HAL
open science

OPTIMISATION D'UNE TECHNIQUE ANALYTIQUE COUPLEE (GC-PFPD) POUR LA SPECIATION DES COMPOSES ORGANOSTANNIQUES-APPLICATION A LEUR SUIVI DANS LE CYCLE HYDROLOGIQUE

Chrystelle Bancon-Montigny

To cite this version:

Chrystelle Bancon-Montigny. OPTIMISATION D'UNE TECHNIQUE ANALYTIQUE COUPLEE (GC-PFPD) POUR LA SPECIATION DES COMPOSES ORGANOSTANNIQUES-APPLICATION A LEUR SUIVI DANS LE CYCLE HYDROLOGIQUE. Chimie analytique. université de Pau et des Pays de l'Adour, 2001. Français. NNT : . tel-01886609

HAL Id: tel-01886609

https://hal.science/tel-01886609v1

Submitted on 3 Oct 2018

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

CONFIDENTIEL

UNIVERSITE DE PAU ET DES PAYS DE L'ADOUR

U.F.R. SCIENCES

N° attribué par la bibliothèque

|_|_|_|_|_|_|_|_|_|_|

THESE

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE PAU ET DES PAYS DE L'ADOUR

Discipline : Chimie et Microbiologie de l'Eau

Présentée et soutenue à huis clos

par

Chrystelle BANCON-MONTIGNY

Le 02 Avril 2001

Titre :

OPTIMISATION D'UNE TECHNIQUE ANALYTIQUE COUPLEE (GC-PFPD) POUR LA SPECIATION DES COMPOSES ORGANOSTANNIQUES- APPLICATION A LEUR SUIVI DANS LE CYCLE HYDROLOGIQUE

Directeur de Thèse :

Mme M. POTIN-GAUTIER, Professeur, Université de Pau et des Pays de l'Adour

---

JURY

M. M. ASTRUC, Professeur, Université de Pau et des Pays de l'Adour
M. L. EBDON, Professeur, Université de Plymouth Rapporteur
M. A. RAMBAUD, Professeur, Université de Montpellier 1 Rapporteur
Mme. G. LESPES, Maître de conférence, Université de Pau et des Pays de l'Adour
M. A. BRUCHET, Responsable de la recherche et du développement analytique, CIRSEE, Le Pecq
M. P. BEHRA, Professeur, Ecole Nationale Supérieure des Ingénieurs en Arts Chimiques et Technologiques, Toulouse

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE 6

PARTIE I- ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE 9

1. LES COMPOSES ORGANOSTANNIQUES ET LEURS UTILISATIONS 10
1.1. Les monoorganoétains 10
1.2. Les diorganoétains 11
1.3. Les triorganoétains 12
1.4. Les tétraorganoétains 13
1.5. Exemples de concentrations en composés organostanniques mesurées dans les produits domestiques 14

2. TRANSFERT ET REPARTITION DES COMPOSES ORGANOSTANNIQUES DANS LE MILIEU NATUREL ET L'ENVIRONNEMENT HUMAIN 16
2.1. Milieu naturel 16
2.1.1. Eaux et sédiments 16
2.1.2. La faune aquatique et terrestre 20
2.1.2.1. La faune aquatique 20
2.1.2.2. Contamination des mammifères 21
2.2. Environnement humain 22
2.2.1. Produits alimentaires 22
2.2.2. Eaux potables 23
2.2.3. Contamination humaine 25
2.3. Rejets domestiques et industriels 26
2.3.1. Stations d'épuration urbaines 26
2.3.2. Effluents industriels 29

3. ASPECT TOXICOLOGIQUE 30
3.1. Effets sur les organismes aquatiques 31
3.2. Toxicité pour les mammifères 34
3.3. Humains 35
3.3.1. Milieu du travail 36
3.3.2. Cas d'intoxication 36
3.4. Comparaison de toxicité avec d'autres polluants 38

4. LEGISLATION 39
4.1. Alimentation 40
4.2. Législation sur les rejets 40
4.3. Législations sur les rejets d'eaux épurées 42
4.4. Autre Législation 42

5. CONCLUSION 43

PARTIE II- METHODES ANALYTIQUES 44

1. METHODES ANALYTIQUES POUR LA SPECIATION DES COMPOSES ORGANOSTANNIQUES 45

2. PRINCIPE DE LA METHODE ANALYTIQUE 47
2.1. Extraction des composés organostanniques avant analyse 47
2.2. Dérivation et analyse : Principe, appareillage 47

2.2.1. Dérivation des composés organostanniques par le $NaBEt_4$ 47
2.2.2. L'analyse chromatographique par GC-FPD 49

3. CONSERVATION DE LA SPECIATION DES COMPOSES ORGANOSTANNIQUES DANS LES ECHANTILLONS AQUEUX 51
3.1. Echantillons étudiés 51
3.2. Echantillonnage 51
3.3. Optimisation de la conservation au moyen des plans d'expériences 52
3.3.1. Définitions 52
3.3.2. Méthodologie 53
3.3.3. Etude préliminaire 54
3.3.4. Réalisation du plan d'expériences 56
3.4. Applications : Spéciation des composés organostanniques dans des eaux naturelles dopées 63
3.5. Conclusion 65

4. OPTIMISATION DE L'ANALYSE DES COMPOSES ORGANOSTANNIQUES PAR GC-PFPD 66
4.1. Injection et séparation 66
4.2. La détection par photométrie de flamme pulsée (PFPD) 68
4.2.1. Principe de fonctionnement 69
4.2.2. Optimisation de la détection des composés organostanniques par photométrie de flamme pulsée 74
4.2.2.1. Réglage de la fenêtre de mesure 75
4.2.2.2. Température du détecteur 75
4.2.2.3. Optimisation des débits de gaz de la flamme 76

5. METHODE DE DOSAGE 81

6. LES PERFORMANCES DE LA TECHNIQUE ANALYTIQUE OPTIMISEE 83
6.1. Exactitude de la méthode de mesure 83
6.1.1. Fidélité 83
6.1.2. Justesse 84
6.2. Limites de détection 86
6.3. Limites de quantification 88
6.4. Domaine de linéarité 89
6.5. Sélectivité du détecteur 90

7. CONCLUSION 92

PARTIE III- APPLICATIONS AU SUIVI DES COMPOSES ORGANOSTANNIQUES DANS LE CYCLE HYDROLOGIQUE 94

A- EAUX DE RESSOURCES ET EAUX POTABLES 96

1. LES COMPOSES ORGANOSTANNIQUES DANS LES EAUX DE LA REGION PARISIENNE 96
1.1. Sites étudiés 96
1.2. Nature des échantillons prélevés 97
1.3. Eaux de ressource 98
1.3.1. Eaux de surface 98
1.3.2. Eaux souterraines : forages du champ captant d'Aubergenville 102
1.4. Eaux traitées : eaux de refoulement 104
1.5. Répartition des composés organostanniques sur le site d'Aubergenville 106

1.6. Conclusion **108**

2. SITE DE REUTILISATION **110**
2.1. Stations de réutilisation **110**
2.1.1. Stations et échantillons étudiés 110
2.1.2. Spéciation des composés organostanniques 112
2.1.3. Pourcentage d'épuration 114
2.1.4. Bilan 115
2.2. Aquifère **116**

3. CONCLUSION **121**

B- SUIVI DES COMPOSES ORGANOSTANNIQUES DANS DEUX STATIONS D'EPURATION URBAINES : BILAN SUR UNE ANNEE **122**

1. DESCRIPTION DES STATIONS D'EPURATION ETUDIEES **123**
1.1. STEP 1 ..... **123**
1.2. STEP 2 ..... **123**

2. EAUX ET BOUES DE STATIONS D'EPURATION **123**
2.1. Détermination de la teneur en composés organostanniques **124**
2.2. Origines et répartition de la pollution en composés organostanniques **133**
2.2.1.1. Teneurs en fonction de la nature du substituant *134*
2.2.1.2. Teneurs en fonction du degré de substitution *136*
2.2.1.3. Bilan *138*
2.3. Rejets de composés organostanniques dans l'environnement en sortie de STEP **139**
2.3.1. Rejet des composés organostanniques via les eaux traitées 140
2.3.1.1. Bilan de la pollution rejetée *140*
2.3.1.2. Bilan de la pollution rejetée en terme de toxicité *141*
2.3.1.3. Rendement d'épuration *142*
2.3.2. Rejet des composés organostanniques via les boues d'épuration 143
2.3.2.1. Comparaison des teneurs mesurées dans les boues avec les travaux précédents ... *145*
2.3.2.2. Comparaison des teneurs mesurées dans les boues avec celles de la littérature *147*
2.4. Synthèse **149**
2.4.1. Présence et origine 149
2.4.2. Rejets 149
2.4.3. Les différentes formes présentes 150

3. CONCLUSION **151**

C- ETUDE PRELIMINAIRE DES MECANISMES D'ADSORPTION DES COMPOSES ORGANOSTANNIQUES SUR LES BOUES DE STATIONS D'EPURATION **152**

1. MODELES D'ADSORPTION **152**
1.1. Isotherme linéaire – concept de Kd **153**
1.2. Isotherme de Langmuir **153**
1.3. Isothermes de Freundlich **154**

2. DETERMINATION DU TYPE D'ISOTHERME A L'AIDE D'UNE ETUDE EN REACTEUR FERME **155**
2.1. Equipement et procédure **156**
2.2. Caractérisation et préparation de l'adsorbant **156**
2.3. Choix des composés étudiés **157**
2.4. Etude de l'adsorption des composés organostanniques **158**

2.4.1. Détermination du rapport boue/solution 159
2.4.1.1. Protocole *159*
2.4.1.2. Résultats *160*
2.4.2. Détermination du temps d'équilibre 161
2.4.2.1. Procédure *161*
2.4.2.2. Résultats *162*
2.4.3. Construction des isothermes d'adsorption 165
2.4.3.1. Procédure *165*
2.4.3.2. Construction des isothermes : solution A (trisubstitués) *166*

3. REPARTITION DES COMPOSES ORGANOSTANNIQUES DANS LES STATIONS D'EPURATION ETUDIEES 173

4. CONCLUSIONS 174

5. PERSPECTIVES 175
5.1. Modélisation : Adsorption en colonne 175
5.2. Adsorption / Désorption 175

CONCLUSION GENERALE 177

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES 180

ANNEXES 198

ANNEXE 1 : ABREVIATIONS 199
ANNEXE 2 : REACTIFS UTILISES 200
ANNEXE 3 : DEFINITIONS 202
ANNEXE 4 : SCHEMA DE LA STATION D'EPURATION N°2 (STEP 2) 203
ANNEXE 5 : ETUDE D'ADSORPTION 204

LISTE DES TABLEAUX 206

LISTE DES FIGURES 208

LISTE DES COMMUNICATIONS ET PUBLICATIONS SUR CES TRAVAUX ... 209

INTRODUCTION GENERALE

La nouvelle directive du Parlement européen instituant un cadre pour l'action communautaire dans le domaine de l'eau propose une nouvelle politique de l'eau et définit la **pollution** comme *"l'introduction directe ou indirecte, par suite de l'activité humaine de substances … dans l'air, l'eau ou le sol, susceptibles de porter atteinte à la santé humaine ou à la qualité des écosystèmes aquatiques, qui entraînent des détériorations des biens matériels, une détérioration ou une entrave à l'agrément de l'environnement ou à d'autres utilisations légitimes de ce dernier"*. Les **composés organostanniques** figurent sur la liste des substances polluantes de la Communauté européenne et notamment les sels de di- et tributylétains et les sels de di- et triphénylétains. Le tributylétain est également un sujet de préoccupation internationale. En effet, de nombreux pays ont mis en place des décrets visant à limiter l'utilisation des peintures antisalissures contenant du TBT, utilisées pour les coques de bateaux.

Les composés organostanniques sont à l'origine de graves pollutions des milieux marins et dulcicoles. Ces composés font partie des substances les plus toxiques pour les organismes aquatiques mais également pour l'homme. Le risque d'intoxication existe et est d'autant plus grand que les organismes vivants possèdent un potentiel accumulateur des composés organostanniques. De plus, les données épidémiologiques témoignant d'une relation possible entre l'exposition au TBT et la perturbation endocrinienne sont une source générale de préoccupations. La Commission des Communautés européennes compte adopter une stratégie tenant compte des préoccupations actuelles sur la base du principe de précaution.

Le Laboratoire de Chimie Analytique (LCA) de Pau a une longue expérience de la détermination des composés organostanniques par la mise au point et l'application de différentes méthodes et couplages de chromatographie avec détections spécifiques. En 1996, sur un contrat avec l'Agence de l'Eau Rhin-Meuse, une méthode a été développée pour l'analyse des composés organostanniques dans les eaux, la biomasse et les sédiments (Carlier-Pinasseau, 1996). Cette méthode repose sur un couplage éthylation des composés organostanniques par le tétraéthylborate de sodium / chromatographie en phase gazeuse couplée à la photométrie de flamme. Dans le cadre d'un précédent contrat avec le CIRSEE - Lyonnaise des eaux, la méthode analytique a été appliquée pour la spéciation de l'étain dans les eaux résiduaires et les boues de stations d'épuration urbaines (Héninger, 1997). La présence des composés organostanniques a été mise en évidence souvent à des teneurs préoccupantes confirmant les travaux réalisés en Suisse et au Canada. Lors de cette étude, des difficultés ont été rencontrées au cours de l'analyse de certains échantillons du fait que les concentrations dans les eaux analysées étaient proches de la limite de détection des appareillages disponibles au laboratoire. De plus, les eaux résiduaires et les boues d'épuration sont des systèmes très complexes difficiles à analyser notamment à cause de problèmes d'interférences. Compte tenu des seuils de toxicité des composés organostanniques dans les eaux et des projets de normes

européennes (ISO/TC 147 "Qualité de l'eau" et CEN/TC 230 "Analyse de l'eau"), il était donc nécessaire pour le CIRSEE d'obtenir des données sur les niveaux de contamination du milieu dulcicole. **L'objectif de notre travail a été la mise au point et l'application d'une technique analytique suffisamment sensible (≤ ng(Sn).L^{-1}) permettant de suivre en routine les composés organostanniques dans les eaux de ressources (superficielles ou souterraines) ainsi que dans les eaux résiduaires brutes et traitées afin de pouvoir aborder les problèmes d'évolution, de persistance et de transfert au sein de l'environnement.**

La toxicité des composés organostanniques étant variable selon les composés considérés, l'analyse de la spéciation dans les échantillons étudiés doit être effectuée. La technique utilisée devra permettre de réaliser simultanément la spéciation des composés les plus couramment utilisés non seulement dans les produits d'usages domestiques mais également dans les activités industrielles et agricole.

La première partie de ce mémoire est une revue bibliographique des diverses utilisations des composés organostanniques. Puis, un recensement des données concernant la toxicité de ces composés et leurs utilisations, les niveaux de pollution et les répartitions dans le milieu naturel et l'environnement humain est réalisé.

La seconde partie est consacrée à la description et l'optimisation de la méthode analytique. Elle comprend l'optimisation de la conservation de la spéciation dans les échantillons aqueux et de l'analyse par chromatographie en phase gazeuse - détection par photométrie de flamme pulsée (GC-PFPD). Les optimisations ont été réalisées grâce à la méthodologie des plans d'expériences.

La troisième partie présente les résultats de contrôles et de suivis de pollution dans différents compartiments environnementaux. Dans la partie A, la pollution actuelle par les composés organostanniques ainsi que l'impact des traitements ont été estimés sur différents sites de prélèvement. Ainsi, une estimation de la pollution actuelle des sites sur la pollution organostannique pourront être effectués. La partie B est consacrée au suivi de pollution dans les eaux brutes, traitées et les boues de deux stations d'épuration urbaines sur une période d'un an. Cette étude vise à déterminer l'origine, les quantités rejetées dans le milieu naturel ainsi que l'évolution et la répartition des composés organostanniques dans les différents compartiments des stations d'épuration. Enfin, la dernière partie est consacrée aux transferts des composés organostanniques des eaux vers les boues de stations d'épuration. Ce travail constitue une étude préliminaire à la compréhension des phénomènes d'adsorption. Les premiers résultats obtenus par les approches empiriques sont décrits.

PARTIE I- ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

1. LES COMPOSES ORGANOSTANNIQUES ET LEURS UTILISATIONS

Les dérivés organiques de l'étain au degré d'oxydation (+IV) sont appelés "composés organostanniques" ou plus communément "organoétains".

De nos jours, ces composés organométalliques sont très largement utilisés. Leur production mondiale a été multipliée par dix durant les quarante dernières années, augmentant de 5000 tonnes en 1954 à 50000 tonnes en 1994 (Fent, 1996b).

La formule générale des composés organostanniques est :

$$R_pSnX_{(4-p)}$$

où : - R représente un groupement alkyle (méthyl : M, butyl- : B-, octyl- : Oc, cyclohexyl : cHex) ou aryle (phényl : Ph),

- X est un anion ou un groupement anionique de charge unitaire, p étant compris entre 1 et 4.

Quatre familles de composés organostanniques sont ainsi utilisées :

- les monoorganoétains (MMT, MBT, MPhT, MOcT)*, pour lesquels p=1,
- les diorganoétains (DMT, DBT, DPhT, DOcT)*, pour lesquels p=2,
- les triorganoétains (TMT, TBT, TPhT, TOcT, TcHexT, TPrT)*, pour lesquels p=3,
- les tétraorganoétains (TeBT)*, pour lesquels p=4.

Les propriétés des composés organostanniques dépendent grandement du nombre (p) et de la nature des radicaux organiques (R). Le groupement X n'a pas d'effet marqué sur ces propriétés, sauf s'il possède lui-même des propriétés biocides ou toxiques (Blunden et Chapman, 1986; Ebdon *et al.*, 1998). Ce groupement X peut être un chlorure (-Cl), un fluorure (-F), un iodure (-I), un oxyde (-O), un carboxylate (-COOH), un caprylate ($-C_8H_{15}O_2$), un éthanolate ($-C_2H_5O$), un hydroxyde (-OH), un laurate ($C_{12}O_2H_{23}$), un méthanolate (CH_3O), ou un thiolate (-SOH) (Moore *et al.*, 1992).

Les utilisations des composés organostanniques sont donc diverses selon leur forme chimique.

1.1. Les monoorganoétains

En combinaison avec les diorganoétains, ces composés contribuent essentiellement à renforcer la résistance du Polychlorure de Vinyle (P.V.C.) à la chaleur (Craig, 1980).

Les composés monosubstitués n'ont pas autant d'applications commerciales que les dérivés di- et trisubstitués. Toutefois, ils sont fréquemment utilisés comme agents hydrophobes dans les matériaux de construction et les matières cellulosiques et peuvent être apportés dans l'environnement aquatique lors des processus de bioalkylation (de Stephano *et al.*, 1999).

** les sigles utilisés sont répertoriés en Annexe 1 page 199*

Le monobutylétain (MBT) sert plus particulièrement de catalyseur dans certains procédés industriels (Blunden et Chapman, 1982), de précurseur pour le traitement du verre (Becker Van Slooten *et al.*, 1994) et d'agent stabilisant. Il est également utilisé dans les polyesters ininflammables.

Le monooctylétain (MOcT), comme le MBT, est utilisé dans les enduits thermiques ou électriques. Le monophénylétain (MPhT) quant à lui est employé essentiellement comme catalyseur (Moore *et al.*, 1992).

1.2. Les diorganoétains

Ces composés ont des applications très diverses et sont notamment utilisés comme stabilisants pour les huiles. Selon la nature du groupement organique R lié à l'atome d'étain, les utilisations des diorganoétains sont spécifiques (Tableau 1).

Tableau 1 : Les utilisations des composés diorganostanniques

COMPOSES	UTILISATIONS
Dibutylétain (DBT)	- vermifuge dans les élevages de volaille (antihelminthique) - imperméabilisant - stabilisateur de PVC - agent stabilisant pour les opérations de vulcanisation des silicones à température ambiante pour la synthèse des mousses en polyuréthane
Diméthylétain (DMT)	- précurseur de la formation de film SnO_2 dans l'industrie du verre - utilisé dans les enduits hydrofuges - catalyseur - agent stabilisant des tuyaux en PVC conduisant l'eau potable
Dioctylétain (DOcT)	- catalyseur - utilisé dans les polyesters ininflammables - agent stabilisant de PVC et des emballages plastiques alimentaires (nourriture et boissons)
Diphénylétain (DPhT)	- antioxydant ou inhibiteur de corrosion - catalyseur - agent stabilisant

Références : Maguire, 1991 et Moore et al., 1992

L'industrie plastique consomme une large proportion de composés organostanniques comme stabilisants de PVC. 15 000 tonnes environ sont utilisées soit 9.3 % de la consommation européenne de stabilisants.

Différents types de composés organostanniques, en particulier des mélanges de composés mono- et disubstitués, sont utilisés comme stabilisants, essentiellement pour produire des films d'emballage rigides, des bouteilles, des revêtements pour toitures et des panneaux de construction rigides clairs (COM(2000) 469 final, Commission des Communautés Européennes). Les composés contenant des liaisons soufrées (Sn-S) sont employés comme stabilisants thermiques. Quant à ceux comprenant des liaisons Sn-O, ils sont utilisés pour améliorer la résistance des PVC à la lumière et à l'usure (Ebdon *et al.*, 1998).

1.3. Les triorganoétains

Depuis la découverte en 1950 de leurs propriétés biocides, les triorganoétains ont un large champ d'applications dans les activités industrielles et agricoles.

Aux Etats-Unis, au moins vingt composés tributylés sont enregistrés comme étant des ingrédients actifs de pesticides agricoles (Krugh et Miles, 1996).
Aux Pays Bas, 300 tonnes de TPhT sont utilisés annuellement dont une partie pour les récoltes de pommes de terre et une autre comme agent antisalissure en association avec le TBT (Stab, 1995).

Le Tableau 2 montre que les différentes applications des triorganoétains sont liées à la nature du groupement organique R lié à l'atome d'étain.

Tableau 2 : Les utilisations des composés triorganostanniques

COMPOSES	UTILISATIONS
Tributylétain (TBT)	- pesticide - composant des peintures anti-salissures pour les coques de bateau, les appontements, les bouées, les casiers de crabe, les filets… - composant des certaines peintures à l'eau - désinfectant et biocide dans les tours de réfrigération et les centrales électriques et pour les bougies, les cires, les vaporisateurs et les lessives blanchisseuses - produit antimoisissure dans l'industrie du papier et du textile, les circuits de refroidissement, le traitement du bois et des pierres - répulsif pour rongeur - anti parasitaire dans la brasserie et la maçonnerie
Tricyclohexylétain (TcHexT)	- catalyseur - pesticide; acaricide pour maïs, vigne, pêcher, poirier, cognassier, nashi, pommier, prunier, fraisier, melon, tomate; arbres et arbustes d'ornement, rosier (ex: plictran à base de cyhéxatin), antimite (poires, citrons et pommes)
Triméthylétain (TMT)	- catalyseur - biocide - utilisé dans les enduits hydrofuges
Trioctylétain (TOcT)	- non directement utilisé mais souvent présent comme impureté dans le dioctylétain vendu dans le commerce (Yamada et al., 1993)
Triphénylétain (TPhT)	- molluscicide : composant des peintures anti-salissures pour les coques de bateau - fongicide, bactéricide, acaricide et pesticide agrochimique pour la culture de légumes tels que les pommes de terre, les betteraves sucrières, le café, le riz et le céleri (ex: duter, brestan, fenbutatin, fentin) - additif pour pellicule photographique - antioxydant ou inhibiteur de corrosion

Références : Becker Van Slooten et al.(1994), Dauchy, (1993), Fent et al., (1991; 1994) et Moore et al., (1992)

1.4. Les tétraorganoétains

Ces composés ont plusieurs utilisations et sont notamment employés comme stabilisants pour les huiles, comme catalyseurs de polymérisation des oléfines aisni qu'en tant qu'intermédiaires de fabrication des oléfines et pour la synthèse des autres organostanniques (Maguire, 1991).

Le **tétraphénylétain (TePhT)** est souvent ajouté dans les condensateurs, transformateurs et câbles, pour éviter la corrosion en jouant le rôle de capteur de l'acide chlorhydrique qui se forme lors d'un court-circuit (A.F.E.E., 1976).

Le **tétrabutylétain (TeBT)** est employé pour ses propriétés biocides. On trouve de nombreuses utilisations comme catalyseur, solvant, additif pour essence, dans la soudure et agent d'amélioration de l'adhésion polychloroprènes (Moore *et al.,* 1992). Il est également souvent présent comme impureté (jusqu'à 10 %) dans le TBT (Dauchy, 1993).

Certains de ces composés peuvent être employés comme solvant comme le **tétraoctylétain (TeOcT)** et le **tétraméthylétain (TeMT)** . Ce dernier est également utilisé comme catalyseur.

1.5. Exemples de concentrations en composés organostanniques mesurées dans les produits domestiques

Etant donné les nombreuses utilisations des composés organostanniques, certains auteurs ont analysé divers produits domestiques utilisés dans la vie quotidienne.

