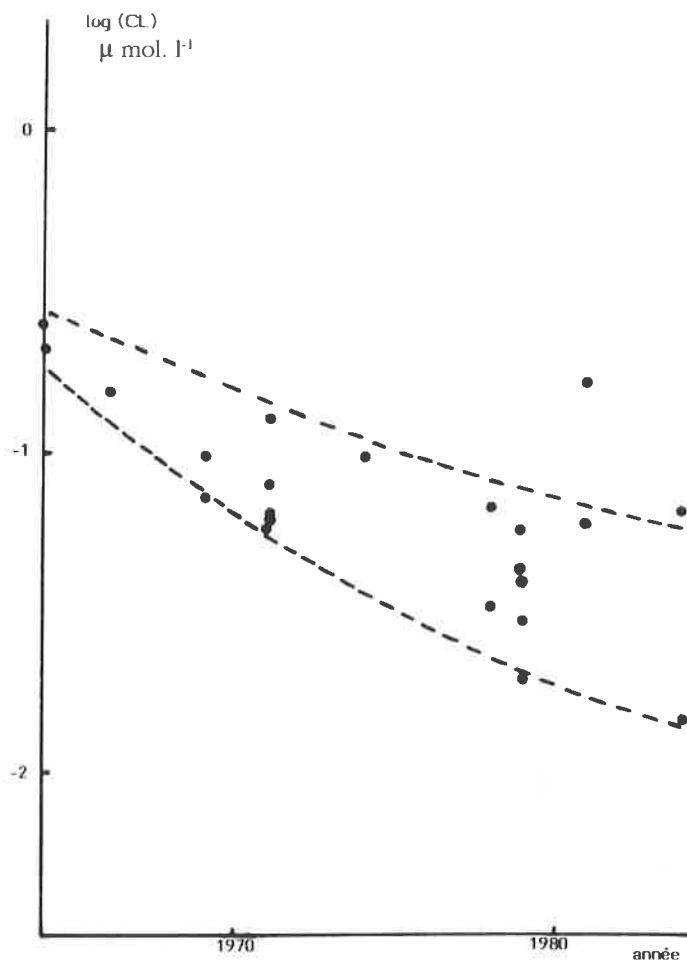


FIGURE 3. - Concentrations létales de Bu_3Sn^+ pour divers poissons :

- espèces concernées :

Largemouth bass, Guppy, Goldfish, Channel catfish, Fathead minnow, Jewel fish, Rainbow trout, Golden orfe, Teleast, Bleak, Sheephead minnow ;

- anions concernés :

hydroxyde, oxyde, fluorure, chlorure, oléate, laurate, benzoate, acétate ;

- conditions de test :

24 h CL 50 ; 48 h CL 50 ; 96 h CL 50 ; 24 h CL 70 ; 24 h CL 100 ;

7 j CL 50 ; 14 j CL 50 ; 21 j CL 50.

L'étain présent dans les eaux est rencontré sous de multiples formes organométalliques dont les teneurs et la prépondérance dépendent beaucoup de la proximité à des sources polluantes.

Dans les ports, l'étain total dissous peut atteindre quelques ng.ml⁻¹, la fraction organométallique approchant parfois 100 %. Les produits mis en évidence répondent à la formule $R_pSn^{(4-p)+}$, l'anion lié semblant assez aisément échangeable pour n'avoir que peu d'importance. R est le butyle ou méthyle et p varie de 1 à 4. Ils proviennent soit de la dégradation du TBT, si R = butyle, soit d'une méthylation naturelle dont les mécanismes sont encore incertains. L'écotoxicité de beaucoup de ces composés est toujours très mal connue. Le tributylétain a fait l'objet de beaucoup d'études : les seuils de toxicité en milieu aquatique qui lui ont été attribués n'ont cessé de baisser depuis 10 ans à mesure que les techniques d'analyse progressaient en fiabilité et sensibilité (figure 3). On a démontré, récemment, un effet sur les caractéristiques sexuelles de *Nucella lapillus* au niveau de 3 pg.ml⁻¹ (0,003 ppb !) et sur la croissance du naissain de l'huître plate *Ostrea edulis* à 20 pg.ml⁻¹ [43].

Très toxique pour les organismes aquatiques inférieurs, le TBT

présente-t-il des risques importants de toxicité pour des organismes supérieurs situés plus haut dans les chaînes trophiques ?