Le Tableau 3 rassemble les données trouvées dans la littérature. Dans un souci d'homogénéité toutes les concentrations ont été converties dans les mêmes unités et sont exprimées dans la suite du manuscrit (sauf mention contraire) en ng(Sn).L^{-1} pour les échantillons aqueux et en µg(Sn).kg^{-1} de matière sèche pour les échantillons solides.

Tableau 3 : Exemples de concentrations en composés organostanniques rencontrés dans les produits domestiques japonais (µg(Sn).kg^{-1})

Type d'échantillon	MBT	DBT	TBT	DOcT	TOcT	Références
Bas	-	-	-	*38886*	*3413*	Yamada *et al.*, 1993
Bavoirs (coton, PVC)	-	-	-	89286	-	
Bavoirs (coton, polyester)	-	-	-	*13971*	-	
Chaussettes	-	-	-	9771	-	
Couches (coton, polyester)	-	*13164*	-	*257943*	*14014*	
Couches (coton)	-	-	-	212400	30889	
Cirages	-	-	-	*93257*	-	
Imperméable	-	-	-	11114	-	
Serviettes hygiéniques (nylon, polyuréthane)	-	*2148*	-	-	-	
Serviettes hygiéniques (polyuréthane)	-	-	-	41257	-	
Eponge	*3-13*	*3-92*	<2	-	-	Takahashi *et al.*, 1999
Film alimentaire (polyméthylpentène)	18	12	<2	-	-	
Gants de cuisine (PVC)	*81*	*5*	<2	-	-	
Gants de chimie (polyuréthane)	87837	50000	<2	-	-	
Papier cuisson (silicone)	*3-26350*	*3-71428*	*2-328*	-	-	
Poudre d'extincteur	23	14	<2	-	-	

Les quantités de composés organostanniques employés dans l'industrie pour la fabrication et le traitement de certains produits sont certainement très importantes. En effet, des concentrations très élevées en butyl- et octylétains sont mesurées dans certains produits domestiques.

Certaines matières plastiques alimentaires contiennent des butylétains et des octylétains à des concentrations très élevées. Une étude a montré que sur 22 matières plastiques étudiées, 11 contenaient des butylétains (Forsyth *et al.*, 1992).

2. TRANSFERT ET REPARTITION DES COMPOSES ORGANOSTANNIQUES DANS LE MILIEU NATUREL ET L'ENVIRONNEMENT HUMAIN

L'objectif de ce travail est d'étudier la présence et l'origine des composés organostanniques dans le cycle hydrologique et en évaluer le risque pour l'homme. C'est pourquoi nous nous sommes limités dans ce qui suit à détailler le milieu dulcicole (eaux, sédiments et faune) ainsi que les éléments pouvant d'une manière ou d'une autre influencer ce cycle.

2.1. Milieu naturel

2.1.1. Eaux et sédiments

La contamination du milieu marin par les composés organostanniques contenus dans les peintures antisalissures a été et est encore à l'heure actuelle largement étudiée et surveillée. Depuis quelques années, la pollution du milieu dulcicole commence à susciter l'intérêt de certains chercheurs. Ainsi, des études sur la contamination des eaux, des sédiments et des organismes aquatiques sont de plus en plus nombreuses.

Les tableaux suivants donnent quelques exemples de concentrations mesurées dans les eaux de surface (Tableau 4) et dans les sédiments (Tableau 5).

Tableau 4 : Exemples de concentrations en composés organostanniques rencontrés dans les eaux de surface (lacs et rivières) en ng(Sn).L^{-1}

Lieu	MBT	DBT	TBT	MPhT	DPhT	TPhT	MMT	DMT	TMT	Références
ALLEMAGNE										
Rhin	0.7-2.3	0.5-2	1-2	-	-	-	-	-	-	Schebek *et al.* (1991)
Elbe (1993)	15-36	4.6-51	< LD-4.3	-	-	-	< LD-3.7	< LD-8.5	< LD-11	Shawky et Emons (1998)
ANGLETERRE										
Rivières Bure & Yare	< LD-77	< LD-113	< LD-1337	-	-	-	-	-	-	Waite *et al.* (89)
FRANCE										
Meuse (Ham)	14-45	< LD-31	< LD-< LQ	< LD	< LD	< LD-11	-	-	-	Lespes et Montigny *(1997)*
Moselle (Sierck)	13-60	< LD-40	< LD-26	< LD	< LD-< LQ	< LD-23	-	-	-	Lespes et Montigny *(1997)*
Rhin (Lauterbourg)	14-77	< LD-433	< LQ-213	< LD-223	< LD-15	< LD-41	-	-	-	Lespes et Montigny *(1997)*
Sarre (Sarreinsming)	12-38	< LD-24	< LD-16	< LD-11	< LD-<LQ	< LD-17	-	-	-	Lespes et Montigny *(1997)*
PAYS-BAS										
canaux	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	1.1-4.3	< LD	< LD	< LD	Stab *et al.* (1994)
Eaux de pluie	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	5-16	< LD	< LD	< LD	Stab *et al.* (1994)
SUISSE ET FRANCE										
Lacs Geneva	-	< LD-124	< LD-442	-	-	-	-	-	-	Becker *et al.* (1992)
SUISSE										
Lacs et rivières	-	-	0.4-6	-	-	-	-	-	-	Muller (1984)
Kleine Emme (1990)	31	2	< LD	< LD	< LD	< LD	-	-	-	Fent et Hunn (1995)
Rhin (1991)	5- 8	2 -3	< LD	< LD-< LQ	< LD-< LQ	< LD-< LQ	-	-	-	Fent et Hunn (1995)
Rhin (1992)	1-4	1-2.5	< LD-1.22	< LD	< LD	< LD-2.37	-	-	-	Fent et Hunn (1995)
Aare Brugg (1991)	6	2.5	< LD	3.3	< LQ	3.7	-	-	-	Fent et Hunn (1995)
CANADA										
Lacs et rivières Ontario	< LD-5800	< LD-3700	< LD-1190				-	-	-	Maguire *et al.* (1982)
Canada (rivières)	< LD-1900	< LD-1400	< LD-17.8				-	-	-	Maguire (1986)
ETATS-UNIS										
Floride	-	-	-	-	-	-	< LD-12	< LD-7.5	< LD-7.7	Moore *et al.* (1992)
Lac Michigan	9.2-512	3.6-611	< LD	-	-	-	3-8.9	< LD-34.1	< LD	Moore *et al.* (1992)
Rvières sud-est	-	-	-	-	-	-	< LD-1.4	< LD-3.1	< LD-1.7	Moore *et al.* (1992)
Eau de pluie				-	-	-				
Californie	-	-	-	-	-	-	< LD-5	-	-	Moore *et al.* (1992)
Floride	-	-	-	-	-	-	0.6-22	< LD-4.8	< LD-1.1	Moore *et al.* (1992)

- : composé non analysé, < LD ; <L.Q : concentrations inférieures à la Limite de Détection; de Quantification de la technique analytique utilisée

Tableau 5 : Exemples de concentrations en composés organostanniques rencontrés dans les sédiments d'eau douce (lacs et rivières) (µg(Sn.kg^{-1})

Lieu	MBT	DBT	TBT	MPhT	DPhT	TPhT	Références
ALLEMAGNE							
Rhin, Allemagne	< LD -60	10-50	< LD-40	-	-	-	Schebek *et al. (1991)*
CANADA							
rivières et lacs Ontario	< LD-404.7	< LD-178.3	< LD-216	-	-	-	Moore *et al.* (1992)
FRANCE							
Rhin	15.2	13.5	8	-	-	< LQ	Carlier-Pinasseau (1996a)
JAPON							
Rivières Osaka	< LD	180	420	-	-	-	Hattori *et al.* (1984)
PAYS-BAS							
lacs	7-100	6-96	6-520	2-39	2-31	2-24	Stab (1996)
ROYAUME-UNI							
Rivière Hamble	< LQ	396-2000	184-2293	-	-	-	Moore *et al.* (1992)
SUISSE ET FRANCE							
Lac Léman	186	295	627	319	142	158	Carlier-Pinasseau (1996a)
Lac Geneva	< LD	4-441	14-1046	-	-	-	Becker *et al.* (1992)

- : composé non analysé, < LD ; <L.Q : concentrations inférieures à la Limite de Détection; de Quantification de la technique analytique utilisée.

Les concentrations présentées dans les tableaux précédents sont représentatives de la contamination moyenne d'un site donné et sont très variables selon les sites considérés. De manière générale, le MBT et le DBT sont présents à des concentrations inférieures à 100 ng(Sn).L^{-1} en Europe et sont plus élevées au Canada et aux Etats Unis (500 à 6000 ng(Sn).L^{-1}). Le TBT peut être détecté à faible concentration 0.4 à 20 ng(Sn).L^{-1} comme à des concentrations très importantes (plus de 1000 ng(Sn).L^{-1}).

Des niveaux de contamination beaucoup plus élevés ont été mesurés ponctuellement en d'autres lieux. Des fortes teneurs ont également été mises en évidence dans les micro couches de surface des eaux douces (<300 µm) (Maguire *et al.*, 1982) : la concentration la plus élevée en TBT ainsi mesurée est de 36000 ng(Sn).L^{-1} dans le lac Ontario au Canada (Maguire et Tkacz, 1987).

La première cause de contamination des eaux naturelles par les composés organostanniques, et plus particulièrement le TBT, a tout d'abord été attribuée à l'utilisation des peintures antisalissures. En effet, ces peintures ne sont pas exclusivement employées pour les activités marines mais sont aussi largement utilisées en milieu dulcicole (de Mora et Pelletier, 1997). Le TBT peut également être introduit

dans les eaux de rivières via les eaux résiduaires municipales (Fent, 1996c), étant donné ses multiples utilisations et donc sa présence dans les produits de la vie quotidienne (WHO, 1990) (cf. §I.1.5).

Il faut aussi prendre en considération les usines utilisant des composés organostanniques (pour le traitement du bois, par exemple) qui peuvent être des sources de contamination des eaux douces (de Mora et Pelletier, 1997). En effet, des fuites dans les installations, des déversements accidentels ou des relargages volontaires peuvent se produire.

Concernant le MBT et le DBT, omniprésents dans les eaux de rivières, ils sont :

- soit introduits par l'intermédiaire des eaux résiduaires municipales, étant également présents dans de nombreux produits domestiques,
- soit issus de dégradations du TBT lui même introduit dans les rivières (Fent *et al.,* 1991).

Quant au TPhT et ses produits de dégradations (DPhT et MPhT), occasionnellement présents dans les eaux de rivières suisses (Fent et Hunn, 1995) et françaises (Lespes et Montigny, 1997), ils proviennent probablement des activités agricoles. En effet, les pesticides à base de TPhT généralement vaporisés sur les cultures sont volatilisés, puis déposés sur les sols où ils peuvent s'infiltrer (Keitzer et Loch, 1994). Bien que les mécanismes de transfert soient assez peu connus, il semble que la pluie soit susceptible d'entraîner des composés organostanniques dans les nappes phréatiques par drainage des sols agricoles (Ebdon *et al.*, 1998; Stab, 1994). Le vent peut également favoriser le transfert de ces composés dans les cours d'eau proches des champs de cultures.

Aux Pays-Bas, l'utilisation de TPhT comme fongicide pour les plantations de pomme de terre, engendre de fortes concentrations dans les eaux proches des champs de culture. On estime à 2,6 tonnes les quantités de TPhT rejetées chaque année dans les eaux hollandaises (Korthland et Stonkhorst, 1998).

Le temps de demi-vie du TBT dans la colonne d'eau va de quelques jours à plusieurs semaines (I.P.C.S., 1999b). On estime la demi-vie du TPhT dans l'eau à quelques jours durant le mois de juin et à 2 ou 3 semaines en novembre (I.P.C.S., 1999a). Ces composés sont lipophiles et peu solubles dans l'eau. Ainsi ils sont fortement adsorbés par les solides en suspension, induisant de nombreuses contaminations des sédiments de rivières ou de lacs (I.P.C.S., 1999a et b). Les concentrations en TBT peuvent être jusqu'à 1000 fois plus importantes (de l'ordre du $mg.kg^{-1}$) que celles mesurées dans la colonne d'eau (de l'ordre du $\mu g.L^{-1}$) (Chau, 1997b). Ainsi, des concentrations de 3.5 $mg(Sn).kg^{-1}$ en TBT ont été atteintes dans les sédiments de la rivière Elbe en Allemagne (Becker et Brigezu, 1992) et dans le sud-est de l'Angleterre (Dowson *et al.*, 1993).

La dégradation des composés organostanniques dans le compartiment sédimentaire est lente. En milieu dulcicole, le temps de demi vie du TBT est compris entre 360 et 775 jours dans les sédiments de surface et de l'ordre d'une dizaine d'années dans des conditions d'anaérobie. Des études de dégradation suggèrent que le TBT est soit décomposé en DBT et MBT en milieu aérobie, soit en DBT qui est par la suite désorbé dans l'eau (Dowson *et al.*, 1993). Ces sédiments constituent donc des réservoirs d'organoétains. En effet, lors d'une perturbation, les sédiments remis en suspension sont susceptibles de relarguer ces composés dans le milieu aquatique.

Malgré les interdictions d'utilisation de peintures antisalissures dans certains lacs Canadiens, aucune diminution de pollution n'a été observée dans les sédiments (Chau, 1997b). Ceci signifie donc que ces peintures ne constituent pas la seule source de contamination. En Nouvelle Zélande, la contamination des sédiments a été attribuée à la mise en décharge des emballages servant à la protection des produits alimentaires.

2.1.2. La faune aquatique et terrestre

2.1.2.1. La faune aquatique

Le Tableau 6 donne quelques exemples de concentrations mesurées dans les organismes aquatiques.

Tableau 6 : Exemples de concentrations en composés méthylés, butylés et phénylés rencontrés dans les organismes aquatiques (µg(Sn).kg^{-1} de matière sèche)

Organisme	MMT	DMT	TMT	MBT	DBT	TBT	MPhT	DPhT	TPhT	Réf
POISSONS										
Anguille (muscle)	-	-	-	4-26	3-16	9-161	0.7-12	3-43	41-248	Stab *et al.,* 1996
Cluepa harengus (p.f.)	< LD	< LD	< LD	< LD-90	< LD-98	< LD-580	-	-	-	Maguire *et al.,* 1986
Mullus Barbatus	0.8	2.9	1.3	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	Moore *et al.* (1992
lotte (muscle) (Norvège) (p.f.)	-	-	-	1-43	1-9	1-24	1-7	1-11	1-149	Folsvik et Brevik (1999
Gardon (filets)	-	-	-	182	26	28	43	< LD	65	Carlier-Pinasseau, 1996a
Brochets (filets)	-	-	-	18	9	39	15	< LD	49	Carlier-Pinasseau, 1996a
MOULES										
Mitilus edulis	8-1860	10-1700	240-3700	-	-	-	-	-	-	Moore *et al.*, 1992
moules de La spezzia	-	-	-	866	748	909	1212	89	333	Carlier-Pinasseau, 1996a
Dreissena Polymorpha	-	-	-	1140	1210	9540	-	-	1930	Carlier-Pinasseau, 1996b

- : composé non analysé, < LD : concentrations inférieures à la Limite de Détection de la technique analytique utilisée. (p.f. : poids frais)

Ce tableau montre que les composés organostanniques peuvent être présents dans la faune aquatique sous de nombreuses formes (méthyl-, butyl- et phénylétains). Les concentrations mesurées sont variables selon les organismes considérés et peuvent atteindre des valeurs élevées. En effet, il faut tenir compte du phénomène de bioaccumulation qui est très marqué chez les organismes inférieurs (WHO, 1990). Ainsi, même si les concentrations dans les milieux aquatiques sont faibles, les concentrations chez certains organismes peuvent être très importantes. Ce phénomène est évalué à partir du Facteur de BioAccumulation (FBA) ou de BioConcentration (FBC). Pour le TBT, des FBA de l'ordre de 240 à 3900 ont été mesurés dans le foie des saumons d'Atlantique (Moore *et al.*, 1992) et des valeurs de 50000 ont parfois été rapportées (Shawky et Emons, 1998). Bien que susceptibles de se décomposer par déphénylation progressive et d'être excrétés sous la forme de conjugués, les dérivés du triphénylétain s'accumulent dans l'organisme des poissons et des gastéropodes, avec un facteur de bioconcentration dont la valeur va de quelques centaines à 32500 (I.P.C.S., 1999a).

La contamination de certains organismes permet de rendre compte de la pollution du milieu naturel. La lotte est un poisson qui vit dans les rivières et les lacs scandinaves et canadiens. Sa nature sédentaire et la forte teneur en lipides contenus dans le foie le rendent tout à fait approprié pour le suivi de la contamination des milieux dulcicoles par les composés organostanniques. Des lottes de plusieurs lacs norvégiens ont été analysées montrant que les butyl- et phénylétains sont détectés dans tous les échantillons à des teneurs comprises entre 1 et 150 µg(Sn).kg^{-1} de matière sèche (Folsvik et Brevik, 1999). Les concentrations sont plus élevées dans des zones urbaines et rurales et plus faibles dans les lacs plus isolés. Contrairement aux milieux marins, le TPhT est le composé prédominant dans les lacs du sud norvégien certainement à cause de son utilisation dans les nombreuses industries du bois.

La contamination des truites de trois rivières écossaises par le TBT a directement été attribuée aux déversements de produits utilisés pour la préservation du bois (de Mora et Pelletier, 1997).

2.1.2.2. Contamination des mammifères

Quelques études ont été menées au Japon afin de déterminer la présence des composés organostanniques chez les mammifères (Tableau 7).

Tableau 7 : Concentrations en composés organostanniques rencontrés chez les mammifères en µg(Sn).kg^{-1}

		MBT	DBT	TBT	Références
BALEINE	muscle	13	4	8	Takahashi *et al.,*1999
	foie	81	66	31	Takahashi *et al.,* 1999
MARSOUIN	muscle	12	6	41	Iwata *et al.,* 1997
	foie	88	403	82	Iwata *et al.,* 1997
RATON LAVEUR	foie	6-81	9-143	1-4	Takahashi *et al.,* 1999
SINGE	foie	310	8.1	23	Takahashi *et al.,* 1999

Les niveaux de concentration mesurés chez les mammifères terrestres sont souvent inférieurs à ceux mesurés chez les mammifères marins. Ceci a été attribué à une capacité de détoxication plus importante chez les mammifères terrestres, le TBT et le DBT pouvant être métabolisés par le cytochrome P450 monooxygénase (Takashi *et al.*, 1999). Les données bibliographiques mettent en évidence la prépondérance du MBT et du DBT devant le TBT dans les tissus des mammifères terrestres, suggérant une forte capacité de dégradation des composés butylés.

2.2. Environnement humain

2.2.1. Produits alimentaires

Les composés organostanniques étant largement utilisés dans les produits domestiques (cf.§I.1.5), certains auteurs ont analysé divers produits alimentaires afin d'observer si des transferts peuvent se produire. Le Tableau 8 rassemble les données trouvées dans la littérature :

Tableau 8 : Concentrations en composés organostanniques mesurées dans les produits alimentaires (ng(Sn).L^{-1} ou µg(Sn).kg^{-1})

Type d'échantillon et origine	MBT	DBT	TBT	MOcT	DOcT	Références
Foie de poulet **INDE**	6.1	3.3	4.4	< LD	< LD	Kannan *et al.,* 1995
Foie de poisson **AUSTRALIE**	310	8.1	23	< LD	< LD	Kannan *et al.,* 1995
Jus de fruit **CANADA**	40-130	-	33-655	< LD	< LD	Forsyth *et al.*, 1992
Vin **CANADA**	1147-13489	153-81486	328-655	< LD	< LD	Forsyth *et al.*, 1992
Huile de tournesol **CANADA**	< LD	< LD	< LD	5	11	Forsyth *et al.*, 1993
Huile de maïs **CANADA**	< LD	< LD	< LD	14	41	Forsyth *et al.*, 1993
Huile de soja **CANADA**	< LD	< LD	< LD	6-7	7-9	Forsyth *et al.*, 1993
Boissons **CHINE**	-	-	< LD	-	9500	Jiang *et al.*, 1999
Eaux minérales	-	-	< LD	-	1430	Jiang *et al.*, 1999
Eaux minérales **CHINE**	-	-	< LD	-	740	Jiang *et al.*, 1999

- : composé non analysé, < LD : composé non détecté

Les produits alimentaires de provenances et de nature très différentes apparaissent donc également contaminés par les composés organostanniques. Seuls les butyl- et octylétains sont détectés à des concentrations très variables selon les échantillons considérés.

Un phénomène de transfert a été observé lors de la conservation de produits alimentaires dans des récipients en PVC (Forsyth *et al.*, 1992) et notamment de produits à forte teneur en lipides. C'est le cas

des huiles alimentaires. Forsyth a montré que des huiles Canadiennes conservées dans des bouteilles en PVC étaient contaminées par du MOcT et du DOcT alors que des huiles conservées dans des bouteilles en polyéthylène ou en verre ne contenaient aucun composé organostannique (Forsyth *et al.*, 1993). Un phénomène plus inquiétant a été mis en évidence en Chine. Il existerait une corrélation entre la contamination de certaines boissons et eaux minérales et leur conservation dans des bouteilles en plastique (Jiang *et al., 99).*

Le transfert dans la nourriture a également été observé lors de l'utilisation de papier de cuisson contenant des butylétains (après une cuisson à 170 °C pendant 4 minutes) (Takahashi *et al.,* 1999.)

La consommation journalière de TBT au Japon est selon les estimations comprises entre 2,2 et 6,9 µg. Cette valeur est beaucoup plus faible pour d'autres pays (Amérique du nord, Asie et Océanie) dont l'alimentation est également basée essentiellement sur le poisson (de Mora et Pelletier, 1997).

2.2.2. Eaux potables

Le nombre de données concernant la présence des composés organostanniques dans les eaux consommées par l'homme est très faible. Quelques études ont cependant été menées, notamment au Canada, sur des eaux potables directement prélevées aux robinets des habitations. Le Tableau 9 donne les quelques valeurs trouvées dans la littérature.

Tableau 9 : Exemples de concentrations en composés organostanniques rencontrés dans les eaux de consommation en ng(Sn).L^{-1}

Origine	MMT	DMT	MBT	DBT	Références
CANADA	0.49-8.1	0.4-2.2	< LD	< LD	Braman *et al.*, 1979
ETATS-UNIS (Floride)	0.5-8.1	0.4-2.2	< LD	< LD	Maguire *et al.*, 1991
CANADA	0.5-257	0.5-6.5	< LD	<1.0	Sadiki *et al.,* 1996
CANADA	2.1-291	1.6-49.5	0.5-28.5	0.5-52.5	Sadiki *et al.,* 1999

< LD : composés non détectés

Jusqu'en 1996, seuls les composés méthylés étaient détectés dans les eaux consommées par les hommes. Ce n'est que très récemment, en 1999, que des composés butylés ont été détectés dans les eaux de consommation. Notons que la technique analytique employée par Sadiki est identique en 1996 et 1999 alors que les données publiées antérieurement ont été obtenues avec des techniques analytiques probablement moins sensibles. Aucun composé trisubstitué n'a été détecté. Le nombre de données disponibles ne permet cependant pas d'établir de conclusions.

Au Canada, une étude a tout d'abord été menée sur des eaux de robinet dans des maisons d'un quartier neuf possédant des tuyauteries en PVC (Sadiki *et al.*, 1996). Dans ces eaux, seuls des composés méthylés ont été détectés. Les auteurs ont conclu que ces composés sont lessivés par l'eau dans les canalisations en PVC. Ils ont alors réalisé un suivi de la contamination des eaux de consommation au Canada (Sadiki *et al.*, 1999). Le MMT, le DMT, le MBT et le DBT ont été détectés uniquement dans les eaux conduites par des tuyaux en PVC. Le MMT et le DMT sont les composés les plus souvent détectés. Aucun composé organostannique n'a été détecté dans les eaux conduites par des tuyaux en polyéthylène.
Des analyses supplémentaires ont été effectuées sur les sites où des composés organostanniques avaient été détectés. Les résultats montrent que les concentrations en MMT et DMT diminuent entre le premier et le second prélèvement dans 89% des sites. Aucune corrélation n'a pu être établie entre la concentration en composés organostanniques dans les eaux, la date d'installation et les caractéristiques géométriques des tuyaux en PVC. D'autres paramètres affectent certainement la concentration en composés organostanniques tels que le débit, le volume ainsi que les caractéristiques physico-chimiques de l'eau ayant circulée dans les tuyaux.

Plusieurs études sur le relargage des composés organostanniques par les PVC ont également été menées. Celles-ci ont montré que les tuyaux en PVCC (Polychlorure de Vinyle chloré) utilisés pour transporter l'eau potable relarguent du MBT et du DBT (Forsyth *et al.*, 1997). Ainsi par simple lessivage statique de tuyaux en PVCC à 24°C, les concentrations mesurées dans les eaux sont comprises entre 1 et 6 $\mu g(Sn).kg^{-1}$ pour le MBT et 2 et 6 $\mu g(Sn).kg^{-1}$ pour le DBT. Lors d'un lessivage à 63°C, les concentrations mesurées sont plus élevées puisqu'elles sont comprises entre 5 et 13 $\mu g(Sn).kg^{-1}$ pour le MBT et 31 et 100 $\mu g(Sn).kg^{-1}$ pour le DBT. De plus, les butylétains sont encore relargués après 20 extractions successives à l'eau. Ceci signifie que les eaux potables peuvent être contaminées un certain temps après l'installation d'un nouveau système de canalisation en PVCC (Forsyth et Jay, 1997).

Les quantités de composés organostanniques relarguées sont variables selon la nature du PVC considéré. Ainsi, après un lessivage statique d'un mois, 50 à 150 $ng.L^{-1}$ de MBT et DBT sont relargués (Quevauviller *et al.*, 1991). Selon Wu, un tuyau en PVC de 46 mètres de long conduit à une concentration de 35 $\mu g(Sn).L^{-1}$ dans l'eau après la première utilisation (Wu *et al.*, 1989).

Il apparaît donc que les composés organostanniques sont lessivés de façon importante et durable des composants du système de distribution d'eau. Mis à part les cas de déversements ou de rejets par des usines de fabrication de composés organostanniques, il semble que la pollution des eaux potables par les composés non utilisés comme pesticides (mono- et diorganoétains) se fasse

principalement par le lessivage des conduites en PVC par l'eau (Boettner *et al.*, 1982; Maguire *et al.,* 1991; Quevauviller *et al.*, 1991).

2.2.3. Contamination humaine

Peu d'études ont été réalisées sur la présence des composés organostanniques dans le corps humain. Le Tableau 10 donne quelques exemples de concentrations mesurées dans le foie, les urines et le sang humain.

Tableau 10 : Exemples de concentrations en composés organostanniques rencontrés chez l'homme en µg(Sn).kg^{-1} ou ng(Sn).L^{-1}

	MMT	DMT	MBT	DBT	TBT	Lieu	Références
foie			6.1	3.3	4.4	Japon	Takahashi *et al.* ,1999
urine	n.d.-320	n.d.-170	-	-	-	U.S.A.	Braman et Tompkins, 1979
sang	-	-	4000-18200	16-8163	409-4508	U.S.A.	Kannan *et al.* 1999

Ces données montrent que les composés organostanniques sont présents chez l'homme à des concentrations parfois élevées. L'étude réalisée par Kannan aux Etats-Unis a montré la présence de composés butylés dans le sang humain à des valeurs préoccupantes (0.4 à 4 µg(Sn).L^{-1} pour le TBT). Il suggère que l'exposition humaine à ces composés est très étendue (Kannan *et al.*, 1999). Trois catégories de sources sont envisagées :

- une exposition directe par ingestion de produits alimentaires contaminés,
- une exposition indirecte par les articles ménagers contenant des composés butylés et octylées,
- une exposition professionnelle.

❖ *Exposition directe par ingestion de produits alimentaires contaminées*

Les produits contaminés consommés par les humains sont nombreux et ont déjà été cités précédemment tels que la nourriture aquatique (poissons, bivalves, crabes) (Suzuki *et al.*, 1992, Kannan *et al.*, 1995) et les foies et muscles de volailles (Tsuda, 1995).

L'exposition de la population générale aux dérivés du triphénylétain provient essentiellement de l'ingestion de produits de la mer contaminés. Au Japon, on estime qu'en 1997 l'absorption de triphénylétain par suite de la consommation d'aliments contaminés se situait aux alentours de 11 % de la dose journalière acceptable (DJA c'est-à-dire 2,75 µg/jour pour un sujet de 50 kg) (IPCS, 1999a).

❖ *Exposition indirecte par les articles ménagers contenant des composés butylés et octylés -Transfert dans la nourriture et l'eau potable*

La présence des composés organostanniques dans les produits en matières plastiques et leurs

transferts dans les produits alimentaires et l'eau du robinet indique donc que la possible exposition et les effets sur les hommes ne sont pas seulement dus à leur usage comme agent antifongique mais également à leurs utilisations industrielles comme stabilisants de plastiques et catalyseurs.

Bien que le transfert des composés organostanniques de nourriture contaminée vers le corps humain soit inconnu, il est probable que les conditions acides de l'estomac soient susceptibles de convertir les composés organostanniques sous leur forme les plus biodisponibles (Takahashi *et al.*, 1999).

Actuellement, aucune étude de risque n'a été menée sur l'intoxication à long terme liée à la consommation quotidienne de nourriture ou d'eau contaminées par des composés organostanniques.

❖ *Exposition professionnelle*

On ne possède pas de données sur l'exposition professionnelle aux dérivés du triphénylétain. Il existe toutefois un certain nombre de rapports sur des cas d'intoxication où sont décrits des effets neurotoxiques apparemment durables (IPCS, 1999a).

Les travailleurs sont principalement exposés lors de la préparation et de la formulation des composés organostanniques (projections cutanéo - muqueuse, inhalations de vapeurs) (WHO, 1990). Des contaminations peuvent également se produire lors de :

- l'application ou l'élimination de peintures antisalissures à base de TBT,
- l'utilisation de produits de protection du bois.

2.3. Rejets domestiques et industriels

L'utilisation des composés organostanniques dans de nombreuses activités industrielles (production de matières pastiques …), leur présence dans les conduites d'eau et dans une large gamme de produits domestiques (détergents, textiles,…) conduit logiquement à retrouver ces composés dans les eaux usées.

2.3.1. Stations d'épuration urbaines

Si la présence des composés organostanniques dans les stations d'épuration (STEP) est depuis quelques années étudiée, le nombre de données disponibles est encore faible. Seuls l'Allemagne, le Canada, la France et la Suisse s'intéressent à la présence de ces composés qui sont, comme le montre le Tableau 11, détectés dans les eaux brutes arrivant aux stations (affluents), dans les effluents mais aussi dans les boues de stations d'épuration urbaines.

Tableau 11 : Exemples de concentrations en composés organostanniques rencontrés dans les STEP (ng(Sn).L^{-1} ou µg(Sn).kg^{-1} de boue sèche)

		Lieu	MBT	DBT	TBT	MOcT	DOcT	Références
INFLUENTS	CANADA	5 STEP	1900-20600	< LD- 2400	< LD-55200			Chau *et al.* (92)
			-	-	-	5.3	6-24	Chau *et al.* (92)
	FRANCE	Bordeaux	13	6	-	-	-	Donard *et al.*(93)
	SUISSE	Zurich	92-288	65-523	26-89	-	-	Fent et Muller (91)
		Zurich	142-250	127-191	-	-	-	Fent (89)
EFFLUENTS (Eaux traitées)	CANADA	5 villes	700-14500	< LD-2000	< LD	-		Chau *et al.* (92)
	FRANCE	Bordeaux	10	4	< LD	-		Donard *et al.* (93)
	SUISSE	Suisse	8	10	6	-	-	Muller (87)
		Zurich	3-12	2-7	< LD -2	-	-	Fent et Muller (91)
	ALLEMAGNE	domestique	9	5-8	-	-	-	Schebek *et al.* (91)
		40% domestique-60% industriel	9-19	3-48	-	-	-	Schebek *et al.* (91)
BOUES	CANADA	5 STEP	< LD-440	< LD-305	0-279	-	-	Chau *et al.* (92)
	FRANCE	Sud-ouest	92	71	29	< LD	< LD	Bancon-Montigny *et al.* (99)
		Sud-ouest	91	121	195	< LD	< LD	Bancon-Montigny *et al.* (99)
		Sud-ouest	140	170	120	< LD	< LD	Bancon-Montigny *et al.* (99)
	SUISSE		85-2520	195-2730	195-2730	-	-	Muller (87)
		Zurich	68-530	209-454	115-361	-	-	Fent et Muller (91)
	ALLEMAGNE	Brandenburg	< LD	< LD	10 à 10000 µg de TBT/kg	-	-	Schnaak *et al.* (97)

- : composé non analysé; < LD : concentration inférieure à la limite de détection de l'appareil utilisé

De façon générale, les composés organostanniques sont détectés à des niveaux de concentrations très variables au cours du temps dans un pays donné et d'un pays à l'autre. Les apports se font sous forme butylée (MBT, DBT et TBT). Dans des cas plus rares et lorsqu'ils sont étudiés, le TPhT et le DOcT sont détectés.

Les valeurs mesurées dans les boues par rapport à celles des eaux montrent que ces composés sont très fortement adsorbés sur les matrices solides. En Suisse, Fent a montré que seulement 2% de la pollution en butylétains entrant dans la station d'épuration est retrouvée dans l'effluent. Il apparaît donc que 98% des butylétains sont éliminés de l'eau brute au cours de son traitement dans la station d'épuration. Ces composés ne sont pas éliminés par des processus de biodégradations mais par adsorption sur les boues d'épuration (Fent, 1989).
Les travaux menés par Becker Van Slooten sur les boues de diverses stations d'épurations suisses n'ont pas permis de faire un lien entre le niveau de contamination et la catégorie de la station (Becker Van Slooten *et al.*, 1994). Toutefois, on constate que la concentration en TBT est environ 4 fois supérieure dans les boues de stations d'épuration recevant des eaux usées municipales que dans celles recevant des effluents d'industries utilisatrices potentielles de TBT.

Il semble que la présence des composés organostanniques dans les stations d'épuration ait des origines très diverses. Celle du TBT et du TPhT est certainement liée à leurs utilisations pour la protection de certains matériaux, comme désinfectant, dans les circuits de refroidissement (de Mora et Pelletier, 1997). Le MBT et le DBT quant à eux peuvent provenir soit de la dégradation du TBT, soit des manufactures de PVC et autres plastiques ainsi que du lessivage des tuyaux en PVC. La présence de MBT et de DBT dans les eaux résiduaires municipales et les boues de station d'épuration suggèrent le relargage de ces composés par de nombreux articles ménagers. En effet, les produits ménagers conditionnés dans des flaconnages en polyuréthane, polymères plastiques et silicones contiennent des butylétains à des concentrations de l'ordre d'une partie par million ($\mu g.L^{-1}$) (cf. §I.1.5) (Kannan, 1999).

Le cas des stations est donc complexe. Les eaux arrivant aux stations sont contaminées par des composés organostanniques. Ces composés sont en grande partie éliminés de l'eau mais sont conservés et accumulés dans les boues d'épuration. Les résidus de composés organostanniques dans les boues activées sont du même ordre de grandeur que d'autres polluants organiques bien connus tels que les HAP et les PCB (FENT, 1991a).

2.3.2. Effluents industriels

Le Tableau 12 donne quelques exemples de concentrations mesurées dans les eaux usées industrielles.

Tableau 12 : Exemples de concentrations en composés organostanniques rencontrés dans les eaux usées industrielles en ng(Sn).L^{-1}

Origine	MBT	DBT	TBT	Références
ALLEMAGNE Industrie produisant des composés organostanniques	2130	8570	-	Schebeck *et al.* (1991)
FRANCE Industrie (Rouen)	152	234	44	Carlier-Pinasseau (1996)
ITALIE Centrale électrique	-	-	12150	Gabrielides et al. (1990)
ITALIE Décharge industrielle	-	-	1125-3180	Fent *et al.* (1995)
SUISSE Chantier naval	-	-	5000	Fent *et al.* (1995)
Bassin de Radoub	-	-	10700	Fent *et al.* (1995)

Ces résultats montrent que les concentrations dans les eaux usées de certaines industries sont de 100 à 1000 fois supérieures à celles généralement observées dans le milieu naturel. Il est intéressant de constater que les industries produisant des composés organostanniques ne sont pas les seules à rejeter ces composés. Certaines industries peuvent avoir une forte consommation de composés organostanniques ou utiliser des matériaux contenant ces composés qui sont ensuite rejetées via les eaux usées.

Qu'ils soient urbains ou industriels, ces rejets peuvent être à leur tour des sources potentielles de contamination :

- du milieu aquatique à partir des effluents non totalement dépollués,
- des sols agricoles si les boues de stations d'épuration urbaines sont utilisées comme fertilisants,
- des plantes par transferts depuis ces sols,
- des eaux souterraines, depuis ces sols ou à partir de sites de stockage des boues. Les composés organostanniques liés à la matrice solide sont alors solvatés par lixiviation ou par des agents complexants et atteignent les eaux souterraines (Muller *et al.*, 1989).
- du milieu marin par mise en décharge des boues d'épuration en mer engendrant une augmentation considérable du niveau de concentration en TBT (Fent *et al.*, 1989).

3. ASPECT TOXICOLOGIQUE

La toxicité des composés organométalliques est souvent plus forte que les composés inorganiques d'un même métal parce que les agents organiques confèrent une solubilité plus forte vis à vis des lipides (De Stephano, 1999a). Si l'étain, sous sa forme inorganique n'est pas toxique, il n'en est pas de même pour les formes organiques. Ainsi, l'ajout de groupements organiques à l'atome d'étain ($R_pSn^{(4-p)+}$) accroît considérablement l'impact sur les organismes vivants. La toxicité des composés organostanniques dépend du nombre de groupements organiques fixés sur l'atome d'étain (Fargasova, 1997). L'échelle de toxicité généralement admise est la suivante (De Stephano, 1999b):

$$R_3Sn^{+}>R_2Sn^{2+}>RSn^{3+}>Sn^{4+}$$

Les données bibliographiques concernant la toxicité des composés tétrasubstitués sont contradictoires. Certains auteurs les déclarent comme non toxiques (Fargasova, 1997) tandis que d'autres mettent en garde contre ces composés potentiellement dangereux de part leur effet toxique "retard". En effet, les composés tétrasubstitués sont dégradés et transformés successivement en tri-, puis di- et enfin monosubstitués. Ainsi, des études in vivo et in vitro ont établi que la dégradation du TeBT en TBT se produit particulièrement dans le foie (Ebdon *et al.*, 1998).

Le TBT, composé le plus largement étudié, possède des propriétés ioniques et lipophiles, ce qui lui permet de se concentrer dans les lipides et / ou de se lier sur les macromolécules telles que les glutathions. Il s'accumule donc dans le foie et les reins. **Ces caractéristiques permettent au TBT de se transmettre dans la chaîne alimentaire** (Senthilkumar *et al.*, 1999).
D'autres composés trisubstitués se sont également révélés très toxiques. Le Tableau 13 montre les variations de toxicité des composés triorganostanniques selon la nature du groupement organique, pour différents êtres vivants (de + : peu toxique à ++++ : très toxique).

Tableau 13 : Toxicité des triorganoétains sur certains êtres vivants selon la nature du groupement organique

	COMPOSES					
	TPrT	TBT	TPhT	TcHexT	TEtT	TMT
Mammifères	++	+++	++	?	++++	+++
Insectes	?	?	?	?	+++	++++
Champignons	++++	++++	++++	?	?	++++
Bactéries	++++	++++	?	?	?	?
Phytoplanctons	?	?	++++	?	?	?
Acariens	?	?	?	++++	?	?
Microorganismes	+	++	+++	++++	?	?

? : données non disponibles

Ce tableau montre qu'il existe, au sein de la classe des composés trisubstitués, des niveaux de toxicité différents en fonction de la nature du groupement alkyl (R).

Il faut souligner que la vulnérabilité d'une espèce donnée dépend non seulement des propriétés du produit chimique mais également de l'importance, de la durée, de la fréquence et de la voie d'exposition à ce produit. La façon dont une espèce donnée peut adsorber, distribuer, transformer et éliminer cette substance est également déterminante. La vulnérabilité dépend également de la sensibilité d'organes particuliers à différentes étapes du développement.

3.1. Effets sur les organismes aquatiques

Les premiers effets des composés organostanniques contenus dans les peintures antisalissures ont été décelés par Alzieu en 1980 sur les huîtres. Ces effets dépendent de deux facteurs fondamentaux, à savoir la concentration des composés et la sensibilité des organismes. Le TBT a été et est encore le composé le plus étudié. En effet, la masculinisation des mollusques marins femelles ("imposex") due au TBT est probablement le cas le plus connu de perturbation endocrinienne provoquée par une substance chimique présente dans l'environnement. Le bigorneau est particulièrement sensible et l'imposex est responsable du déclin ou de l'extinction de populations locales dans le monde entier. Il est également à l'origine de l'augmentation des alvéoles sur les coquilles d'huîtres et de la diminution de la croissance des zooplanctons et des algues. De même, les poissons sont très sensibles à ce composé, surtout dans la première partie de leur vie.

A l'échelle planétaire, **des lésions chroniques chez plus de 70 espèces de mollusques marins ont été constatées**. Elles sont provoquées par **des traces de TBT, de l'ordre de quelques ng/L,** dans les écosystèmes aquatiques (Fent, 1996b). La dose sans effet observable serait de 20 $ng.L^{-1}$ de TBT pour le naissain de l'espèce d'huître la plus sensible (*Crassostrea gigas*)(WHO, 1990).

Ces 20 dernières années, la toxicité des composés organostanniques sur les organismes aquatiques d'eau douce a suscité un intérêt croissant. Des molécules et des structures cellulaires vitales, dont certaines enzymes participant à la détoxication des organismes peuvent être endommagées. L'absence de ces enzymes peut donc avoir de graves conséquences pouvant aller jusqu'à la mort. Des effets chroniques sur le système immunitaire apparaissent pour des concentrations inférieures aux $\mu g.L^{-1}$. L'échelle de toxicité des composés butylés et phénylés pour la plupart des organismes d'eau douce est la suivante : $R_3SnX > R_2SnX = R_4SnX > RSnX > Sn(IV)$

Le Tableau 14 rassemble quelques données sur la toxicité aiguë (E.C. et L.C.) des composés organostanniques sur des organismes d'eau douce.

Tableau 14 : Toxicité aiguë des composés organostanniques sur des organismes d'eau douce

ESPECES	Composés	Concentrations mg(Sn).L^{-1}	Effets	Références
ALGUES				
Ankistrodesmus falcatus	$MMTCl_3$	20	EC50 (c)	Wong *et al.* (1982)
	$DMTCl_2$	17		
	$MBTCl_3$	17		
	$DBTCl_2$	3.5		
	TBTCl	0.01		
	TPhTCl	0.0007		
	TPrTCl	0.0067		
	TEtTCl	0.057		
	TMTCl	0.41		
Scenedesmus obliques	$DBTCl_2$	0.0033	EC5096 heures	Huang *et al.* (1993)
Algues du lac Ontario	$DBTCl_2$	2.65	EC50 4 heures	Wong *et al.* (1982)
	TBTCl	0.001		
Scenedesmus quadricauda	TMTOH	0.14	LD100-30jours	Wong *et al.* (1982)
	TMTAc	0.07	LD100-30jours	
	TMTCl	1.88	EC50 (fv)-4heures	
AMPHIPHODE	TBTOH	0.0015	LC50-96 heures	Brooke *et al.* (1986)
BACTERIES	$DBTCl_2$	19	EC50-30 min	Liu et Tompson (1986)
	TBTCl	1.4		
Microtox	$MMTCl_3$	8.9	EC50	Dooley et Kenis (1987)
	$DMTCl_2$	2.1		
	$MBTCl_3$	8.8		
	$DBTCl_2$	0.5		
LEVURES	$MMTCl_3$	0.4-12.4	EC50(c)-48h	Cooney *et al.* (1989)
	$DMTCl_2$	2.4-8.8		
	$MBTCl_3$	3.4-11.5		
	$DBTCl_2$	1.88-11.2		
DIATOMEES	MMT	0.07	EC50	Maguire (1991)
	DMT	0.06	EC50	
GRENOUILLES EUROPEENNES	TBTOH	0.006	LC40 -5jours	Laughlin et Linden (1982)
PUCES D'EAU *Daphnia Magna*	$MMTCl_3$	79	EC50 (c)	Vighi et Calamari (1985)
	$DMTCl_2$	70	EC50 (c)	
	$MBTCl_3$	33	EC50 (c)	
	$DBTCl_2$	0.45	EC50 (c)	
	$DOcTCl_2$	0.0017	EC50 (c)	Steinhauser *et al.* (1985)
	TMTCl	0.72	LC100-28heures	Filenko et Isakova (1980)
	TMTCl	0.04	LC100-17jours	
POISSONS				
Truite arc en ciel	TBTO	0.0072	LC50	Moore *et al.* (1992)
	TBTCl	0.002	LC100-10 à 12jours	Sienen *et al.* (1981)
(alevin)	TPhTOH	0.005	LC50-96heures	Tooby *et al.* (1975)
Carpe	TEtTCl	0.57	LC100-7 à 8jours	Putintsev et Gameza (1981)
	TMTCl	0.36	LC50-45jours	
MOUSTIQUES (Larves)	$MBTCl_3$	3.4	EC50 (c)	Maguire (1991)
	$DBTCl_2$	0.19	LC50-24 heures	Gras et Rioux (1965)
	$DOcTCl_2$	0.85	LC50-24 heures	
Zooplancton	$MBTCl_3$	3.4	EC50 (c)	Maguire (1991)

EC50 : concentrations qui inhibent 50% des fonctions vitales (fv) ou de la croissance (c), LCx, concentration qui tue x% des organismes tests au bout de y heures ou jours.

Ces valeurs mettent en avant la différence de toxicité à la fois pour un même composé sur différents organismes et de différents composés pour un même organisme. Ainsi les concentrations de $DMTCl_2$ inhibant 50% des fonctions chez les bactéries et les puces d'eau varient d'un facteur 33. De même, une concentration en TBT 10 à 2000 fois plus faible que celle en DBT suffit pour provoquer les mêmes effets sur les bactéries et les algues.

La toxicité aiguë pour ces dernières espèces est atteinte pour quelques mg/L d'étain dans le milieu aquatique. Wong *et al.* ont montré une relation directe entre la toxicité des composés organostanniques sur les algues et les coefficients de partition octanol-eau (Wong *et al.*, 1982). Concernant les levures, l'effet des composés organostanniques varient également d'une espèce à une autre. Toutefois, le TBT est le composé le plus toxique et les MMT et DMT les moins toxiques. Les TPhT, DBT, MBT, TMT, TEtT et le DEtT ont une toxicité intermédiaire.

Les concentrations en TBT pouvant perturber les écosystèmes aquatiques sont 67 et 2600 fois plus importantes que celles mesurées dans l'environnement (Maguire, 1991). Toutefois, un risque potentiel susceptible de causer des effets nuisibles existe pour l'écosystème aquatique notamment à cause des phénomènes de bioaccumulation. De plus, le mode de reproduction des organismes aquatiques, qui place les embryons et les formes primitives sans protection dans le milieu ambiant, les rend particulièrement sensibles aux composés organostanniques présents dans l'eau.

Au vu des récentes études menées, il semble que les dérivés du triphénylétain exercent des effets délétères sur les organismes aquatiques à très faible concentration. Par exemple, on observé l'apparition d'organes mâles chez des femelles de gastéropodes japonais à la concentration d'environ 1 ng/litre (concentration sans effet ou NOEC, non déterminée) (Kortland et Stonkhorst, 1998)et des effets toxiques ont été observés chez les larves d'une sorte de vairon, *Pimephales promelas*, à la concentration de 0,23 µg/litre (concentration la plus faible produisant un effet ou LOEC) (IPCS, 1999a). On estime que le triphénylétain perturbe les fonctions endocriniennes; en effet, l'apparition d'organes sexuels mâles chez les gastéropodes femelles est probablement due à un trouble hormonal.

On a constaté expérimentalement, en procédant à des injections, que le triphénylétain avait une activité du même ordre que celle du tributylétain vis-à-vis du genre *Thais* (Fent, 1996a). Chez les mollusques du genre *Nucella,* il est moins actif que le tributylétain, mais sa bioaccumulation est supérieure. De ces expérimentations, on peut conclure que la NOEC du triphénylétain doit être de quelques ng/litre tout au plus. Dans l'environnement, les résidus de triphénylétain accompagnent ceux de tributylétain, aussi ne peut-on évaluer leur contribution respective au phénomène d'apparition d'organes mâles chez les gastéropodes femelles du genre *Thais*.

Aucune donnée ne tient compte de la toxicité potentielle liée aux sédiments contaminés. Or les bioturbations et la remise en suspension des butylétains contenus dans les sédiments par les orages ou les dragages peuvent réintroduire ces espèces dans le compartiment aqueux (Maguire, 1996).

3.2. Toxicité pour les mammifères

Chez les mammifères, une diminution de la résistance aux infections a été démontrée après une exposition persistante aux composés organostanniques. Les atteintes du système immunitaire ont été clairement diagnostiquées (Cima et Ballarin; 1999). Les quelques données suivantes sur la toxicité des composés organostanniques pour les mammifères publiées en Suisse et au Canada illustrent ce phénomène (Fent, 1996a; Moore, 1992).

Le **TBT** est encore de nos jours le composé le plus étudié et reconnu comme moyennement à fortement toxique pour les mammifères de laboratoire. Les DL_{50} sont respectivement de 94 à 234 et 44 à 230 (en $mg.kg^{-1}$ de poids corporel) pour le rat et la souris. Parmi les effets toxiques du TBT on peut citer des anomalies concernant les taux de lipides sanguins, le foie, la rate et un déficit passager dans le développement cérébral. La dose sans effet nocif observable (NOAEL) chez le rat est de 0,025 mg/kg de poids corporel par jour, le critère retenu étant une immunodépression après exposition de longue durée (I.P.C.S., 1999b).