Son facteur de bioaccumulation a été évalué de 1 000 à 10 000 pour les macroorganismes, mais l'existence de processus d'éliminations adverses semble limiter l'accumulation lors d'intoxications chroniques de coquillages par des teneurs en TBT réalistes [44]. C'est par l'ingestion de poissons élevés en filets traités au TBT que la plus sérieuse possibilité d'absorption humaine de TBT a été indiquée, sans que le risque apparaisse élevé. Il semble donc pour l'instant - sans que beaucoup d'études approfondies aient encore été réalisées - que soit très faible le risque de voir des problèmes posés par la toxicité du TBT en milieu aquatique atteindre le niveau III, c'est-à-dire l'atteinte à la santé humaine. Les risques du niveau II - atteinte aux activités de l'homme - sont en revanche si sérieux que des restrictions légales à l'emploi du TBT sont déjà apparues dans plusieurs pays (États-Unis, France et Royaume Uni en particulier).

Le TBT se dégrade dans l'environnement par étapes successives en n-dibutylétain (DBT) puis n-monobutylétain (MBT) et, enfin, en étain inorganique. Ces produits de dégradation sont beaucoup moins toxiques que le TBT, à tel point qu'ils sont autorisés et employés comme stabilisants de matières plastiques "alimentaires". Cette dégradation procédant surtout par voie photochimique peut être assez rapide en eau claire, mais est probablement beaucoup plus lente dans les sédiments [45].

Conclusion

Un article récent paru dans la revue *Nature* [46] suggère que le risque dû à l'apport continu des métaux lourds dans l'environnement dépasserait de loin les problèmes liés à la dispersion des éléments radioactifs ou les produits organiques.

La prise de conscience, déjà ancienne, des dangers de pollution par les rejets métalliques dans l'environnement vient de prendre à la fois une nouvelle direction et une nouvelle acuité par ces études de la communauté scientifique internationale sur les organométalliques. D'un intérêt industriel considérable, ces produits ne peuvent être rejetés sans précautions très grandes dans les milieux aquatiques. Déjà, certains états ont pris de sévères mesures pour la protection de l'eau ; il n'est pas douteux que l'on devra pousser encore plus loin de telles législations. Toutefois, les méthodes analytiques performantes, précises et simples manquent encore pour qu'un contrôle efficace et une évaluation réaliste, mais impitoyable des dangers encourus soit faite.

Bibliographie

- [1] M. Astruc et R. Pinel, *L'Actualité Chimique*, mai 1985, p. 29.
- [2] F. Challenger, *Chem. Reviews*, 1945, 36, 315.
- [3] M. Andreae, P.N. Jr. Froelich, *Tellus*, 1984, 36 B, 101.
- [4] A. Vernon, C.E. Lambert, A. Islet, P. Linet et F. Grousset, *Nature*, 1987, 326, 278.
- [5] S. Rapsomanikis, J.H. Weber, in "Organometallic Compounds in the Environment" (P.J. Craig, Ed.), Longman, Avon, 1986, p. 278.
- [6] P.J. Craig, in "Organometallic Compounds in the Environment" (P.J. Craig, Ed.), Longman, Avon, 1986, p. 1.
- [7] R.J. Maguire, *Appl. Organo. Chem.*, 1987, 1, 475.
- [8] A. Kudo, D.R. Miller, H. Akagi, D.C. Mortimer, A.S. Defreitas, H. Nagase, D.R. Townsend, R.G. Warnock, *Prog. Water Technol.*, 1978, 10, 329.