Le **TPhT** et le **TPrT** ont également des effets immunotoxiques pour des concentrations de 10 $mg.L^{-1}$.
Administrés *per os* , les **dérivés du triphénylétain** ne sont pas aisément résorbé et ils sont excrétés principalement dans les matières fécales et dans les urines. Par métabloisation, ils sont transformés en diphénylétain, en monophénylétain et en résidus non lié extractibles. Une fois adsorbés, ils s'accumulent en majeure partie au niveau des reins et du foie et en plus faible partie dans d'autres organes. Appliqués sur l'épiderme, ils peuvent traverser la peau selon un processus qui est fonction du temps et de la dose (I.PC.S., 1999a).
Parmi les effets sur la reproduction et le développement, on peut citer la réduction du nombre des nidations et du nombre de fœtus vivants (à la dose journalière de 1.0 mg/kg poids corporel d'acétate de triphénylétain administré par gavage à des lapins), la diminution de la taille des portées et du poids des lapereaux ou de la rate chez des ratons juste sevrés (dans une étude sur deux générations des rats recevant une alimentation contenant l'équivalent de 1.5 mg d'hydroxyde de triphénylétain par kg de poids corporel et par jour); ainsi que des avortements et une diminution du poids des fœtus (dans une étude sur des lapins recevant quotidiennement par gavage une dose de 0,9 mg de TPTH par kg de poids corporel).
La valeur la plus faible de la NOAEL (dose sans effet nocif observable) qui ait été obtenue dans une

étude toxicologique est de 0.1 mg d'hydroxyde de triphénylétain par kg poids corporel par jour pour la toxicité maternelle, les critères de toxicité retenus étant la réduction de la consommation de nourriture et du gain de poids à la dose quotidienne de 0,3 mg par kg de poids corporel. Lors d'une étude de 52 semaines sur des chiens, une NOAEL égale à 0.21 mg de TPTH par kg de poids corporel par jour a été obtenue, le critère retenu étant la réduction du poids relatif du foie chez les femelles soumises à des doses élevées. Les dérivés du triphénylétain peuvent affecter le système immunitaire. Une diminution de la concentration des immunoglobulines a été observée (même à la dose la plus faible, soit 0.3 mg de TPTH par kg p.c. par jour sur des rats). Les femelles sont généralement plus sensibles que les mâles.

Le **TEtT** et le **TMT** sont quant à eux neurotoxiques, causant des œdèmes cérébraux et des dommages graves et permanents du système nerveux central caractérisés par des nécroses des neurones. Ces effets sont observés lorsque le niveau de concentration quotidien dans le régime alimentaire est de 15 mg/kg.

Les **TPrT** et le **TBT** ont un effet neurologique moindre que le **TEtT** et le **TMT**. Ceci est essentiellement lié au fait que leur solubilité dans les milieux aqueux est plus faible ne permettant pas une absorption significative sur les membranes du cerveau (Cannizaro *et al*., 1998).

Le **DBT** et le **DOcT** sont comme le **TBT** des agents potentiellement immunotoxiques. De graves lésions sont constatées après une exposition à 20 mg/kg de **DBT** ou de **DOcT**.

3.3. Humains

Les restrictions d'utilisations du TBT ont tout d'abord été prises afin de préserver les écosystèmes aquatiques plutôt que la santé publique. Cependant, les incidents recensés montre que ces composés représentent un grand risque notamment lors des expositions professionnelles (de Mora et Pelletier, 1997).

Le **TBT** peut provoquer des dommages sur le système immunitaire humain. De plus, ce composé fait partie des substances chimiques suspectées d'être un perturbateur endocrinien qui pourrait jouer un rôle dans toute une série de problèmes de santé humaine et animale. En effet, dans son avis du 4 mars 1999, le CSTEE de la Commission a fait état de lien de causalité entre l'exposition au **TBT**, et des troubles de la reproduction et du développement chez les animaux. "*La perturbation endocrinienne est un mécanisme qui influe sur le fonctionnement du système endocrinien, c'est-à-dire qui a des effets sur le développement, la croissance, la reproduction et le comportement des êtres humains et des animaux."* (COM(1999) 706 final). Bien que l'agent causal n'ait pas été confirmé, il semble qu'il existe des associations entre les substances chimiques perturbant le système endocrinien, et notamment le **TBT**, et les problèmes de santé humaine tel que les cancers des testicules, du sein et de la prostate, la

baisse du nombre de spermatozoïdes, les malformations des organes reproducteurs, les dérèglements thyroïdiens ainsi que les troubles intellectuels et neurologiques.

Le **TEtT** et le **TMT** sont certainement, avec le **TBT**, les composés les plus neurotoxiques pour l'homme. Le **TPhT** est beaucoup moins nocif que les composés alkylés (Wu, 1990).
Les composés triorganostanniques sont généralement les plus toxiques de part leur aptitude à se lier à certaines protéines (Ebdon *et al.*, 1998).

3.3.1. Milieu du travail

Désormais les dérivés organiques de l'étain, classés comme fongicides dans la famille des pesticides, apparaissent comme toxiques dans le milieu du travail. Les données les plus importantes figurent dans "Pathologie toxique en milieu de travail" - Testud, (1993) :
"La pénétration des composés organostanniques est possible par toutes les voies". La distribution tissulaire concerne préférentiellement le foie, le rein et le cerveau, sièges de stockage. *"La voie d'élimination est variable selon les dérivés, urinaire ou fécale. La demi-vie d'élimination est de l'ordre de plusieurs semaines. Le TBT et le TPhT sont fortement irritants pour la peau et les muqueuses."*
"Les organostanniques trisubstitués (en particulier triméthylés et triéthylés) et disubstitués sont les plus toxiques, à l'inverse des dérivés tétra- et monosubstitués, moins toxiques."
Les composés trisubstitués sont neurotoxiques : ils provoquent une démyélinisation et un œdème cérébral, localisés sélectivement au niveau de la substance blanche, parfois associés à une nécrose de l'hippocampe."

Dans le cas d'exposition chronique, on peut observer "des dermites de contact eczématiformes, très prurigineuses" ainsi que "des urticaires". La manipulation régulière de composés organostanniques "peut se traduire par une encéphalopathie a minima (type psychosyndome organique) avec asthénie, anorexie, céphalées, troubles du sommeil et de la mémoire, baisse de la libido… **Les effets à long terme (cancérogénèse et tératogenèse) dans l'espèce humaine sont inconnus**".

3.3.2. Cas d'intoxication

Quelques cas d'intoxication par les composés organostanniques ont été recensés.

❖ *Intoxication au Stalinon®*

En 1954, une intoxication collective est survenue avec le Stalinon®, spécialité anti-staphylococcique orale à base de diiodoéthyllétain. 210 personnes ont été contaminées dont 102 sont décédées. Le tableau clinique comprenait des céphalées intenses, des troubles digestifs et une encéphalopathie associant troubles visuels, troubles de la conscience (confusion, coma) et troubles neurologiques (convulsions, paralysies). L'agent responsable était le monoiodotriéthylétain qui représentait jusqu'à 10% de la formulation dans certains lots.

❖ *Intoxication par des graisses contaminées*

En Chine, au cours du Jour de l'An 2000, plus de 1000 personnes ont été empoisonnées par des graisses industrielles utilisées comme huile de cuisson. Parmi ces personnes, cent ont été hospitalisées et trois sont décédées (Jiang et Zhou, 2000). Cette intoxication a été attribuée à la contamination de ces graisses par des composés organostanniques. Dans l'usine, les containers en plastiques contenant les graisses industrielles ont du préalablement être utilisés comme récipient de produits chimiques, dont des composés organostanniques qui se seraient alors adsorbés sur les parois. Etant donné la solubilité des composés organostanniques dans l'huile, ils ont facilement diffusé des parois en plastique et se sont dissous dans la graisse. Après analyse, les graisses se sont révélées extrêmement contaminées en MMT (212 à 954 $\mu g(Sn).g^{-1}$), DMT (0.13 à 3640 $\mu g(Sn).g^{-1}$) et TMT (0.057 à 13.8 $\mu g(Sn).g^{-1}$). L'organisme humain n'est pas capable de tolérer de telles concentrations en composés organostanniques, qui ont entrainé des perturbations du métabolisme et parfois même la mort.

❖ *Intoxication par le triphénylétain*

Plusieurs cas d'intoxication par le triphénylétain ont été recensés. Les exemples suivants concernent des patients ayant été en contact accidentel (ingestion ou exposition cutanée) ou volontaire (suicides) (Lin, 1998).

- Exemple de suicide

Dans ce cas la quantité ingérée est très importante : 1/3 d'un sachet de 100g contenant 45% d'acétate de triphénylétain (soit 15 g). Après un lavage gastrique, l'état de la patiente est stable et elle quitte l'hôpital 2 jours après ingestion. Elle tombe dans le coma du 3ième jusqu'au 9ième jour. Son état s'améliore après le 12ième jour cependant on observe un affaiblissement de la capacité à calculer, une désorientation face au temps, des réactions lentes et un affaiblissement général. **Ces symptômes sont persistants et diminuent progressivement durant une année**, au bout de laquelle la patiente apparaît guérie, sans séquelle.

- Exemple d'accidents

Dans le cas d'ingestions accidentelles, les symptômes décelés sont les suivants : ataxie, troubles de la vision, confusion, perte de conscience.

En Italie, un cas d'intoxication par absorption cutanée de triphénylétain a été recensé. Une éruption d'urticaire, des signes de lésions hépatiques et un électroencéphalogramme anormal sont les symptômes qui se sont manifestés. Des étourdissements et des vertiges ont aussi été observés. Un pic de concentration en étain est apparu dans les urines seulement six jours après l'empoisonnement ce qui montre que la vitesse d'élimination du TPhT est lente suggérant ainsi **un fort pouvoir accumulateur du corps humain** (Colosio, 1991). Ces travaux montrent que l'acétate de triphénylétain

a surtout des conséquences sur l'homme aux niveaux neurologiques et hépatiques.

On ne dispose d'aucun renseignement sur la toxicité des composés organostanniques chez l'homme à la suite d'une exposition de longue durée. Une valeur de consommation journalière acceptable (CJA) n'a jamais été universellement établie puisque les données disponibles ne se prêtent pas à l'établissement de relations dose-réponse bien caractérisées (IPCS, 1999b). Cependant, bien que l'on ne connaisse pas la valeur à partir de laquelle les premiers effets se manifestent, certains pays semblent se préoccuper de ces composés en limitant leur consommation et leur rejet (cf. §4).

3.4. Comparaison de toxicité avec d'autres polluants

Très peu d'études comparatives de toxicité entre les composés organostanniques et d'autres polluants ont été faites. Itow, aux Etats-Unis, a comparé les effets du chrome, du cuivre, du mercure, du plomb, du zinc et des composés organostanniques (TBT et TPhT) sur le développement de crabes (Itow *et al.*, 1998). Après avoir mis les crabes en présence de ces polluants, différents phénomènes ont été étudiés :

- le développement de l'embryon (dénombrement de doubles embryons, d'embryons avec des yeux malformés et d'embryons sans postérieur),
- la régénération des pattes (après amputation d'une patte, étude de la longueur et de la morphologie de l'appendice régénéré après la mue).

Le Tableau 15 présente les échelles de toxicité obtenues pour les différents phénomènes étudiés.

Tableau 15 : Echelle de toxicité de différents polluants sur les crabes

Impact sur	Echelle de toxicité
développement de l'embryon	Hg ≥ **organostanniques** > Cr = Cd > Cu > Pb > Zn
survie, mue, régénération des pattes	**organostanniques** >Hg > Cd >Cr > Zn > Pb >>> Cu
Toxicité chronique	Hg ≥ **organostanniques** > Zn > Cd > Cu

Les embryons soumis à une exposition chronique de TBT ou de mercure à des concentrations de 1 $mg.L^{-1}$ meurent en totalité. La totalité des larves meurent pour des concentrations supérieures à 1 $mg.L^{-1}$ TBT et 100 $mg.L^{-1}$ pour le mercure ($(C_2H_3O_2)_2Hg$).

Ces travaux montrent que le TBT et le TPhT se trouvent parmi les plus toxiques en comparaison avec des métaux lourds considérés eux-mêmes comme très toxiques.

4. LEGISLATION

Après les importants dommages causés à l'ostréiculture par le TBT, certains pays ont limité l'emploi et la mise sur le marché de peintures antisalissures. La France a été le premier pays à promulguer un arrêté en 1982 (transformé en décret en 1985 modifié en 1987 et 1992). Il faut signaler que la directive 1999/51/CE récemment adoptée (Journal officiel des Communautés européennes L.142 du 5 juin 1999) prévoit la révision des dispositions relatives aux composés organostanniques et notamment au **tributylétain.** Suite à la décision de l'Organisation maritime internationale (OMI), la mise sur le marché et l'emploi de composés de l'étain devraient être totalement interdits dans les peintures antisalissures pour bateaux d'ici au 1er janvier 2003.

Au niveau européen, d'autres restrictions sont envisagées compte tenu d'une relation possible entre l'exposition au **TBT** et la perturbation endocrinienne. Ainsi, plusieurs états membres (Danemark, Finlande et Royaume-Uni) ont lancé des programmes de recherche nationaux. D'autres états ont déjà mis en place des mesures spécifiques pour restreindre ou interdire l'utilisation du TBT en raison des effets toxiques signalés (Suède, Belgique, Royaume-Uni, Pays-Bas, Danemark). En 1998, le parlement a demandé à la Commission de prendre des mesures spécifiques visant en particulier à améliorer le cadre législatif, à renforcer les efforts de recherche et à informer la population (COM(1999) 706 final).
Bien qu'un volume considérable de recherches soit encore nécessaire pour connaître avec certitude l'ampleur et la gravité du phénomène de perturbation endocrinienne et pour confirmer les résultats épidémiologiques, il est essentiel que la Commission des Communautés européennes adopte une stratégie tenant compte des préoccupations actuelles, sur la base du principe de précaution (COM (1999) 706 final). La cour de justice, dans son arrêt du 5 mai 1998, affaire C 180/96, point 99 a déclaré que "**lorsque des incertitudes subsistent quant à l'existence ou à la portée de risques pour la santé des personnes, les institutions peuvent prendre des mesures de protection sans avoir à attendre que la réalité et la gravité de ces risques soient pleinement démontrées".**(COM(1999) 706 final). Compte tenu de la gravité potentielle du problème lié au TBT, la stratégie devra comprendre des mesures à court, moyen et long termes.

Actuellement, le TBT n'est plus le seul sujet de préoccupations. Les composés organostanniques ont notamment été inscrits en 1979 dans la liste des contaminants environnementaux au Canada dans la classe III. Ceci signifie que des informations quant à leur présence, persistance et toxicité sont requises afin d'estimer les risques environnementaux mais aussi ceux relatifs à la santé humaine.

4.1. Alimentation

Les autorités japonaises ont adopté une consommation journalière acceptable (CJA) de 1600 ng par kg de poids corporel et par jour mais une valeur maximale de 250 ng par kg de poids corporel et par jour est recommandée.

La réglementation sur l'alimentation au Canada n'autorise pas plus de 1 $\mu g.g^{-1}$ d'octylétain total dans l'alimentation (Forsyth, 1993).

Pour le TBT, en s'appuyant sur la valeur de la dose sans effet immunotoxique observable et en appliquant un coefficient de sécurité de 100, une valeur-guide de 0,3 µg/kg poids corporel par jour pour l'exposition par la voie buccale est donnée. On ne dispose pas de données suffisantes pour établir une valeur-guide dans le cas d'une exposition par inhalation (I.P.C.S., 1999b).

Une dose journalière admissible (DJA) de triphénylétain en cas d'exposition par la voie buccale, est déterminée en appliquant un coefficient d'incertitude de 200 à la dose sans effet observable (NOEL) de 0,1 mg/kg poids corporel par jour pour obtenir une **DJA de 0-0,5 µg/kg** de poids corporel (I.P.C.S., 1999a).

4.2. Législation sur les rejets

❖ *Rejets dans les eaux de surface et souterraines : Législation européenne*

Pour assurer une protection efficace du milieu aquatique de la Communauté, il a été nécessaire d'établir une liste de substances dangereuses, dite liste I, comprenant certaines substances individuelles choisies principalement sur la base de leur toxicité, de leur persistance, de leur bioaccumulation. Ceci a fait l'objet de la directive 76/464/CEE du conseil des Communautés européennes du 4 mai 1976 dans laquelle les composés organostanniques apparaissent. Les Etats membres prennent les mesures appropriées pour éliminer la pollution des eaux par les composés organostanniques. Pour cela tout rejet effectué dans les eaux de surfaces et souterraines et susceptible de contenir des composés organostanniques est soumis à une autorisation préalable délivrée par l'autorité compétente de l'Etat membre concerné.

Récemment, le parlement européen et le conseil de la communauté européenne ont arrêté la liste des substances prioritaires dans le domaine de l'eau (Journal officiel des communautés européennes du 27/6/2000 (2000/C 177 E/11)). Cette liste de substances prioritaires remplace la liste de substances dangereuses de la directive 76/464/CEE. Parmi les 32 substances prioritaires, on trouve les **composés du tributylétain** ainsi que les **cations du tributylétain**.

❖ *Rejets dans les eaux souterraines*

Au sein de la communauté européenne, les Etats membres appliquent un régime d'émission zéro aux rejets dans les eaux souterraines des substances relevant de la liste des substances prioritaires (JO des CE du 27/6/2000).

Il existe en France une législation relative aux prélèvements et à la consommation d'eau ainsi qu'aux émissions de toute nature des installations classées pour la protection de l'environnement soumises à autorisation (arrêté du 2 février 1998), dont font partie les industries faisant la préparation, le conditionnement de vin dont la capacité de production est supérieure à 20 000 hl/an (Arrêté du 3 mai 2000), les industries papetières (Arrêté du 3 avril 2000), les stations d'épuration d'eaux résiduaires urbaines. Les rejets directs ou indirects d'étain et de ses composés, en particulier les composés organostanniques sont interdits dans les eaux souterraines.

❖ *Rejets dans les eaux de surface*

Un arrêté belge relatif à la protection des eaux de surface contre la pollution causée par certaines substances dangereuses a été accepté par le Gouvernement wallon le 29 juin 2000. Cet arrêté a pour but de protéger le milieu aquatique contre le déversement de certaines substances dangereuses. Il s'applique à l'ensemble des eaux de surfaces c'est-à-dire les eaux de voies navigables, les eaux des cours d'eau non navigables y compris leurs parcours souterrains, les ruisseaux et rivières, même à débit intermittent en amont du point où ils sont classés comme cours d'eau non navigables, les eaux de lacs, des étangs et autres eaux courantes et stagnantes.

L'**oxyde de tributylétain** et le **chlorure de triphénylétain** sont repris en tant que substances prioritaires candidates à la liste I de la directive 76/464/CE du conseil des Communautés européennes du 4 mai 1976.

Dans cet arrêté, on entend par substances dangereuses, des substances présentes dans l'eau susceptibles soit de porter atteinte à la santé humaine sur la base de leur toxicité, de leur persistance ou de leur bioaccumulation, soit d'exercer un effet nuisible sur le milieu aquatique, lequel peut être limité à une certaine zone et dépendre des caractéristiques des eaux de réception et de leur localisation. Le **dichlorure de dibuylétain**, l'**oxyde de dibutylétain**, les **sels de dibutylétain** (autre que chlorure et oxyde) et le **tétrabutylétain** sont classés comme substances dangereuses..

Une liste de substances pertinentes en Région wallonne est établie sur la base de campagnes de mesure des eaux de surface. Parmi ces substances on trouve l'**acétate de triphénylétain** et l'**hydroxyde de triphénylétain** avec comme objectif de qualité 0.02 $\mu g.L^{-1}$.

4.3. Législations sur les rejets d'eaux épurées

❖ *Législation française*

Les eaux résiduaires urbaines rejetées en milieu naturel doivent respecter les valeurs limites suivantes, selon le flux journalier maximal utilisé (arrêté du 2 février 1998) :

- Etain et ses composés : 2 mg(Sn).L^{-1} si le rejet dépasse 20 g.$jour^{-1}$.
- Substances toxiques, bioaccumulables ou nocives pour l'environnement :
  - 0,05 mg/L si le rejet dépasse 0,5 g/jour pour le **dichlorure de dibutylétain**, **l'oxyde de tributylétain** ou le **triphénylétain acétate, chlorure ou hydroxyde**. Ces composés sont classés comme très toxiques pour l'environnement aquatique.
  - 1,5 mg/L si le rejet dépasse 1 g/jour pour **l'oxyde de dibutylétain**, les **sels de di- et tétrabutylétain**. Ces composés sont classés comme substances toxiques ou néfastes à long terme pour l'environnement aquatique.

❖ *Législation suisse*

L'ordonnance suisse de 1975 (révisée en 1994) sur le déversement des eaux résiduaires dans les cours d'eaux donne comme objectifs :TBT+TPhT $\leq$ 2 ng.L^{-1}. Cette valeur se réfère aux concentrations en ions libres et tient compte de l'écotoxicité. Elle correspond à une concentration de l'ordre de : 0,68 ng(Sn).L^{-1}< TBT+TPhT< 0,82 ng(Sn).L^{-1}.

4.4. Autre Législation

❖ *Législation canadienne*

Des recommandations ont été données pour diverses applications d'effluents aqueux de stations d'épuration :

- eau douce : 3,3 ng(Sn).L^{-1} pour le TBT et 6,8 ng(Sn).L^{-1} pour le TPhT (valeurs provisoires)
- eau marine : 0,41 ng(Sn).L^{-1} pour le TBT
- abreuvement des animaux d'élevages : 102.4 µg(Sn).L^{-1} pour le TBT, 271.1 µg(Sn).L^{-1} pour le TPhT, 80.6 µg(Sn).L^{-1} pour le TcHexT.

❖ *Norme Allemande*

L'Allemagne a mis en place une norme dans le but d'identifier et de quantifier les composés organostanniques mentionnés ci-dessous (DIN-38407-F16 1994) :

- MBT, DBT, TBT et TeBT,
- MOcT et DOcT,
- MPhT, DPhT et TPhT,
- McHexT, DcHexT et TcHexT.

Ces composés sont analysés dans les eaux potables et de surfaces à des concentrations comprises entre 5 et 1000 $ng.L^{-1}$ et dans les eaux d'égouts à des concentrations comprises entre 0.1 et 100 $\mu g.L^{-1}$. La procédure analytique utilisée est la suivante : extraction des composés organostanniques avec la tropolone dans l'hexane, dérivation par synthèse magnésienne et analyse par GC-MS ou FPD ou AAS.

Actuellement, quelques normes sont parues pour limiter le déversement des composés organostanniques dans l'environnement. Si la situation est claire concernant les eaux souterraines, il n'en est pas de même pour les eaux superficielles. Les valeurs et les composés pris en compte sont différents selon les pays.

Il n'existe aucune norme concernant les teneurs en composés organostanniques dans les eaux destinées à la consommation humaine ou à la production d'eau potable. Un projet de norme internationale (ISO/TC 147 "Qualité de l'eau") est actuellement en cours d'élaboration. Il vise à posséder une méthode analytique capable d'identifier et de quantifier les composés organostanniques jusqu'à des seuils de concentrations de l'ordre de 5 $ng(Sn).L^{-1}$. Une fois cette norme mise en place, on peut penser que de nouvelles mesures dans les champs de la réglementation et de la surveillance du milieu seront adoptées. Des normes concernant les teneurs en composés organostanniques dans les boues de stations d'épuration épandues sur les sols agricoles pourraient également voir le jour.

5. CONCLUSION

Les diverses utilisations des composés organostanniques notamment en agriculture, dans les PVC et dans les produits domestiques entraînent la contamination du milieu naturel (eau, faune, sédiments) mais également des hommes. Dans ce cas, et mis à part les contacts directs, la contamination humaine se fait via la consommation d'aliments ou d'eaux eux-mêmes contaminés.

Les composés organostanniques sont également présents dans les stations d'épuration, qui contribuent non seulement à entretenir la pollution des milieux dulcicoles, mais aussi à contaminer la faune et à augmenter le risque d'exposition humaine.

De part leur grande toxicité, le suivi des composés organostanniques dans le cycle de l'eau apparaît nécessaire. Pour ce faire, l'analyse de spéciation doit être réalisable jusqu'à des seuils de concentration voisins du $ng(Sn).L^{-1}$ selon la norme ISO en projet.

PARTIE II- METHODES ANALYTIQUES

1. METHODES ANALYTIQUES POUR LA SPECIATION DES COMPOSES ORGANOSTANNIQUES

Les différences de toxicité des composés organostanniques nécessitent la réalisation d'analyse de spéciation. La **spéciation d'un élément** est définie selon l'IUPAC (International Union for Pure and Applied Chemistry) comme "*la distribution d'espèces chimiques d'un élément dans un système donné*". Une **espèce chimique** est considérée comme "*une forme spécifique d'un élément chimique définie selon sa structure moléculaire, complexe, électronique ou nucléaire*" (Templeton *et al.,* 2000).
Dans le cas des composés organostanniques, l'analyse de spéciation doit permettre de mesurer la quantité de dérivés organostanniques alkylés et arylés qu'ils soient mono-, di-, tri- ou tétrasubstitués.

De nombreuses méthodes analytiques ont été développées pour la spéciation des composés organostanniques dans différents milieux. Les techniques les plus anciennes sont la colorimétrie basée sur la détermination photométrique après complexation avec des colorants tels que la dithizone (Chapman *et al.*, 1958) ou le diphénylcarbazone (Skeel et Bricker, 1961), les méthodes fluorimétriques et polarographiques (ASV) (Attar, 1996). Toutefois, toutes ces techniques ne sont pas suffisamment sensibles pour permettre l'analyse des composés organostanniques présents à quelques $ng.L^{-1}$ dans les eaux naturelles. Le développement de méthodes analytiques plus sensibles s'est donc avéré nécessaire. De nos jours, les méthodes couplant une technique de séparation des composés à une méthode de détection sélective sont plus couramment utilisées. La *séparation* peut être effectuée par Chromatographie en phase Gazeuse (GC) nécessitant la formation de dérivés volatils (par alkylation ou hydruration), par Chromatographie Liquide Haute Performance (HPLC) ou par Chromatographie par Fluide Supercritique (SFC). Les *détecteurs* utilisés sont : les spectromètres d'absorption atomique (AAS), d'émission atomique (AES) et de fluorescence atomique (AFS); le photomètre de flamme (FPD), ainsi que le spectromètre de masse (MS) pouvant ou non être associé à un plasma par couplage inductif (ICP) ou un plasma induit par micro-onde (MIP).

Notre laboratoire s'intéresse depuis de nombreuses années la spéciation des composés organostanniques. Deux méthodes ont été plus particulièrement étudiées et utilisées :

- le couplage Génération d'Hydrures - Chromatographie en Phase Gazeuse - Spectrométrie d'Absorption Atomique avec Four en Quartz (HG-GC-QFAAS) (Lavigne, 1989) permettant la détermination qualitative des espèces méthylées et la quantification des espèces butylées dans les eaux, les sédiments et les matériaux biologiques (Desauziers, 1991; Sarradin, 1993; Pannier, 1994).

- le couplage Chromatographie en Phase Gazeuse - Détection par Photométrie de Flamme (GC-FPD), après éthylation par le tétraéthylborate de sodium ($NaBEt_4$) plus récemment mis au point au Laboratoire (Carlier-Pinasseau, 1996). Cette méthode permet la détermination qualitative des espèces méthylées et la quantification des espèces butylées et phénylées dans divers échantillons naturels tels que les eaux (douces et marines), les sédiments et les matériaux biologiques (coquillages et poissons) ou encore aux eaux et aux boues de station d'épuration (Martin-Landa *et al.*, 1989; Gomez-Ariza *et al.*, 1992; Carlier-Pinasseau *et al.*, 1996a, 1996b et 1996 c; Lespes et al., 1997; Montigny *et al.*, 1998). Cette méthode s'est révélée sensible et fiable pour l'analyse des composés butylés et phénylés dans de nombreux compartiments environnementaux et paraît être adaptée au contrôle des rejets industriels ou urbains et de la pollution de l'environnement aquatique.

Lors d'une précédente collaboration avec le CIRSEE (Héninger, 1997), la technique GC-FPD, permettant la quantification du plus grand nombre de formes physico-chimiques de l'étain, a été retenue pour atteindre la spéciation de l'étain dans des eaux résiduaires et des boues de stations d'épuration urbaines. Cependant, des difficultés ont été rencontrées au cours de l'analyse de certains échantillons. Les problèmes majeurs qui se sont présentés provenaient du fait que :

- les limites de détection sont insuffisantes (10 à 20 ng(Sn).L^{-1}) pour atteindre les teneurs en composés organostanniques généralement rencontrées dans les eaux,
- les eaux résiduaires et les boues d'épuration sont des systèmes très complexes difficiles à analyser notamment à cause de problèmes d'interférences.

Dans cette partie, après avoir décrit le principe de la technique analytique GC-FPD, l'amélioration de celle-ci est présentée. Elle repose sur l'utilisation d'un détecteur plus performant de technologie très récente : le détecteur à *Photométrie de Flamme Pulsée (PFPD)* visant à obtenir une technique plus sensible, sélective et fiable pour permettre l'analyse en routine des composés organostanniques. La mise au point du protocole analytique réalisée comprend deux étapes:

- ♦ l'étude et l'optimisation de la conservation de la spéciation des composés organostanniques dans les échantillons aqueux du prélèvement jusqu'au moment de l'analyse,
- ♦ la mise au point de l'analyse des composés organostanniques par GC-PFPD.

2. PRINCIPE DE LA METHODE ANALYTIQUE

2.1. Extraction des composés organostanniques avant analyse

En amont de la technique analytique, une étape de prétraitement est nécessaire pour la mise en solutions des composés organostanniques présents dans les échantillons solides. Les techniques d'extraction sont désormais bien connues pour des matrices complexes telles que les sédiments (Donard, 1986; Desauziers, 1991), les échantillons biologiques (Wade *et al.,* 1988; Pannier, 1996, Carlier-Pinasseau, 1996, Chau *et al*., 1997a, c et d) et les boues de station d'épuration (Fent *et al.*, 1991a; Chau *et al*, 1992a, Héninger *et al.*, 1998, Bancon-Montigny *et al.*, 1999).

Les échantillons analysés dans ce travail seront essentiellement des sédiments et des boues de stations d'épuration. Les protocoles utilisés sont les suivants :

- SEDIMENTS :

0.5 à 2 g de sédiment sont placés dans un tube à centrifuger en polyéthylène en présence de 20 mL d'acide éthanoïque glacial. Le mélange est alors agité, sur table d'agitation elliptique à 420 tours.min^{-1}, durant une nuit à l'obscurité. Après centrifugation pendant 15 minutes à 4000 tours.min^{-1}, 0.5 à 4 mL de surnageant (extrait acide) sont recueillis et analysés.

- BOUES DE STATION D'EPURATION :

2 g de boue humide sont placés dans un tube à centrifuger en polyéthylène en présence de 10 mL d'acide éthanoïque glacial. Le mélange est alors agité durant une nuit à l'obscurité sur table d'agitation elliptique à 420 tours.min^{-1}. Après centrifugation pendant 15 minutes à 4000 tours.min^{-1}, 0.5 à 4 mL de surnageant (extrait acide) sont recueillis et analysés.

2.2. Dérivation et analyse : Principe, appareillage

La technique de spéciation des composés organostanniques par chromatographie en phase gazeuse - détection par photométrie de flamme (GC-FPD) après éthylation par $NaBEt_4$ se décompose en deux étapes : la dérivation, comprenant l'éthylation et l'extraction des composés organostanniques et l'analyse chromatographique.

2.2.1. Dérivation des composés organostanniques par le $NaBEt_4$

L'étape de dérivation permet de rendre les composés organostanniques plus facilement chromatographiables. Au cours de cette étape les composés organostanniques présents dans le mélange à analyser (échantillons aqueux ou extraits acides) réagissent quantitativement avec un réactif qui permet d'obtenir des produits plus volatils.

La réaction d'éthylation consiste à substituer chaque anion X du composés organostannique

R_pSnX_{4-p} (avec R : groupement alkyl ou aryl, X : anion ou groupement anionique et $p \leq 4$), par un groupement éthyl provenant du tétraéthylborate de sodium selon le schéma réactionnel suivant (Rapsomanikis *et al.*, 1986):

$$R_pSn^{(4-p)+} + (4-p)\ NaBEt_4 \rightarrow R_pSnEt_{(4-p)} + (4-p)\ Na^+ + (4-p)\ BEt_3$$

Le réactif éthylant et un solvant organique apolaire, ici l'isooctane, sont directement introduits dans un réacteur contenant un tampon éthanoate de sodium - acide éthanoïque à pH=4.8 et, selon les cas :

- des solutions standards,
- l'échantillon aqueux à analyser, ou 0.5 à 4 mL d'extrait acide lors de l'analyse de matrices solides.

Ainsi les composés organostanniques sont, au cours de l'agitation, simultanément éthylés, par le $NaBEt_4$ et extraits du milieu aqueux dans l'isooctane.

La réaction d'éthylation est réalisée dans un milieu tamponné à un pH voisin de 4.8, ces conditions correspondant à un maximum de rendement de la réaction d'éthylation (Carlier-Pinasseau, 1996). Cette réaction est effectuée dans un réacteur de géométrie adaptée. Ce dernier est constitué d'un flacon de verre de 250 mL muni d'un col rodé permettant la mise en place d'un bouchon de verre, afin de minimiser les pertes pouvant se produire durant les 30 minutes d'agitation. Une fois l'agitation terminée, un col étroit (pièce en verre) est placé sur le col rodé. L'ajout d'eau dans le réacteur permet de faire monter la phase organique dans le col étroit favorisant la séparation des phases et facilitant le prélèvement. Enfin, 1 à 2 µL d'isooctane contenant les composés organostanniques éthylés sont directement injectés dans le chromatographe.

Les conditions opératoires utilisées sont décrites par la Figure 1 :

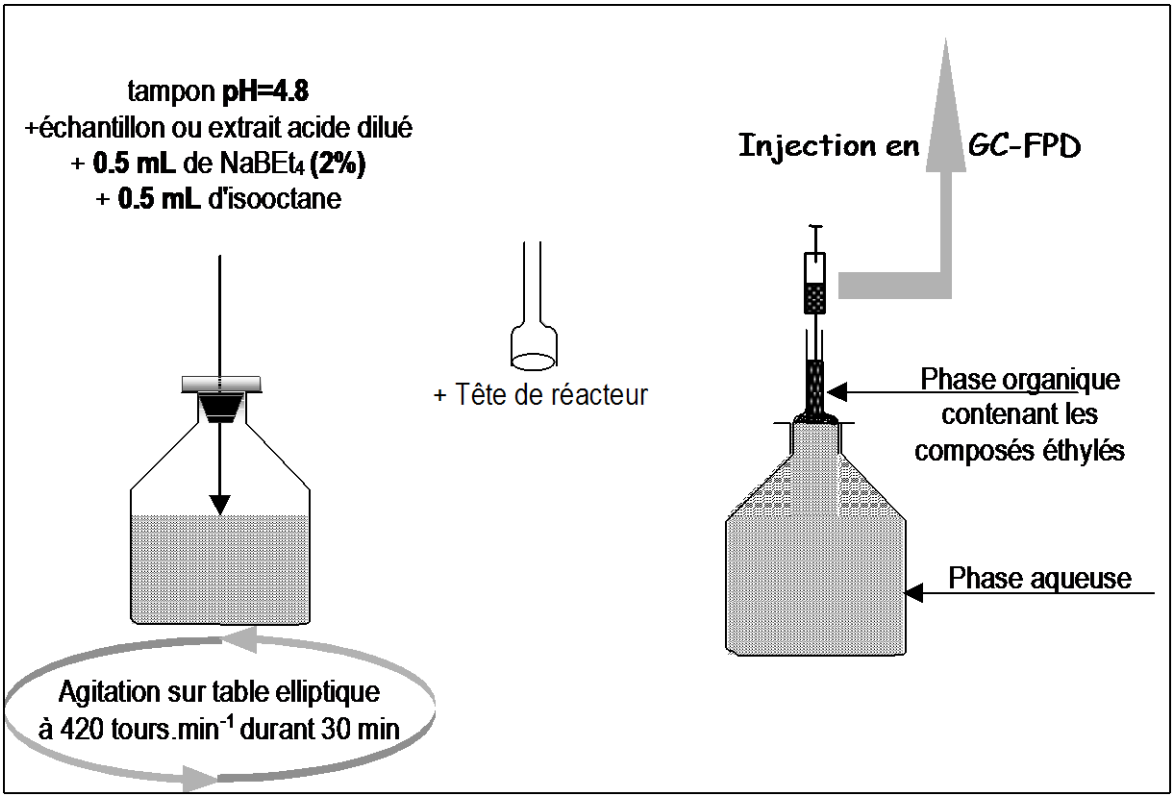


Figure 1 : Description de l'étape d'éthylation-extraction

Les provenances et puretés des réactifs utilisés (solutions standards de composés organostanniques, $NaBEt_4$ …) sont données en Annexe 2 page 200.

2.2.2. L'analyse chromatographique par GC-FPD

Dans cette partie sont décrits le principe du couplage GC-FPD classique et les conditions opératoires précédemment optimisées par C. Carlier-Pinasseau (1996).

❖ *L'injection*

Le système d'injection permet l'évaporation et le transfert des échantillons dans la colonne chromatographique. Grâce à un système de chauffage, la volatilisation de l'échantillon est instantanée. Ce dernier est ensuite amené en tête de colonne par un gaz vecteur inerte, l'azote.

Parmi les injecteurs classiques, l'injecteur muni d'un diviseur d'entrée (système "split/splitless") est le plus utilisé. Un système de vannes permet de diviser le gaz vecteur en deux flux : une partie pénètre dans la colonne et l'autre s'échappe par la fuite dans l'atmosphère. Lors de l'injection d'un échantillon, une petite partie seulement pénètre dans la colonne l'autre partie est éliminée ce qui permet une analyse sans surcharge de la phase stationnaire. Le système d'injection est utilisé en mode "splitless". Le choix de la température du détecteur dépend essentiellement des points d'ébullition des solutés. Une température trop faible entraîne des phénomènes de condensation et donc une perte de sensibilité significative de la méthode surtout pour les dérivés phénylés qui ont des points d'ébullition élevés.

Les conditions opératoires optimisées par Carlier-Pinasseau sont les suivantes (Carlier-Pinasseau, 1996) :

- Temps de séjour : 45 à 60 secondes,
- Température de l'injecteur : 290°C,
- Volume d'échantillon injecté : 1 à 5 µL.

❖ *La séparation*

Elle s'effectue dans une colonne capillaire de longueur 30 m et de diamètre intérieur 0.25 mm; la phase stationnaire apolaire est en polydiméthylsiloxane, d'épaisseur 0.25 µm (OV-1 OHIO VALLEY). Les solutés sont entraînés par le gaz vecteur (azote) dans la colonne à un débit de 0.7 $mL.min^{-1}$.

Etant données les volatilités très différentes des composés organostanniques, il est difficile de trouver une température de colonne optimale dans le cadre de la technique classique dite "isotherme". Dans le meilleur des cas, les produits légers sont élués de la colonne très tôt, mal séparés, tandis que les plus lourds sont élués au bout d'un temps très long sous la forme de pics très larges, conduisant à des difficultés d'analyse. La programmation de température consistant à augmenter progressivement la température de la colonne est couramment utilisée (Gomez-Ariza, 1992).

La méthode mise au point par C. Carlier-Pinasseau pour l'analyse des trois composés butylés et des trois composés phénylés utilise la programmation de température suivante (Carlier-Pinasseau, 1996) :

$$\underset{(1\ min)}{70°C} \xrightarrow{30°C/min} 190°C \xrightarrow{15°C/min} \underset{(7\ min)}{270°C.}$$

Cette programmation permet la volatilisation et la séparation des différents composés éthylés des butyl- et phénylétains selon leurs points d'ébullition et leurs affinités avec la phase stationnaire en 16.33 minutes

❖ *La détection*

Le photomètre de flamme, initialement employé pour la détection des composés de l'azote, du phosphore et du soufre, est désormais couramment utilisé pour l'analyse des composés organostanniques. Une flamme air-hydrogène permet la formation d'espèces moléculaires excitées. On étudie donc l'émission de ces recombinaisons moléculaires. La mesure de l'intensité du rayonnement émis s'effectue via un filtre centré sur le maximum du spectre d'émission de l'espèce moléculaire.

Les paramètres de fonctionnement du détecteur optimisés par Carlier-Pinasseau sont les suivants :

- Température du détecteur : 290°C,
- Fitre interférentiel : 611±20 nm,
- Débits de gaz ($mL.min^{-1}$) : air : 240, hydrogène : 185 et azote (make-up) : 30.

3. CONSERVATION DE LA SPECIATION DES COMPOSES ORGANOSTANNIQUES DANS LES ECHANTILLONS AQUEUX

Afin de respecter la spéciation initiale dans le milieu, des précautions doivent être prises durant l'échantillonnage et le stockage des échantillons aqueux pour minimiser les dégradations et les pertes des composés organostanniques.

De nombreux travaux, souvent liés à l'établissement de matériaux de référence, sur la conservation dans les matrices solides ont été réalisés. Les études effectuées sur les matrices aqueuses concernent généralement la conservation des solutions étalons. Peu de données sont disponibles sur la préservation de la spéciation des composés organostanniques dans les échantillons aqueux environnementaux. De plus, elles concernent surtout les butylétains (Quevauviller *et al.,* 1991). Pour les phénylétains à notre connaissance, aucun travail n'a encore été publié.

Une étude de conservation sur un ensemble des composés organostanniques représentatif de la pollution dulcicole a donc été effectuée en utilisant la méthodologie des plans d'expériences.

3.1. Echantillons étudiés

Des eaux de ressources superficielles ont été prélevées respectivement dans :

- la Seine (région Parisienne) en deux points distincts. Les échantillonnages ont été effectués en février 1998 (eau utilisée pour le plan d'expériences) et en avril 1998 (eau utilisée pour la validation).
- le Gave-de-Pau (Pyrénées Atlantiques) en avril 1998.

3.2. Echantillonnage

L'échantillonnage et les prétraitements des eaux avant stockage n'ont pas été étudiés. En effet, ces étapes avaient précédemment été optimisées (Desauziers, 1991; Montigny *et al.,* 1998). Le protocole suivant a donc été utilisé : les eaux à analyser sont prélevées dans des flacons en polyéthylène haute densité opaques (ou à l'abri de la lumière). Ces flacons sont préalablement décontaminés durant une nuit avec une solution d'acide nitrique à 10% et rincés trois fois avec de l'eau suprapure (18 MΩ, système millipore). Dès leur arrivée au laboratoire, les eaux sont filtrées à 0.45 µm. Dans ces conditions, les risques de contaminations ou de pertes des composés organostanniques par adsorption sont minimisés (Carter, *et al.,* 1989; Creed *et al.,* 1995; Quevauviller *et al.,* 1991).

3.3. Optimisation de la conservation au moyen des plans d'expériences

Le nombre de paramètres à prendre en compte pour optimiser la préservation de la spéciation des composés organostanniques dans les eaux naturelles est important. De plus, l'étude doit se dérouler sur une période assez longue. Aussi, la méthodologie des plans d'expériences a été retenue comme outil d'organisation des expériences.

3.3.1. Définitions

Certains termes sont utilisés dans la méthodologie des plans d'expérience, dont voici les définitions (Goupy, 1999) :

- **Facteur et domaine de variation**:

  Les variables (ou paramètres expérimentaux) que l'on désire étudier sont appelées "*facteurs"*. Dans le plan à deux niveaux, un facteur varie entre deux bornes :

  - la borne inférieure, appelée "*niveau* bas" et noté -1,
  - la borne supérieure appelée "*niveau* haut" et noté +1.

  L'ensemble de toutes les valeurs que peuvent prendre tous les facteurs entre les niveaux bas et les niveaux hauts s'appelle le *"domaine de variation"*.

- **Réponse** :

  Les grandeurs considérées comme représentatives du processus à optimiser et qui sont mesurées à chaque expérience sont appelées *"réponses"*.

- **Plan d'expériences et matrice d'expériences** :

  Chaque point du domaine d'étude définit des conditions opératoires possibles, correspondant à une expérience que l'on peut réaliser. La représentation d'un plan d'expériences se fait sous forme d'un tableau ou *"matrice d'expériences".* Cette matrice comprend les essais (expériences) à réaliser, présentés de façon codée selon les niveaux définissant le domaine de variation. La représentation graphique de la réponse en fonction des n facteurs influents donne une "surface de réponse" dans un hyperespace à (n+1) dimensions.

- **Surface de réponse** :

  En l'absence de toute information sur la fonction reliant la réponse aux facteurs, on se donne, a priori une loi d'évolution. C'est le modèle mathématique, du type : réponse=f(facteurs influents).

  On attribue un axe à la réponse, qui est orthogonal à l'espace expérimental. A chaque point du domaine d'étude correspond une valeur de la réponse. A l'ensemble de tous les points du domaine

d'étude correspond un ensemble de valeur de la réponse qui définit une surface appelée la *"surface de réponse"*.

3.3.2. Méthodologie

Dans ce travail, les plans d'expériences ont été utilisés selon la méthode décrite par Sado et Goupy (Goupy, 1988; Sado et Sado, 1991). Le nombre et la nature des expériences sont définis de telle façon que leur organisation permet d'obtenir le maximum de renseignements tout en minimisant le plus possible le nombre d'expériences à effectuer.

Cette méthode offre de nombreux avantages parmi lesquels :

- un nombre d'essais à réaliser parfaitement contrôlé,
- un nombre de facteurs étudiés pouvant être très grand,
- la détection d'interactions entre facteurs,
- la définition précise de l'optimum d'une réponse.

La mise en œuvre d'un plan d'expériences obéit à une démarche précise et nécessite la définition au préalable :

- de l'objectif de l'étude,
- des facteurs qui pourraient être influents sur la réponse,
- des niveaux des facteurs permettant la détermination du domaine de variation,
- de la réponse (ou des réponses) permettant de décrire au mieux ce que l'expérimentateur cherche à optimiser.

Une recherche bibliographique préliminaire est généralement effectuée afin de déterminer les facteurs à considérer et leurs domaines de variation.

L'ensemble des expériences initiales destinées à évaluer l'effet des facteurs est regroupé dans une matrice X. Ces expériences ne comportent que les niveaux ± 1. Leur réalisation permet d'obtenir un ensemble de valeurs des réponses étudiées que l'on regroupe dans une matrice Y. Les effets de chaque facteur et interaction sont alors évalués par un calcul matriciel selon la formule suivante :

$$\boxed{A = (X^t \quad X)^{-1} . X^t . Y} \qquad \{1\}$$

avec: A = matrice des effets calculés

X = matrice des expériences planifiées

Y = matrice des résultats expérimentaux obtenus après analyse

X^t = transposée de la matrice X

X^{-1} = inverse de la matrice X

La précision sur un effet est calculée selon la formule suivante :

$$\delta A = \pm \frac{t.\Delta D}{\sqrt{N}} \qquad \{2\}$$

avec : t = coefficient de Student à 95%

N = nombre d'expériences du plan

Un facteur ou une interaction est considéré comme significatif si la valeur absolue de son effet est supérieure à la précision.

A partir de ces résultats un modèle Y=f(facteurs influents) va être établi afin d'ajuster les valeurs expérimentales des réponses étudiées. Dans un premier temps une régression linéaire est proposée. La comparaison valeurs calculées/valeurs expérimentales permet ou non de la validée. Si le modèle linéaire ne peut être accepté, il est nécessaire de faire des expériences supplémentaires à des niveaux $\pm\alpha=N^{1/4}$. Ces niveaux sont choisis de façon à avoir la meilleure précision possible (Goupy, (1988); Sado et Sado (1991)). A partir de l'ensemble des expériences (initiales + complémentaires) un modèle polynomial du second ou du troisième ordre est proposé. Les coefficients de la régression correspondent aux effets des facteurs et des interactions calculés avec la formule {1}. En règle générale, ce modèle peut être validé par comparaison valeurs calculées/valeurs expérimentales.

3.3.3. Etude préliminaire

Dans le cadre de l'étude de la conservation des échantillons aqueux, les différents paramètres considérés et les conditions de stockage recensées dans la littérature sont les suivants :

- Nature du flaconnage :

Il doit être choisi tel qu'il minimise :

- l'adsorption des composés organostanniques sur les parois du récipient (Maguire *et al.,* 1983),
- les contaminations des eaux par relargage de composés organostanniques utilisés comme stabilisants des matériaux des flacons (Creed *et al.,* 1995; Leroy *et al.,* 1998; Ceulemans *et al.,* 1992; Maguire *et al.,* 1983).

Une étude réalisée par Carter a montré que le **polycarbonate** semble être le matériau qui favorise le moins les phénomènes d'adsorption des composés organostanniques sur les parois du récipient (Carter *et al.,* 1989). Toutefois, bien que les phénomènes d'adsorption soient légèrement plus importants avec le **polyéthylène** et le **verre**, ces matériaux restent tout à fait adaptés pour le stockage des eaux contenant des composés organostanniques et ont l'avantage d'être beaucoup moins onéreux.

Concernant le relargage de composés organostanniques par les matériaux, les flacons en PVC sont à proscrire puisqu'ils contiennent du MBT et du DBT utilisés en tant que stabilisants (Quevauviller *et al.*, 1995).

- Lumière :

La lumière est un des facteurs favorisant l'instabilité des composés organostanniques. La dégradation photochimique des composés butylés a largement été étudiée et démontrée (Maguire *et al.,* 1983; Maguire *et al.,* 1985; Duhamel *et al.,* 1987; Navio *et al.,* 1993), la liaison étain-carbone étant généralement la plus facilement photodégradable.

Il est donc indispensable de conserver les solutions contenant les composés organostanniques à **l'obscurité,** dans des **flacons opaques** par exemple (Quevauviller *et al.,* 1995).