- [9] P.J. Craig, in "Organometallic Compounds in the Environment" (P.J. Craig, Ed.), Longman, Avon, 1986, p. 65.
- [10] R.S. Braman, M.A. Tompkins, *Anal. Chem.*, 1979, 51, 12.
- [11] O.F.X. Donard, L. Randall, S. Rapsomanikis, J.H. Weber *Inter. J. Environ. Anal. Chem.*, 1986, 27, 55.
- [12] Ph. Quevauviller, R. Lavigne, R. Pinel, M. Astruc, *Environ. Pollut.*, 1989, 57, 149.
- [13] O.F.X. Donard, F.T. Short, J.H. Weber, *Canad., J. Fish. Aquat. Sci.*, 1987, 44, 140.
- [14] S. Tugrul, T.I. Balkas, E.D. Goldberg, *Mar. Poll. Bull.*, 1983, 14, 297.
- [15] J.H. Weber, J. Han, *Anal. Chem.*, 1988.
- [16] C.N. Hewitt, in "Organometallic Compounds in the Environment" (P.J. Craig, Ed.), Longman, Avon, 1986, p. 160.
- [17] R.M. Harrisson, M. Radojevic, *Environ. Technol. Lett.*, 1985, 6, 129.
- [18] R. Chakraborti, W.R.A. De Jonghe, W.E. Van Mohl, R.J.A. Van Cleuvenbergen, F.C. Adams, *Anal. Chem.*, 1984, 56, 2692.
- [19] R.S. Braman, D.L. Jonhson, C.C. Forebak, J.M. Ammons, J.L. Bricker, *Anal. Chem.*, 1977, 49, 621.
- [20] M.O. Andreae, *Anal. Chem.*, 1977, 49, 820.
- [21] M.O. Andreae, in "Organometallic Compounds in the Environment" (P.J. Craig, Ed.), Longman, Avon, 1986, p. 213.
- [22] O.F.X. Donard, J.H. Weber, Rapport EPA, Univ. N.H., 1985.
- [23] J.T. Byrd, M.O. Andreae, *Sciences*, 1982, 218, 565.
- [24] O.F.X. Donard, J.H. Weber, *Environ. Sci. Technol.*, 1985, 19, 1104.
- [25] Y.K. Chau, in "Organometallic Compounds in the Environment" (P.J. Craig, Ed.), Longman Avon, 1986, p. 254.
- [26] J.P. Kim, W.F. Fitzgergerald, *Science*, 1986, 231, 1131.
- [27] O.F.X. Donard, J.M. Weber, *Nature*, 1988, 332, 339.
- [28] B.L. Lewis, P.N. Froelich, M.O. Andreae, *Nature*, 1985, 313, 303.
- [29] A. Bjornberg, L. Hakanson, K. Lundberg, *Environ. Pollution*, 1988, 49, 53.
- [30] G.W. Bryan, P.E. Gibbs, L.G. Hummerstone, G.R. Burt, *J. Mar. Biol. Assoc.*, 1986, 66, 611.
- [31] C. Alzieu, Y. Thibaud, M. Heral, B. Bontier, *Rec. Trav. Inst. Pêches Marit.*, 1980, 44, 301.
- [32] J.S. Thayer, in "Organometallic Compounds and Living Organisms, Academic Press, 1984, p. 8.
- [33] J.S. Thayer, in "Organometallic Compounds and Living Organisms, Academic Press, 1984, p. 4.
- [34] P.J. Craig, in "Organometallic Compounds in the Environment" (P.J. Craig, Ed.), Longman, Avon, 1986, p. 52-57.
- [35] A. Boudou, *thèse doctorat d'Etat* "Recherches en écotoxicologie expérimentale sur les processus de bioaccumulation et de transfert des dérivés du mercure dans les systèmes aquatiques continentaux, université Bordeaux I, 1982.
- [36] J. Gutknecht, *J. Membrane Biol.*, 1981, 61, 61.
- [37] E.G. Goldberg, *Marine Poll. Bull.*, 1984, 15, 281.
- [38] M. Andreae, in "Trace Metals in Sea Water", Plenum Press, New York, 1983, p. 1.
- [39] J.S. Edmonds, K.A. Francesconi, *Sc. Tot. Envir.*, 1987, 64, 317.
- [40] J.S. Thayer, in *Organometallic Compounds and Living Organisms*, Academic Press, 1984, p. 201.
- [41] P. Fritsch, G. De Saint-Blanquat, R. Derache, *Fd Cosmet. Toxicol.*, 1977, 15, 147.
- [42] T. Alajouanine, L. Derobert, S. Thiefry, *Rev. Neurol.*, 1958, 98, 85.
- [43] R.A.J. Arthur, *Water and Waste Treatment*, oct. 1987, p. 36.
- [44] R.P. Laughlin, O. Linden, *Ambio*, 1987, 16, 252.
- [45] M. Astruc, R. Lavigne, R. Pinel, F. Leguille, V. Desauziers, P. Quevauviller, O. Donard, 2nd International Symposium Metal Speciation, Separation and Recovery, Rome, mai 1989.
- [46] J.O. Nriagu, J.M. Pacyna, *Nature*, 1988, 333, 134.