- L'activité microbienne :

La dégradation des composés organostanniques présents dans les milieux aquatiques peut se produire par des phénomènes de méthylation ou désalkylation (Boettner *et al.,* 1983; Quevauviller *et al.,* 1991). Les bactéries naturellement présentes dans les milieux naturels peuvent ainsi modifier la répartition des composés organostanniques même après échantillonnage (Kawai *et al.,* 1998; Harino *et al.,* 1998a et 1998b). Afin de diminuer, voire de stopper, cette activité microbienne, certains auteurs recommandent d'acidifier les eaux prélevées. **L'acide chlorhydrique** (Quevauviller *et al.,* 1990; Ceulemans *et al.,* 1992) et **l'acide nitrique** (Quevauviller *et al.,* 1991) sont couramment employés. L**'acide sulfurique** (Boettner *et al.,* 1983) est parfois utilisé.

- La température :

La température est un paramètre important. En effet des températures élevées favorisent l'activité biologique et donc la dégradation des composés organostanniques. Certains auteurs préconisent de conserver les échantillons à **4°C** (Quevauviller *et al.,* 1995; 1991). Toutefois le stockage à **température ambiante** est parfois utilisé (Quevauviller *et al.,* 1991). Il faut également noter que la congélation à **–20°C** est couramment employée pour conserver des matériaux solides.

La bibliographie étant unanime sur la nature du flaconnage et la lumière, nous avons opté pour cette étude de fixer ces deux paramètres. Le stockage des eaux a donc été effectué pour des raisons économiques et pratiques dans des flacons en polyéthylène, et dans l'obscurité.

Ainsi, la stabilité des composés organostanniques a été étudiée en fonction des quatre facteurs suivants :

- l'acidification de l'échantillon à conserver. Deux facteurs sont alors pris en compte : la nature de l'acide ajouté **(1)** et la valeur du pH **(2)**,
- la température de stockage **(3)**,
- le temps de stockage **(4)**, afin d'estimer le temps durant lequel les composés organostanniques sont correctement conservés. Les jours au cours desquels des analyses ont été effectuées sont les suivants : j_0 (jour de dopage de eaux), j_0 +5, j_0 +9, j_0 +13, j_0 +20, j_0 +27, j_0 +33, j_0 +40, j_0 +47 et j_0 +83.

Les niveaux haut et bas de ces quatre facteurs ont été choisis en fonction des données relevées dans la littérature. Le domaine expérimental retenu présenté dans le Tableau 16 ci-dessous constitue le plan initial de l'étude :

	Facteurs	Niveau bas (- 1)	**0 (0)**	Niveau haut (+ 1)
PLAN n°1	*(1) Na =nature de l'acide*	HCl	**HCl ou HNO_3**	HNO_3
	(2) pH =pH d'acidification	2	**4**	6(*)
	(3) T =température de stockage (°C)	-20	**4**	28
	(4) d =durée du stockage (jours)	1	**40**	83

(*) *sans acide*

Tableau 16: Définition du domaine expérimental

3.3.4. Réalisation du plan d'expériences

Bien que la nature d'un échantillon aqueux environnemental lui soit propre, nous avons préféré réaliser cette étude sur une eau naturelle dopée plutôt que sur de l'eau suprapure dopée. En effet, ce choix permet de tenir compte de l'éventuelle présence et influence de matières organiques et d'autres composés potentiellement interférents. Le site retenu pour cette étude par le CIRSEE est la Seine. Quinze litres d'eau de Seine ont été prélevés par le CIRSEE, en février 1998 et nous ont été expédiés en glacière. Dès réception, ces eaux ont été filtrées à 0.45 µm sur une unité en Nalgène et analysées. Aucun composé organostannique n'a été détecté.

Les 15 litres d'eau ont alors été dopés avec 350 ng(Sn).L^{-1} de TBT et 350 ng(Sn).L^{-1} de TPhT. Le dopage a été effectué avec des composés trisubstitués puisque ce sont les composés les plus facilement dégradables et les plus toxiques (Fargasova *et al.,* 1997). De plus, les processus de dégradation de ces composés, qui se débutylent et déphénylent progressivement en di-, monosubstitués et finalement en étain minéral, sont désormais bien connus et facilement appréciables.

Les procédures de préparation et de stockage de l'eau de Seine ont été effectuées selon le plan expérimental incluant N = 2^3 = 8 expériences (Tableau 16). Ainsi, l'eau dopée a été divisée en cinq fractions de trois litres, chaque fraction étant acidifiée comme suit :

- Fraction 1 : pH=2 avec de l'acide chlorhydrique (HCl),
- Fraction 2 : pH=2 avec de l'acide nitrique (HNO_3),
- Fraction 3 : pH=4 avec de l'acide chlorhydrique (HCl),
- Fraction 4 : pH=4 avec de l'acide nitrique (HNO_3),
- Fraction 5 : pH=6 sans addition d'acide.

Après homogénéisation durant deux heures sur une table d'agitation elliptique, les fractions 1 à 5 ont été divisées en trente portions de 100 mL et stockées à trois températures différentes:

I/ **T=-20°C:** - 15 portions de la fraction 1,
- 15 portions de la fraction 2,
- 15 portions de la fraction 5,

II/ **T=4°C**: - 30 portions de la fraction 3,
- 30 portions de la fraction 4,

III/ **T=28°C**: - 15 portions de la fraction 1,
- 15 portions de la fraction 2,
- 15 portions de la fraction 5.

Chaque expérience du plan correspond à une valeur (ou niveau) particulière des trois facteurs (1), (2) et (3). En conséquence, chaque expérience représente une préparation et un mode de stockage différent. L'étude du stockage est faite par l'analyse des portions de 100 mL par la méthode GC-FPD décrite dans le §I.2.

❖ *Choix des réponses*

L'objectif de cette étude est de déterminer les conditions optimales pour conserver la spéciation des composés organostanniques dans les eaux. Afin d'estimer la décomposition et les pertes des composés organostanniques, les réponses étudiées sont les pourcentages de décomposition du TBT ($\%D_{TBT}$) et du TPhT ($\%D_{TPhT}$) qui sont définis de la façon suivante :

$$\%D_{TBT} = \frac{[TBT]_{j=0} - [TBT]_j}{[TBT]_{j=0}} \times 100\% \qquad \{3\}$$

$$\%D_{TPhT} = \frac{[TPhT]_{j=0} - [TPhT]_j}{[TPhT]_{j=0}} \times 100\%, \qquad \{4\}$$

avec 0≤j= jours ≤83

En fait ces pourcentages donnent une évaluation de la perte totale en TBT et TPhT. Cependant, les risques de perte des composés par adsorption sur les flacons en polyéthylène sont minimes (Maguire *et al.,* 1983) et le TBT et le TPhT sont peu volatils. Ainsi, les pourcentages de décomposition du TBT ($\%D_{TBT}$) et du TPhT ($\%D_{TPhT}$) sont considérés comme représentatifs de la seule décomposition des composés et seront simplement appelés dans le texte "décomposition".

Le critère d'optimisation est défini tel que la décomposition du TBT et du TPhT soit minimale.

❖ *Effets des facteurs*

L'analyse des différentes portions de 100 mL a été réalisée au cours du temps ce qui correspond à la réalisation du plan. Les réponses (% de décomposition) correspondant à chaque essai (chaque mode de stockage) sont ainsi obtenues.

Selon la précision de la détermination des concentrations (c'est-à-dire la précision des analyses), les pourcentages de décomposition sont estimées à ±3% (ΔD).

La matrice A des effets obtenus est présentée dans le Tableau 17. Un effet étant considéré comme significatif si sa valeur absolue est supérieure à la précision, seuls les facteurs et interactions influents sont reportés.

Origine des effets	Evaluation des effets sur	
	% D_{TBT}	% D_{TPhT}
(2)=pH	**16±1**	**8±1**
(3)=T= Température	**10±1**	**4±1**
(4)=d =Durée du stockage	**28 ±1**	**21±1**
(2).(3)= pH . T	**8±1**	**10±1**
(2).(4)= pH . j	**8±1**	**6±1**
(3).(4)= T . j	2±1	**4±1**
Moyenne	**10±1**	**6±1**

Tableau 17 : Evaluation des effets : Recherche des facteurs et des interactions influents.

On observe alors que la nature de l'acide (facteur (1)) n'a pas d'influence sur la conservation des composés organostanniques. Les autres facteurs et leurs interactions ont la même influence sur %D_{TBT} et %D_{TPhT} (Tableau 17). Le pH, la température et la durée de stockage ont des effets très négatifs sur la conservation du TBT et du TPhT. Les interactions {pH / température} et {pH / durée de stockage} ont également une influence négative. L'interaction {température / durée de stockage} a une influence négative uniquement sur %D_{TPhT}.

Ces résultats montrent que le TBT et le TPhT sont mieux préservés à basse température après acidification de l'échantillon aqueux et ce quel que soit l'acide utilisé.

❖ *Détermination des conditions opératoires*

La modélisation des résultats a été effectuée afin de déterminer les conditions opératoires optimales, à partir du plan précédent $2^4=2^{3+1}$. Les modèles linéaires ne pouvant être validés, des niveaux ont été ajoutés et le domaine expérimental modifié afin de permettre la détermination de modèles non linéaires. Les niveaux supplémentaires des facteurs ont été redéfinis selon les valeurs permettant d'obtenir la meilleure précision (Goupy, 1988) : le niveau le plus haut est nommé $+\alpha$ et le plus bas $-\alpha$ (avec $\alpha = (2^3)^{1/4} = N^{1/4}$). Le plan d'optimisation 2^3 ainsi défini inclut uniquement les facteurs influents ((2) = pH, (3) = Température et (4) = durée de stockage). Le nouveau domaine, appelé plan n°2, est présenté dans le Tableau 18 :

PLAN n°2	Facteurs	-α	Niveau bas		0		Niveau haut	+α
		(-1.41)	(- 1)	(-0.5)	**(0)**	(0.5)	(+ 1)	(+1.41)
	(2) pH	1	2	3	4	5	6	7
	(3) T (°C)	-30	-20	-8	4	16	28	38
	(4) j (jours)	0	5	13	23	33	40	47

Tableau 18 : Optimisation : définition du domaine expérimental

Les expériences de ce plan (2^3) d'optimisation prennent en considération les résultats obtenus avec le plan précédent (plan n°1: 2^4)). Les modèles quadratiques ne pouvant être validés, des modèles mathématiques sont alors établis sur la base de polynômes incluant des termes cubiques avec les coefficients des effets précédemment obtenus (Tableau 17) ainsi que ceux présentés dans le Tableau 19 :

Origine des effets	Evaluation des effets sur	
	% D_{TBT}	% D_{TPhT}
$(2)^2$ = pH.pH	**12±1**	**11±1**
$(3)^2$ = T.T	**13±1**	**9±1**
$(4)^2$ = d*d	2±1	3±1
$(2)^3$ = pH.pH.pH	-3±1	0.1±1
$(3)^3$ = T.T.T	**5±1**	**6±1**
$(4)^3$ = d.d.d	**-9±1**	**-6±1**
(234) = pH.T.d	-2±1	**7 ±1**
Moyenne	**10±1**	**6±1**

Tableau 19 : Effets sur la décomposition: Modélisation

L'étape de modélisation permet d'établir les deux polynômes d'ordre trois suivants :

$$DTBT = 10 + 16(pH) + 10(T) + 29(d) + 8(pH.T) + 12(pH)^2 + 13(T)^2 + 5(T)^3 - 9(d)^3 \quad \{5\}$$

$$DTPhT = 6 + 8(pH) + 4(T) + 21(d) + 10(pH.T) + 6(pH.d) + 4(T.d) + 11(pH)^2 + 9(T)^2 + 6(T) - 6(d)^3 + 7(pH.T.d) \quad \{6\}$$

avec : T= température (°C), d= durée de stockage (jours), pH= pH d'acidification, pris aux niveaux codés (c'est-à-dire entre –1, et +1 selon le domaine expérimental initial).

Les modèles peuvent expliquer 99.8% des variations du pourcentage de décomposition du TBT (%D_{TBT}) et du TPhT (%D_{TPhT}) (coefficients de régression R^2>0.998). La corrélation entre les valeurs de décomposition obtenues expérimentalement et les valeurs calculées par ces modèles est satisfaisante

(différence < précision=3%). L'analyse de la variance ne fait pas apparaître d'erreur systématique et confirme que ces modèles sont significatifs. Ces résultats permettent de valider les modèles établis.

L'étape d'optimisation est réalisée grâce à l'utilisation des surfaces de réponses (ou courbes de réponses). Ces courbes sont calculées avec les deux modèles polynomiaux précédemment établis et sont présentées dans la ***Figure 2*** :

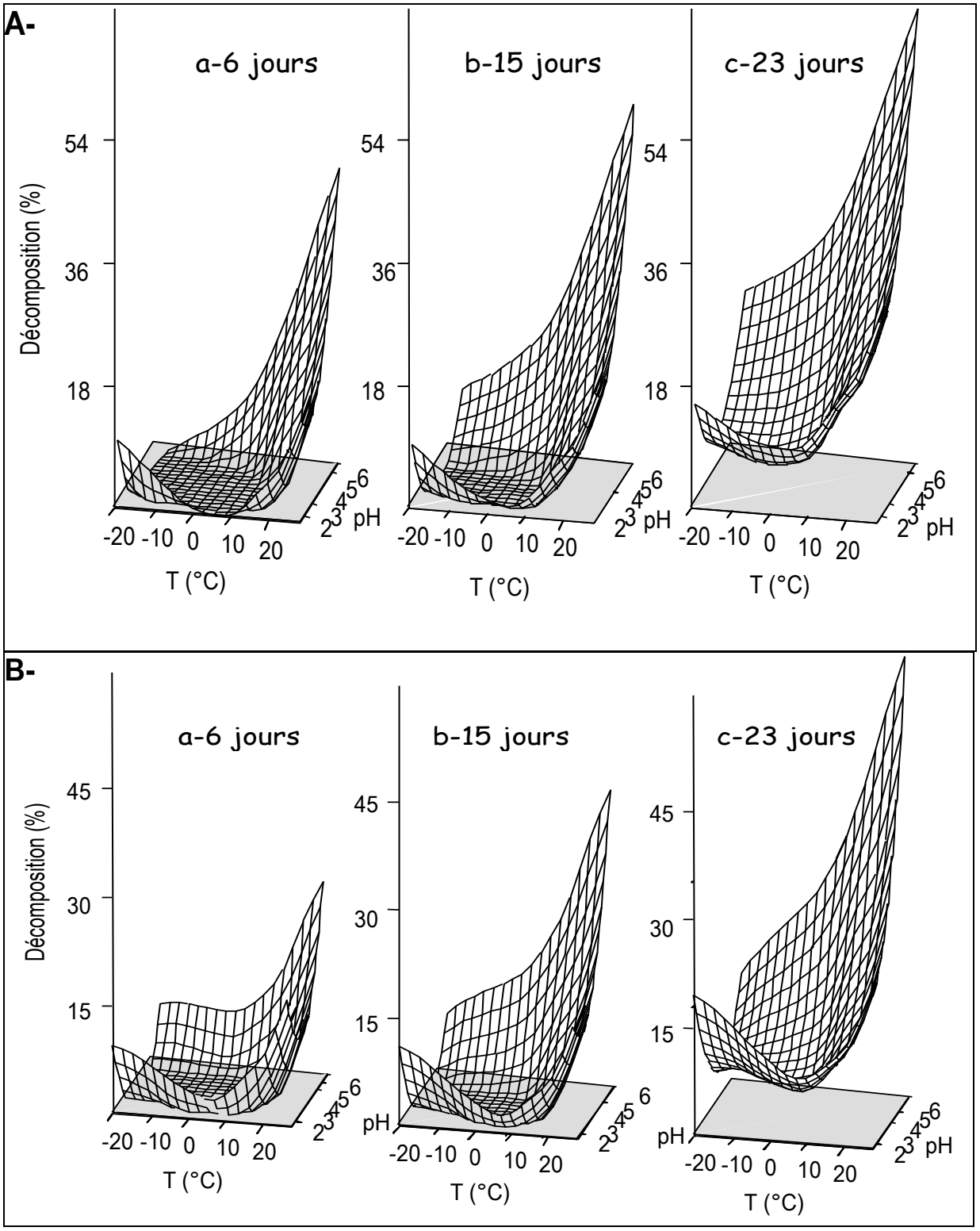


Figure 2 : Modélisation de la décomposition du TBT(A-) et du TPhT (B-) en fonction du mode de stockage

Ces figures permettent la localisation de l'optimum dans le domaine expérimental et la détermination des conditions de stockage optimales. L'ensemble des conditions opératoires retenues est présenté dans le Tableau 20 :

Acidification des eaux	**(1) Nature de l'acide**	➔ HNO_3 ou HCl
	(2) pH	➔ pH=4
	(3) Température	➔ 4°C
Autres paramètres	Luminosité	➔ nulle
	Nature des flacons	➔ polyéthylène

Tableau 20 : Conditions optimales de stockage

Les conditions ainsi définies sont en accord avec les résultats expérimentaux où le stockage à pH=4 et T=4°C apparaît induire le moins de décomposition du TBT et du TPhT.
Dans les conditions optimisées, les composés trisubstitués sont conservés dans l'eau de Seine dopée durant 13 jours sans aucune dégradation et 33 jours avec une décomposition inférieure à 10%. Après trois mois, 33% de TBT et 26% de TPhT sont dégradés. Le TBT est donc plus rapidement dégradé que le TPhT

Dans les conditions non optimales de conservation, il est intéressant de constater que :

- dans l'eau de Seine non acidifiée (pH=6) stockée à 28°C, les composés sont dégradés après seulement cinq jours de stockage (46% du TBT et 24% du TPhT).
- le stockage des échantillons à des températures inférieures à 0°C n'est pas adapté à la conservation des composés organostanniques. Ceci montre bien que la décomposition n'est pas une fonction linéaire des facteurs influents. Les composés organostanniques sont très sensibles aux augmentations mais également aux baisses de température La congélation, bien que permettant la réduction de l'activité microbienne, n'est pas un procédé adapté pour conserver les composés organostanniques des échantillons aqueux. En effet, les variations de température (congélation/décongélation) favorise certainement les dégradations.

Dans les conditions optimisées, la spéciation des composés organostanniques dans l'eau de Seine est préservée de manière satisfaisante durant un mois après l'échantillonnage.

3.4. Applications : Spéciation des composés organostanniques dans des eaux naturelles dopées

Afin de valider la procédure de stockage, nous l'avons appliquée sur deux autres eaux naturelles dopées avec des composés organostanniques. Ces eaux ont été prélevées respectivement dans :

- la Seine (Paris),
- le Gave-de-Pau (Pau, Pyrénées-Atlantiques).

Bien que ces deux eaux aient été prélevées dans des sites urbains, elles présentent des natures très différentes. En effet, étant donné la situation géographique des prélèvements, la population et les industries à proximité, l'eau de la Seine est une eau potentiellement plus polluée par des composés organiques et autres composés.

Dans ces conditions, l'influence de la nature de l'eau sur la conservation des composés organostanniques peut être appréciée. Les deux eaux ont été dans un premier temps analysées. Aucun composé organostannique n'ayant été détecté, elles ont alors été dopées avec du TBT et du TPhT.

Afin d'estimer l'influence du niveau de concentration en composés organostanniques sur la conservation de ces composés, différentes concentrations de TBT et de TPhT ont été ajoutées :

- 100 et 300ng(Sn) L^{-1} dans l'eau du Gave-de-Pau ,
- 350 ng(Sn) L^{-1} dans l'eau de Seine.

Les pourcentages de décomposition calculés par les modèles obtenus pour l'eau de Seine avec le plan d'expérience sont représentés sur la Figure 3 par la ligne continue. Les pourcentages de décomposition obtenus expérimentalement pour chaque eau sont présentés sur cette même Figure 3, sous forme d'histogrammes.

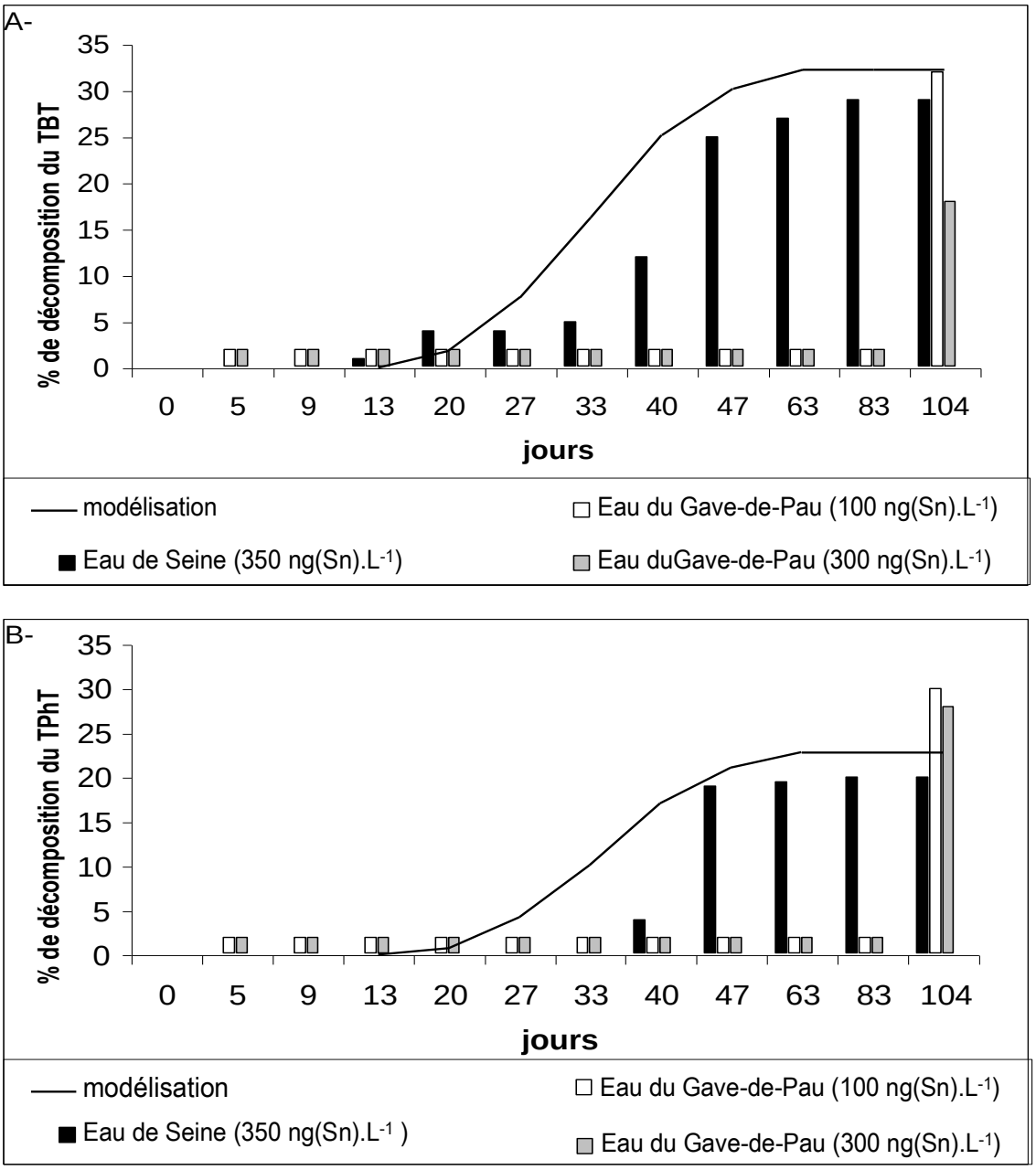


Figure 3 : Décomposition du tributylétain (A-) et du triphénylétain (B-) dans les eaux de rivières en fonction du temps de stockage

Si l'on considère uniquement les eaux du Gave-de-Pau, sur lesquelles deux niveaux de dopages ont été étudiés, la Figure 3 montre que la durée de stabilité des composés organostanniques ne dépend pas de la concentration initialement présente.

La comparaison des résultats obtenus pour les deux eaux de rivières montre que la décomposition des composés organostanniques est plus rapide dans l'eau de Seine, qui contient plus de matières organiques. Ces observations mettent en évidence l'importance des paramètres biologiques et physico-chimiques susceptibles de modifier la spéciation des composés

organostanniques durant l'étape de stockage. Toutefois, grâce aux conditions optimisées, la conservation des composés organostanniques apparaît satisfaisante durant un mois dans l'eau de Seine et trois mois dans l'eau du Gave-de-Pau.

Les modèles permettent d'effectuer une évaluation satisfaisante et une prédiction des dégradations (Figure 3) pouvant se produire dans les eaux de Seine durant 100 jours (3 mois). Ainsi si des retards se produisent lors de l'acheminement de ce type d'échantillon au laboratoire, nous pourrons, grâce au modèle établi, estimer les dégradations qui se sont produites. Cependant ce modèle n'est rigoureusement valable que pour les eaux prélevées dans la Seine puisque les dégradations sont surestimées dans les eaux du Gave-de-Pau.

3.5. Conclusion

La modélisation nous a permis de déterminer les conditions opératoires permettant de contrôler la décomposition des composés organostanniques dans les eaux naturelles. Selon le type d'eau considéré, l'acidification à pH=4 avec de l'acide nitrique ou chlorhydrique et le stockage à une température de 4°C dans l'obscurité dans des flacons en polyéthylène permet de préserver de façon satisfaisante (c'est-à-dire avec une décomposition inférieure à 10%) la spéciation des composés organostanniques dans une eau naturelle durant vingt à cent jours. Ce temps de conservation est largement suffisant pour permettre le transport et l'analyse d'eaux naturelles.

La quantification des effets de l'acidification et de la température de conservation sur la stabilité du TBT et du TPhT et la modélisation effectuées dans l'eau de Seine **permettent de prédire la durée de conservation des composés organostanniques dans ces eaux après prélèvement**. Ceci constitue un paramètre important lors de l'analyse de routine et de suivi de pollution de ces composés. Concernant les eaux, autres que celles de Seine, un modèle particulier doit être établi pour chaque type d'eau étudié si l'on veut pouvoir faire une prédiction précise et fiable de la durée de conservation. En effet, chaque échantillon a sa nature propre et le modèle établi ne peut pas s'appliquer à tous les types d'eau. D'autres études de stabilité seraient à réaliser sur des eaux naturelles polluées ainsi que sur des eaux résiduaires. Ceci représente un travail long (multiplication des échantillons, longues périodes de stockage) qui pourrait permettre d'affiner la modélisation proposée pour l'eau de Seine et valider la procédure de stockage proposée.

4. OPTIMISATION DE L'ANALYSE DES COMPOSES ORGANOSTANNIQUES PAR GC-PFPD

Nous avons réalisé une étude d'optimisation des conditions opératoires du GC-PFPD afin d'obtenir une sensibilité et une sélectvité maximale. Pour se faire, nous nous sommes appuyés sur les conditions analytiques précédemment utilisées pour le dosage des trois butyl- et des trois phénylétains par GC-FPD (cf. §2.2.2 page 49), ainsi que sur les conseils du constructeur de l'appareil. Les paramètres susceptibles d'être modifiés et améliorés ont alors été étudiés et optimisés afin d'obtenir des analyses les plus performantes possibles pour les douze composés organostanniques.

Pour une telle étude de nombreux paramètres sont à prendre en considération. Dans un premier temps, les conditions opératoires d'injection et de séparation sont présentées. Puis, après avoir décrit le principe de fonctionnement du détecteur à photométrie de flamme pulsée, l'optimisation de ce détecteur pour la spéciation des composés organostanniques est développée.

4.1. Injection et séparation

❖ L'injection

Les conditions opératoires utilisées sont les mêmes que celles de la méthode GC-FPD.
Le détecteur étant plus sensible le volume d'échantillon injecté est plus faible, de **1 à 2 µL**

❖ La séparation

La technique analytique (GC-FPD) a précédemment été optimisée pour l'analyse des butyl- et phénylétains (Carlier-Pinasseau, 1996). Il était nécessaire de mettre au point une technique permettant l'analyse simultanée des ces mêmes composés mais également des composés octylés et du tricyclohéxylétain. Les conditions opératoires ne permettant pas une séparation chromatographique satisfaisante de tous ces composés, certains paramètres ont donc été redéfinis.

- ***Influence de la vitesse du gaz vecteur***

La vitesse linéaire ($\bar{u}$), liée au débit du gaz vecteur, est le principal paramètre physique à la disposition de l'analyste pour modifier la cinétique de la chromatographie. C'est pourquoi, l'équation de Golay relative aux colonnes capillaires a été étudiée. Cette équation décrit l'influence de la vitesse moyenne du gaz vecteur ($\bar{u}$) sur la Hauteur Equivalente à un Plateau Théorique (HEPT ou H) (cf. Annexe 3 page 202). Elle s'écrit :

$$H = \frac{B}{\bar{u}} + C_G.\bar{u} + C_L.\bar{u} \qquad \{7\}$$

avec : $\bar{u}$ *: vitesse linéaire moyenne du gaz vecteur*

B, C_G*,* C_L *: constantes tenant compte respectivement de la diffusion longitudinale, de la résistance au transfert de masse dans la phase gazeuse et de la résistance au transfert de masse dans la phase liquide*

Le point essentiel est l'existence d'un minimum de H qui correspond à une vitesse linéaire optimale du gaz vecteur c'est-à-dire à un débit optimal pour l'efficacité de la colonne.

Le constructeur de l'appareil préconise pour l'utilisation du PFPD un débit de gaz vecteur compris entre 1 et 10 mL.min^{-1} (Varian 03-914489-00:3). Toutefois après quelques essais, des débits trop élevés se sont montrés inappropriés pour l'analyse des douze composés engendrant une très mauvaise séparation. Nous avons donc fait varier le débit d'azote de 0.5 à 3.5 ml.min^{-1} afin de trouver le débit optimal.

Les courbes de Golay ont été tracées pour les quatre espèces butylées (mono-, di-, tri- et tétrabutylétain), les trois espèces phénylées (mono-, di- et triphénylétain), les trois espèces octylées (mono-, di- et trioctylétains), le tricyclohexylétain et le tripropylétain (étalon interne).

L'observation de l'allure générale des courbes montre que la hauteur équivalente à un plateau théorique minimale est obtenue pour des débits de gaz vecteur compris entre 0,7 et 2 mL.min^{-1} et cela pour tous les composés.

Afin d'affiner cette étude et choisir une valeur de débit, les rapports signal/bruit obtenus pour chacun des douze organoétains ont été mesurés pour les deux débits précédemment déterminés. Les rapports sont considérablement augmentés lorsqu'un débit de 2 mL.min^{-1} est appliqué, impliquant une nette diminution du bruit de fond dans ces conditions d'analyse.

Le débit de gaz vecteur retenu pour la spéciation des composés organostanniques est donc 2 mL.min^{-1}, ce qui correspond à une efficacité maximale, un bruit de fond minimum pour un temps d'analyse inférieur à 15 minutes.

- ***Influence de la température de la colonne***

Dans un premier temps, nous avons modifié la température initiale de la colonne. En effet, avec la méthode d'injection retenue (mode splitless), cette température doit être inférieure au point d'ébullition du solvant, ici l'isooctane (T_{eb}=99°C). Après plusieurs essais, une température de 80°C est apparue satisfaisante pour permettre une recondensation de tous les constituants du mélange en tête de colonne.

Dans un second temps, diverses rampes de température ont été testées afin d'améliorer la résolution des pics ayant des temps de rétention proches. Le programme de température conduisant à une résolution optimale de tous les composés organostanniques est le suivant :

$$80\,°C \xrightarrow{30°C\,/\,min} 180\,°C \xrightarrow{10°C\,/\,min} 270\,°C.$$
(1 min) (7 min)

Ainsi, le dernier composé est élué en moins de 13 minutes et les facteurs de résolution (Rs) (cf. Annexe page 202) obtenus sont tous supérieurs à 1.5 (Tableau 21). Des analyses qualitatives et quantitatives pourront être ainsi réalisées correctement pour l'ensemble des douze composés organostanniques.

Tableau 21 : Temps de rétention (t_R) et facteur de résolution (Rs) des butyl-, phényl-, octyl et tricyclohéxylétains

Composés	t_R (min)	Rs	
MBT	3.78	MBT/TPrT	3.4
TPrT	4.07	TPrT/DBT	4.5
DBT	4.49	DBT/MPhT	4.3
MPhT	4.92	MPhT/TBT	3.0
TBT	5.23	TBT/MOcT	3.7
MOcT	5.67	MOcT/TeBT	2.8
TeBT	6.01	TeBT/DPhT	9.3
DPhT	7.50	DPhT/DOcT	11.1
DOcT	9.33	DOcT/TPhT	9.2
TPhT	10.68	TPhT/TcHexT	2.3
TcHexT	10.93	TcHexT/TOcT	12.1
TOcT	12.95		

4.2. La détection par photométrie de flamme pulsée (PFPD)

Un point important de notre travail a concerné l'étude d'un nouveau détecteur : le photomètre de flamme pulsée (PFPD) qui est le dernier-né de la famille des détecteurs à flamme pour les chromatographes en phase gazeuse.

Ce détecteur a été développé dans les années 1990 par le Docteur Aviv AMIRAV, professeur de chimie à l'université de Tel Aviv en Israël et est notamment commercialisé par la société VARIAN (Cheskis *et al.*, 1993). Il est déjà largement utilisé pour l'analyse de composés phosphorés et soufrés (Hill et Smith, 2000) et plus particulièrement pour le dosage de pesticides (Jing et Amirav, 1997) et de médicaments

anti-Alzheimer dans le sérum humain (Amirav et Jing, 1995). De nombreux éléments peuvent être détectés spécifiquement par PFPD dont le soufre, le phosphore, l'azote, l'arsenic, **l'étain**, le sélénium, le germanium, le tellure, l'antimoine, le brome, le gallium, l'indium et le cuivre (Jing *et al.,* 1998). Ainsi, le PFPD se présente potentiellement comme une alternative au détecteur à émission atomique (AED) beaucoup plus coûteux. A l'heure actuelle, très peu de publications sont parues sur l'utilisation du PFPD comme détecteur spécifique pour l'analyse de composés organométalliques et à notre connaissance une seule équipe s'est comme nous intéressée aux composés organostanniques (Jacobsen *et al.*, 1997).

4.2.1. Principe de fonctionnement

Le PFPD fonctionne avec une flamme "pulsée" et non avec une flamme allumée en continu, grâce à la limitation des débits d'air et d'hydrogène à approximativement un dixième de ceux utilisés avec un FPD classique. Son fonctionnement est basé sur la combustion par intermittence d'un mélange air/hydrogène. A chaque allumage, une flamme de combustion se propage de la chambre d'allumage vers la chambre de combustion et déclenche l'émission des espèces moléculaires sur une période de quelques millisecondes (msec).

La Figure 4 présente le PFPD et illustre le parcours des gaz dans ses différentes parties constitutives :

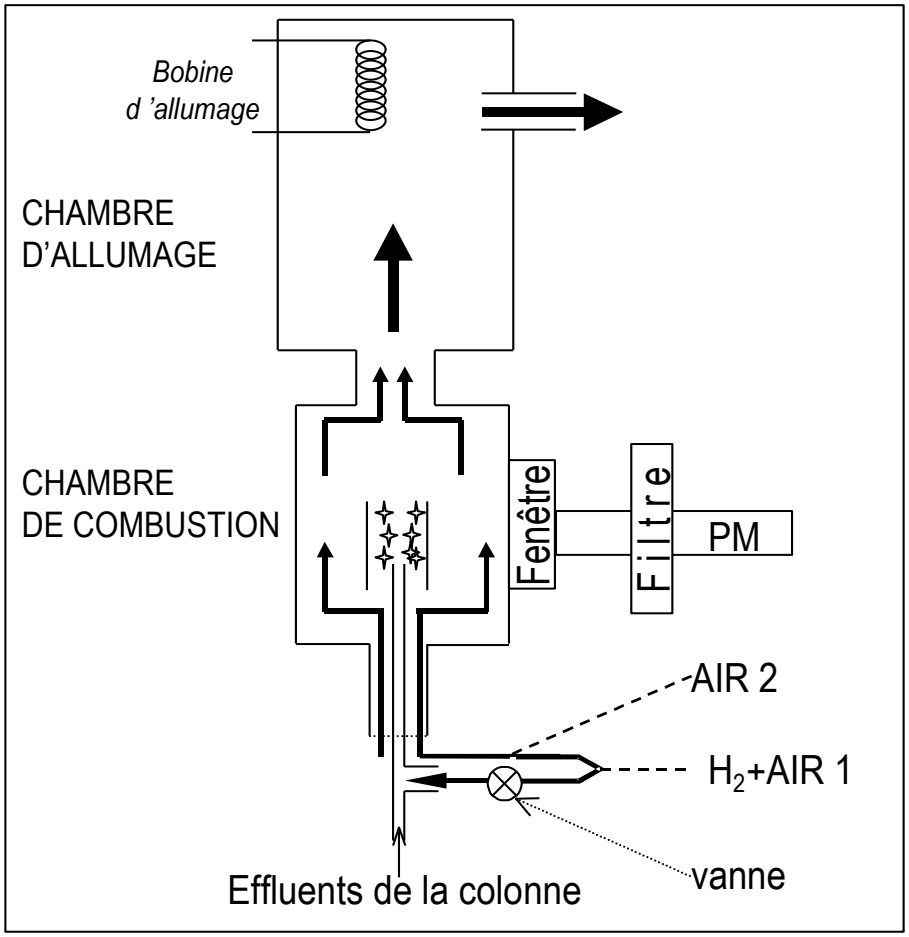


Figure 4 : Schéma du détecteur à photométrie de flamme pulsée VARIAN

Les quatre phases d'allumage et de propagation de la flamme sont schématisées dans la Figure 5 :

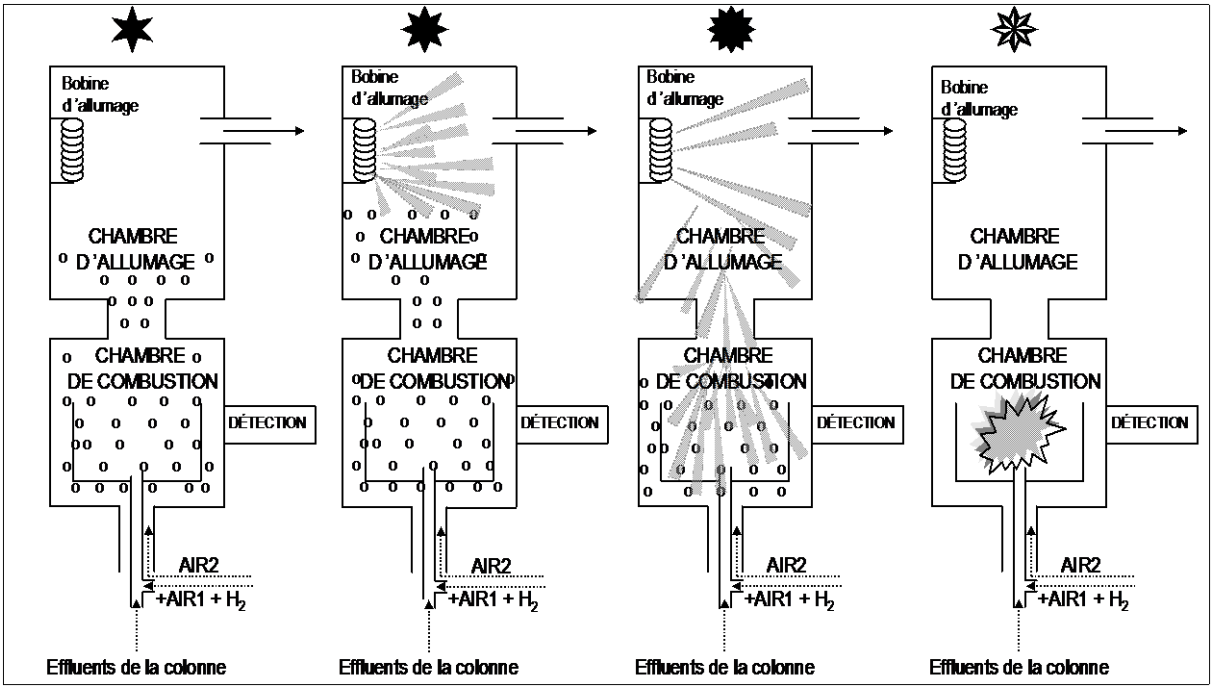


Figure 5 : Phases de pulsation de la flamme

- ***Le remplissage***

L'air et l'hydrogène sont mélangés et entrent dans la chambre de combustion en deux points. Une partie du mélange combustible (AIR 1 et H_2) mélangé avec les effluents de la colonne, remonte dans la chambre de combustion par le centre du tube d'un brûleur en quartz. A la seconde partie du mélange est rajouté un débit d'air (AIR 2). L'ensemble remonte le long de la paroi extérieure du tube du brûleur en quartz et remplit la chambre d'allumage. L'ajout d'AIR 2 permet d'ajuster le rapport air/hydrogène et le temps de remplissage du volume de la chambre d'allumage.

- ***L'allumage***

La chambre d'allumage contient une bobine d'allumage chauffée en continu. Lorsque le mélange gazeux combustible atteint la bobine, il s'enflamme.

- ***La propagation***

Le front de la flamme se propage vers le bas, dans la chambre de combustion. Les produits de combustion sont balayés de cette chambre. Les composés se trouvant dans la flamme sont alors thermiquement décomposés en atomes et se recombinent en molécules simples.

- ***L'émission***

Pendant et après la propagation de la flamme, les espèces moléculaires excitées et instables émettent de la lumière. L'intensité du rayonnement émis dans la chambre de combustion est mesurée via un filtre optique.

Après l'émission, la chambre de combustion est à nouveau remplie, et le même phénomène se répète, en moyenne 2 à 4 fois par seconde.

❖ *Sensibilité et sélectivité*

Elles sont améliorées grâce à une détection réglée dans le temps, qui joue sur la différence des profils d'émission de la flamme, de l'élément étudié et d'autres composés potentiellement interférents.

➔ Emission due à la flamme :

L'utilisation de l'hydrogène favorise des réactions chimiques en phase gazeuse, générant des produits moléculaires de combustion (CH*, C_2*, OH*) qui émettent de la lumière (réactions chimiluminescentes).

➔ Emission due aux interférents :

Le soufre et le phosphore constituent les deux principaux éléments pouvant interférer lors de la détection des composés organostanniques en photométrie de flamme. En effet, les différents processus de flamme permettent de générer S_2*, HSO* et HPO* dont les longueurs d'onde d'émission sont identiques à celles des recombinaisons moléculaires de l'étain.

La Figure 6 représente le spectre d'émission de l'étain en fonction de la longueur d'onde (Jing *et al.*, 1998).

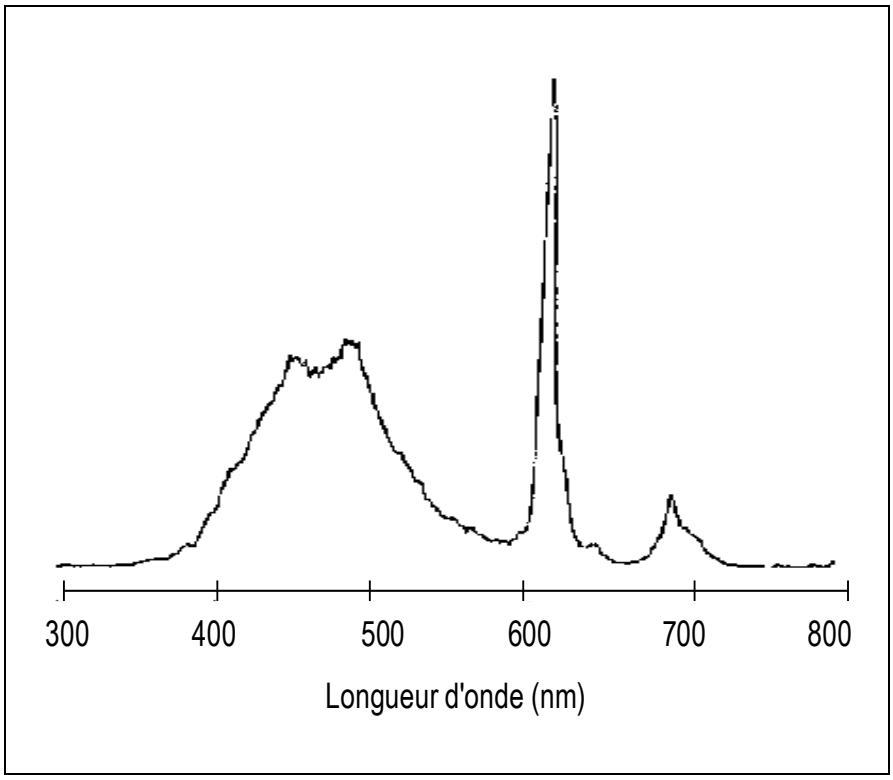


Figure 6 : Spectre d'émission de l'étain

Dans la flamme (AIR/H_2), les recombinaisons moléculaires de l'étain peuvent donner lieu à deux émissions :

- l'une dans le bleu à 380-540 nm correspondant à la liaison Sn-C,
- l'autre dans le rouge à 600-630 nm correspondant à la liaison Sn-H (Dagnall *et al.*, 1968).

Ces émissions peuvent être mesurées en mode ouvert (sans filtre), en mode S avec un filtre centré à 390 nm et en mode Sn avec un filtre centré à 600-610 nm. Etant donné la largeur de la bande, l'émission de la liaison Sn-C est de 100 à 1000 fois plus intense que l'émission de la liaison Sn-H. Toutefois, le filtre à 390 nm est rarement employé en photométrie de flamme classique. En effet, l'émission de S_2* se trouvant à 390 nm et celles de HSO* et HPO à 530 nm (Aue *et al.*, 1977), l'utilisation de filtres interférentiels à 610 nm (bande passante étroite) est quasi-nécessaire en FPD classique si l'on veut éviter les interférences avec les produits soufrés et phosphorés. En contrepartie, elle implique une très nette diminution de sensibilité, l'émission étant beaucoup moins intense (Jiang *et al.*, 1996).

➔ Séparation dans le temps de l'émission de l'élément étudié et des émissions dues à la flamme et aux interférents

En fonction de la fréquence d'allumage de la flamme (deux à quatre hertz) l'émission des espèces moléculaires est générée à la même fréquence mais sur une période de quelques millisecondes (msec) seulement.

Or, les profils d'émission sont fonction du temps et propres à chaque recombinaison moléculaire. Ainsi, l'émission des produits de combustion de la flamme est très rapide tandis que celle des recombinaisons impliquant des éléments tels que S, P, Sn… est moins rapide et retardée de 2 à 5 msec par rapport à la flamme. La Figure 7 présente les profils d'émission des produits de combustion de la flamme, du soufre et de l'étain en fonction du temps. Ces profils sont identiques quelle que soit la longueur d'onde considérée mais dépendent de la température du détecteur (Jing *et al.*, 1998). Pour le phosphore l'émission se situant avant celle de l'étain, elle peut être considérée comme peu ou non interférente.

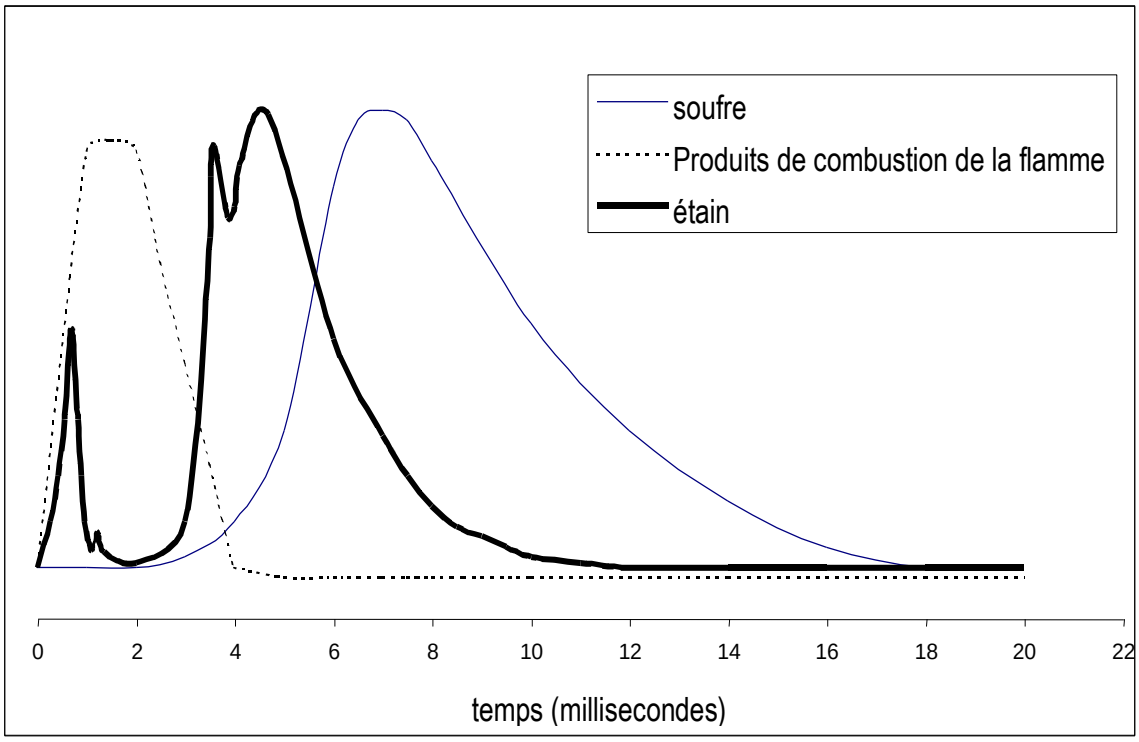


Figure 7 : Profil d'émission de l'étain, du soufre et des produits de combustion de la flamme

Les émissions moléculaires des composés contenant du phosphore, du soufre et de l'étain et l'émission due à la flamme interviennent donc à des moments et avec des durées qui leurs sont propres. Cette différence temporelle permet d'intégrer l'émission de l'étain lorsque celle due à la flamme est retombée à un niveau négligeable et lorsque celle due au soufre (principal interférent) n'est encore que minimale.

La détection discontinue peut être réglée électroniquement ce qui permet de sélectionner la période durant laquelle l'émission est intégrée. Deux paramètres sont ainsi réglables :

- le retard de mesure ("gate delay") c'est à dire le moment où débute la mesure du signal et le déclenchement de l'amplification,
- le temps ou fenêtre de mesure ("gate width"), c'est à dire la durée d'intégration du signal.

Le bruit de fond est donc minimisé et la **sélectivité augmentée**. Ainsi, l'utilisation d'un filtre interférentiel ($\Delta\lambda$ = 10-20 nm) n'est plus nécessaire. En effet, la mesure de l'émission devient très sélective grâce au réglage de la fenêtre de détection. L'intégration de l'émission la plus intense, via un filtre à bande passante large (320-540 nm), permet **d'améliorer nettement la sensibilité**.

Le PFPD apporte en outre de nombreux avantages tels qu'une faible consommation de gaz qui permet d'envisager la possibilité de travailler avec un GC-PFPD portable. De plus, il permet de s'affranchir de quelques problèmes gênants se produisant lors de l'utilisation d'un FPD conventionnel tels que l'extinction de la flamme au passage du solvant. De plus en PFPD lorsque la flamme se propage le long des parois du tube de combustion elle nettoie le noir de fumée qui aurait pu se former.
Le phénomène de "quenching" (inhibition du signal) est considérablement réduit puisque l'amélioration de la sensibilité permet d'injecter de faibles quantités, en particulier des produits hydrocarbonés directement responsables de cette inhibition.

4.2.2. Optimisation de la détection des composés organostanniques par photométrie de flamme pulsée

Pour cette mise au point, les paramètres opératoires du détecteur doivent être considérés de façon exhaustive. Compte tenu du principe de fonctionnement du PFPD, le réglage de la fenêtre de mesure doit être étudié.

De plus, les pics chromatographiques des composés organostanniques présentent souvent de fortes "traînées" en photométrie de flamme. Contrairement à ce que l'on pourrait croire, ce problème ne provient pas de la séparation chromatographique mais de la détection de l'étain lui-même. En effet ces traînées de pics sont attribuées à la volatilité limitée de certains produits de combustion de l'étain. Il est possible de les réduire grâce à des réglages du détecteur et notamment en modifiant :

- la température du détecteur,
- les débits de gaz permettant le fonctionnement discontinue de la flamme.

L'ensemble de ce travail de réglage et d'optimisation a été réalisé avec des solutions étalons préparées dans de l'eau suprapure (millipore, 18MΩ).

4.2.2.1. Réglage de la fenêtre de mesure

Deux paramètres permettent le réglage de la période d'émission photométrique à intégrer : le retard de mesure ("gate delay") et le temps ou fenêtre de mesure ("gate width"). Plusieurs essais ont été réalisés en faisant varier le temps de mesure entre 0,5 et 10 ms. Aucune influence notable sur la sensibilité n'a été constatée. Il est cependant évident, comme le montre la Figure 7 page 73, que la meilleure sélectivité vis à vis des principaux interférents de l'étain est obtenue avec un temps de mesure court.

Les conditions opératoires conduisant à la meilleure sélectivité peuvent donc être simplement déduite des profils d'émission et sont les suivantes :

- ***Retard de mesure : 3 millisecondes***
- ***Temps de mesure : 2 millisecondes***

La fenêtre électronique ainsi choisie permet un départ de mesure après l'émission des produits de combustion de la flamme, une durée de mesure pendant l'émission maximale de l'étain, avant et après l'émission des principaux interférents.

S'il est difficile de conclure sur le niveau de sélectivité lors de l'emploi de solutions standards, il est important de noter que lors des nombreuses applications réalisées ultérieurement sur les eaux naturelles et les boues de stations d'épuration aucune interférence n'a gêné les analyses. La sélectivité a été plus particulièrement étudiée au § 6.5 page 90.

4.2.2.2. Température du détecteur

Le constructeur de l'appareil préconise deux modes de fonctionnement à basse température (150°C) ou à haute température (350°C).

Concernant les composés organostanniques, plusieurs approches sont envisagées pour réduire les traînées de pics (Jing *et al*, 1998) :

- soit augmenter des débits gazeux et utiliser le détecteur à haute température, facilitant la volatilisation des composés organostanniques,
- soit diminuer la température du détecteur autant que possible sans entraîner de recondensations. Cette manière de procéder diminue la vaporisation de l'étain réduisant ainsi les traînées. Cependant dix à vingt minutes peuvent être nécessaires avant que le détecteur n'évacue les dépôts d'étain formés.

La réalisation d'essais à haute et basse température, nous a conduit à choisir avec une température de détecteur à **350°C**. De plus, dans ces conditions, les délais nécessaires à l'évacuation des dépôts d'étain sont courts ce qui convient à une technique analytique destinée à l'analyse de routine.

4.2.2.3. Optimisation des débits de gaz de la flamme

L'optimisation de la flamme a été effectuée avec des solutions standards contenant 100 ng(Sn).L^{-1} de chacun des douze composés organostanniques (4 butylétains, 3 phénylétains, 3 octylétains, le tricyclohéxylétain et le tripropylétain).

Les filtres dont le maximum de transmittance se situe à 590 nm (liaison Sn-H) et à 390 nm (liaison Sn-C) ont été choisis.

Dans la suite de ce travail :

- le filtre spécifique de l'émission de la liaison Sn-C à 390 nm (BG12- SCHOTT France) est appelé ***filtre Sn-C***,
- le filtre spécifique de l'émission de la liaison Sn-H à 590 nm (OG590 - SCHOTT France) est appelé ***filtre Sn-H***.

Compte tenu du nombre et de la nature des paramètres, la méthodologie des plans d'expériences a une nouvelle fois été utilisée pour mener cette optimisation. Chaque expérience est réalisée une fois sauf l'expérience au centre (notée "0") qui a été répétée six fois. Cette procédure permet de déterminer la précision expérimentale au travers de l'écart-type (σ) du point "0" et d'ajuster les résultats obtenus sur plusieurs jours.

Deux optimisations ont été menées en parallèle, chacune étant relative à une longueur d'onde de détection donnée. La démarche suivie est identique à celle précédemment décrite au §3.3.2. page 53.

Les deux plans factoriels ont été construits sur la base de trois facteurs correspondant aux trois débits et aux deux niveaux ± 1. Pour chaque filtre, un modèle linéaire a dans un premier temps été proposé afin d'ajuster les résultats expérimentaux. Il n'a pu être validé et l'utilisation d'un plan d'optimisation comprenant deux niveaux supplémentaires $\pm\alpha = N^{1/4}$ (N= 8 =nombre d'expérience dans le plan initial, α=1.68) s'est avéré nécessaire. Les N expériences initiales plus les expériences complémentaires ont permis de proposer un modèle de second ordre. Grâce à une analyse de la variance, la signification globale de chaque modèle a été déterminée et la vérification de l'absence d'erreur systématique a été établie. Ces résultats ont conduit à valider chacun des modèles quadratiques décrivant la variation des réponses en fonction des débits.

α. Domaine expérimental

Les débits de gaz de la flamme suggérés par le constructeur pour l'utilisation du PFPD avec l'azote comme gaz vecteur sont les suivants : AIR 1= 17 mL.min^{-1}, AIR 2= 10 mL.min^{-1}, H_2= 14 mL.min^{-1}.

Ces débits ont initialement été optimisés pour l'analyse des composés soufrés. Il est indiqué qu'une augmentation des débits de 50 à 100% contribue à réduire la formation de traînées de pics des composés stanneux (Jing *et al*, 1998).

Ainsi, étant donné le principe de fonctionnement du PFPD, les trois débits de gaz (AIR 1, AIR 2 et H_2) (cf. Figure 4 page 70) ont été pris comme facteurs dans les deux plans composites centrés incluant 15 expériences (N=8 expériences du plan initial, 1 expérience au point "0" et 6 expériences complémentaires) et relatifs aux deux longueurs d'onde de détection (Sn-C et Sn-H). Les domaines expérimentaux ont été définis à partir des conseils du constructeur, les niveaux bas et haut ont été déterminés en faisant varier ces débits jusqu'à des valeurs limites telles qu'elles permettent un débit suffisant pour que la flamme s'allume correctement.

Remarque: Les niveaux retenus ne sont pas identiques pour les deux filtres. En effet, pour la réalisation de l'optimisation avec le filtre Sn-H, le PFPD était équipé de vannes manuelles qui nous permettaient de faire varier les débits de gaz sans borne. Puis, afin de faciliter les manipulations d'ajustement des gaz, les vannes manuelles ont été remplacées par des vannes électroniques. Or ces nouvelles vannes ne permettent pas d'augmenter les débits au-delà de 30 mL.min^{-1}.

Les valeurs retenues définissant le domaine expérimental sont présentées dans le Tableau 22 :

		Sn-H			Sn-C		
		Niveaux			Niveaux		
		$-\alpha$	0	$+\alpha$	$-\alpha$	0	$+\alpha$
FACTEURS Débits (mL.min^{-1})	(1) AIR 1	8	19	30	8	19	30
	(2) AIR 2	6	25	45	6	18	30
	(3) H_2	13	32	50	13	21	30

$\alpha = 1.68$

Tableau 22 : Définition du domaine expérimental

β. Choix des réponses

Les réponses étudiées sont les suivantes:

- **la sensibilité de la détection** est estimée par les hauteurs des pics chromatographiques de tous les composés organostanniques analysés notées h(Sn-H) et h(Sn-C). Les réglages favorisant des pics hauts sont considérés comme correspondant à une détection plus sensible.

- **la qualité de la détection** est évaluée par les facteurs de résolution entre les pics susceptibles de se recouvrir (c'est-à-dire MBT, TPrT, DBT, MPhT et TBT), notées Rs(Sn-H) et Rs(Sn-C). Bien que le facteur de résolution soit généralement lié à la colonne, nous avons choisi d'utiliser ce paramètre comme réponse pour optimiser la détection puisqu'il permet de tenir compte de la forme des pics chromatographiques et notamment de leur largeur. Par ce paramètre **les traînées de pics** ont été estimées en fonction des réglages des débits de gaz du détecteur.

χ. *Effets des facteurs*

Les expériences du plan initial ont été effectuées sur deux jours. Les effets des débits de gaz et leurs interactions montrent que leur influence est la même sur la hauteur des pics et sur la résolution. C'est pourquoi seules les moyennes des facteurs de résolution entre les pics consécutifs ont été présentées dans la suite de l'étude. Ils sont notés $\overline{R}_S$ (Sn-H) et $\overline{R}_S$ (Sn-C).

Les trois débits de gaz ont des effets significatifs sur la résolution des pics, pour les deux longueurs d'onde utilisées.

L'expérience "0" fait clairement apparaître que les réponses étudiées varient de façon non-linéaire dans le domaine expérimental précédemment défini.

Détermination des conditions opératoires

Les résultats des plans, incluant les expériences des plans initiaux et les expériences complémentaires, ont permis de proposer les modèles suivants avec des termes d'ordre 2 :

$$\overline{R}_S\text{(Sn-H)} = 4.0+0.1\,(AIR1)+0.1\,(AIR2)+0.1\,(H_2)+0.2\,(AIR1.H_2)+0.1\,(AIR2.H_2)-0.1(AIR1)^2-0.1(H_2)^2 \quad \{8\}$$

R^2-0.994

$$\overline{R}_S\text{(Sn-C)} = 4.7+0.7\,(AIR1)+0.3\,(AIR2)+0.4\,(H_2)-0.6(AIR1)^2-0.6(H_2)^2 \quad \{9\}$$

R^2-0.9948

où AIR 1, AIR 2 et H_2 sont pris selon leurs niveaux codés (entre $-\alpha$ =-1.68 et $+\alpha$=+1.68).

La validation de ces modèles a été effectuée en comparant les valeurs des réponses ($\overline{R}_S$ (Sn-H) et $\overline{R}_S$ (Sn-C)) expérimentales et calculées, ainsi que par l'étude de la variance. La moyenne des écarts entre les valeurs expérimentales et calculées est respectivement 0.10 pour la réponse $\overline{R}_S$ (Sn-H) et 0.80 pour la réponse $\overline{R}_S$ (Sn-C). Ces différences sont inférieures ou égales à 2σ (σ représentant l'écart-type de l'expérience "0" répétée six fois; et étant respectivement égal à 0.05 et 0.4). Le coefficient de corrélation (R^2) de chaque modèle est supérieur ou égal à 0.994; ce qui signifie que 99.4% au moins des variations des réponses peuvent être expliquées par ces modèles.

L'analyse de la variance dans un intervalle de confiance de 95% montre également que chaque modèle est significatif et ne présente pas d'erreur systématique. L'ensemble de ces résultats a ainsi permis de valider les modèles proposés.

L'étape d'optimisation a été réalisée par le tracé des courbes de réponses à partir des modèles validés. Ces courbes sont présentées dans la Figure 8 (a- (Sn-H) et b- (Sn-C)) :

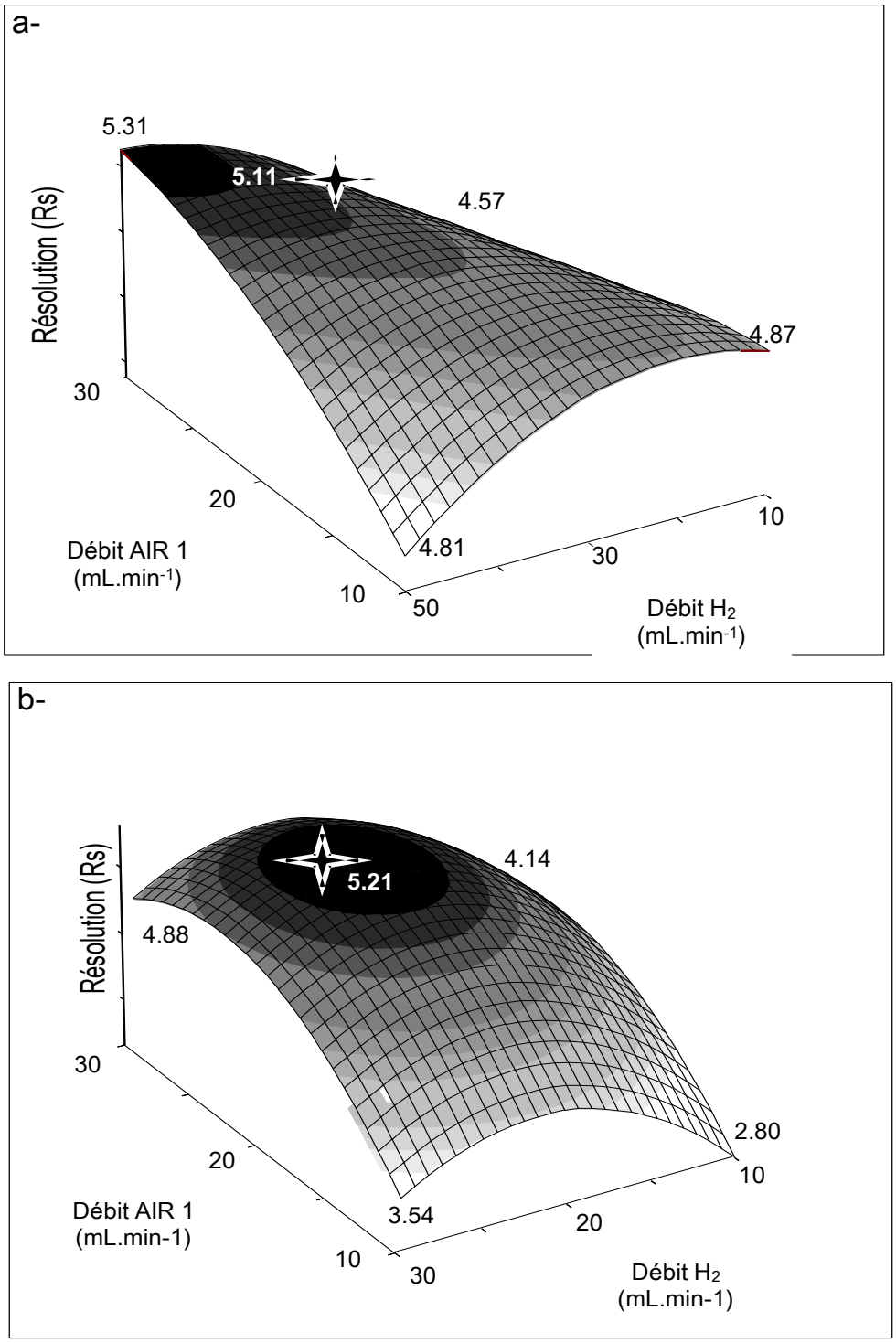


Figure 8 : Optimisation de la détection : courbes d'iso-réponses du facteur de résolution pour l'émission Sn-H (a) et Sn-C (b).

Ces courbes montrent que les variations des facteurs de résolution présentent une zone optimale dans le domaine expérimental (zone noire).

Les débits de gaz permettant d'obtenir les optima de chaque courbe sont présentés dans le Tableau 23 et sont appelés "optimum". Toutefois, pour le filtre Sn-H, les conditions opératoires fixées ne sont pas exactement les conditions optimales puisque l'appareil est équipé de vannes électroniques ne permettent pas de d'augmenter les débits au-delà de 30 mL.min^{-1}. Donc, grâce aux modèles établis et aux courbes d'iso-réponses, nous avons sélectionné et retenu le meilleur compromis dans un domaine de variation désormais réduit. Les valeurs retenues sont présentées dans le Tableau 23 et repérées par une étoile sur la Figure 8. Il est intéressant de noter que ces conditions opératoires restent dans la zone optimale.

		Sn-H		Sn-C
		optimum	***retenu***	***optimum***
FACTEURS Débits (mL.min^{-1})	(1) AIR 1	27	***25***	***22***
	(2) AIR 2	39	***30***	***30***
	(3) H_2	41	***30***	***25***

Tableau 23 : Réglages optimaux des débits de gaz et conditions opératoires retenues Réglages optimaux

La méthode des plans d'expériences a donc permis d'optimiser les débits de flamme du PFPD pour permettre une détection des composés organostanniques qualitativement et quantitativement performante.

Les débits nécessaires au bon fonctionnement du FPD et du PFPD sont comparés dans le Tableau 24 :

Tableau 24 : Débits optimaux pour le fonctionnement du FPD et du PFPD

Débits (ml.min^{-1})	FPD*	***PFPD***	
		Sn-H	***Sn-C***
AIR TOTAL	240	***55***	***52***
HYDROGENE	185	***30***	***25***
Make-up	30	**-**	**-**

** Carlier-Pinasseau, 1996*

Le PFPD présente donc l'avantage d'utiliser des débits de gaz cinq fois moins importants que le FPD sans avoir recours à un make-up. De plus, le rapport comburant/carburant(AIR/H_2) est plus faible en PFPD ce qui signifie que la flamme est plus riche en hydrogène favorisant à priori l'émission de Sn-H.

La Figure 9 présente un exemple de chromatogramme obtenus pour une solution étalon de composés organostanniques à 100 ng(Sn).L^{-1} avec la technique optimisée (filtre Sn-C).

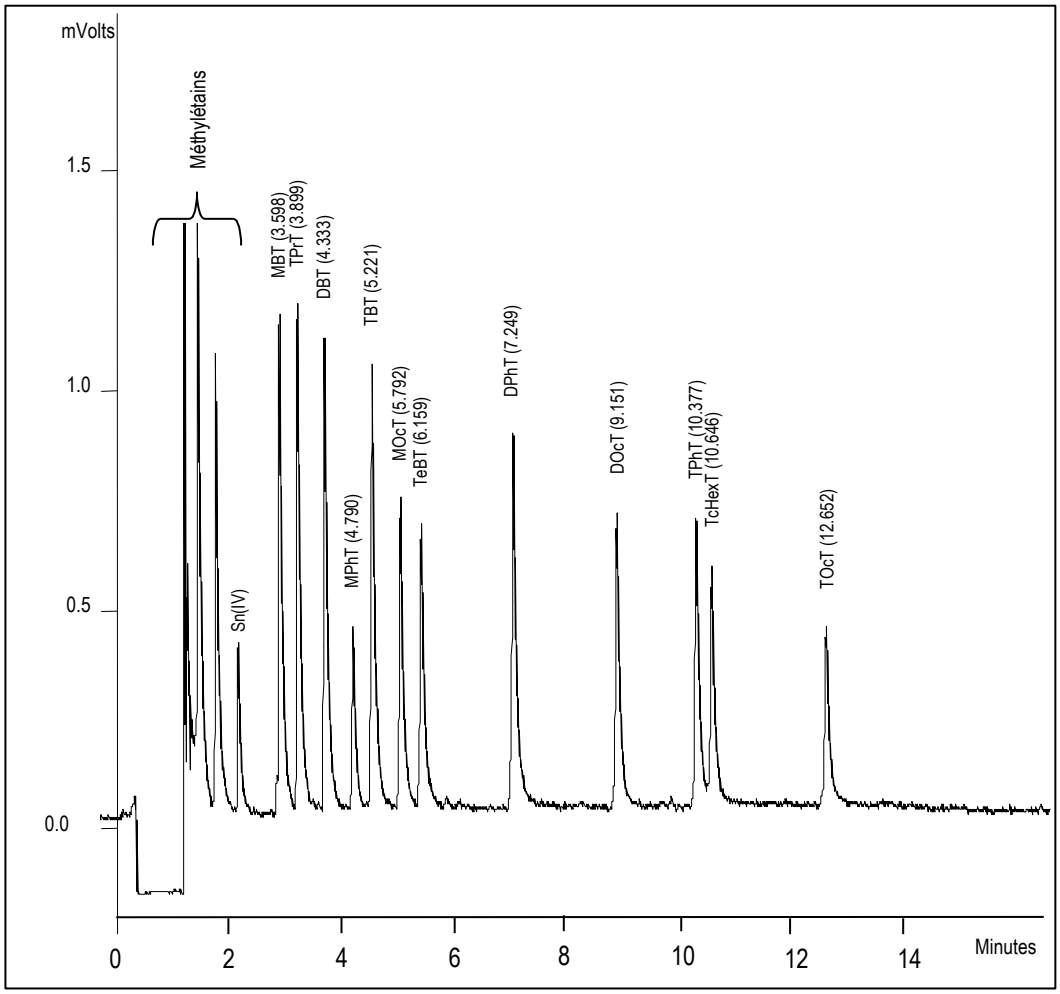


Figure 9 : Chromatogramme obtenu par GC-PFPD : solution étalon de composés organostanniques à 100 ng(Sn).L^{-1}

5. METHODE DE DOSAGE

Des variations de la réponse des composés organostanniques selon les matrices analysées ont été observées lors de l'analyse d'échantillons environnementaux par GC-FPD après éthylation par le tétraéthylborate de sodium (Montigny *et al.,* 1998). Ces mêmes variations sont observées lorsque la détection est effectuée par PFPD.

Ainsi, il est nécessaire de réaliser la quantification des composés organostanniques présents dans les

différents matériaux par deux méthodes complémentaires, la méthode des ajouts dosés et de l'étalonnage interne. Un étalon interne doit donc être choisi tel qu'il n'interfère pas avec les solutés dosés et que sa chimie soit suffisamment proche de celle des composés à doser. Dans la littérature, différents étalons sont utilisés pour la détermination des butyl- et phénylétains. On trouve le diméthylétain (DMT) (Martin-Landa *et al.,* 1991), le triéthylétain (TET) (Hattori *et al.,* 1991), le tétrabutylétain (TeBT) (Tolosa *et al.,* 1992), les mono-, di- et tripentylétains (Fent *et al.,* 1989) et le tripropylétain (TPrT) le plus couramment utilisé (Fent *et al.,* 1991; Carlier-Pinasseau *et al.,* 1996; Michel *et al.,* 1991). Considérant les données bibliographiques (Montigny *et al.*, 1998) et les composés commercialisés, le TPrT a été retenu comme étalon interne pour nos travaux.

En chromatographie la réponse d'un composé i (surface du pic S_i) est proportionnelle à la masse de substance introduite (m_i) dans le système analytique selon la relation {10}:

$$\boxed{\frac{m_i}{m_E} = K_{i/E} * \frac{S_i}{S_E}} \qquad \{10\}$$

où $K_{i/E}$ est le coefficient de réponse relatif de i par rapport à un étalon E

et m_E et S_E représentent respectivement les masses et surfaces de E.

Un premier dosage est effectué par ajouts dosés. Dans cette méthode, l'échantillon lui-même est utilisé comme matrice pour l'étalonnage. Après avoir réalisé quelques analyses à l'aide d'injection de l'échantillon, on effectue des ajouts dosés des constituants à déterminer dans des quantités voisines de celles initialement présentes. L'accroissement de l'aire des pics de chaque composé entre les deux analyses est lié à l'ajout et permet de déterminer la quantité initiale de chaque composé. La détermination expérimentale des coefficients de réponse relatifs inverses ($K'_{i/E}$) est alors possible et est effectuée à partir de la relation {11} :

$$\boxed{\frac{S_i}{S_E} = \frac{1}{K_{i/E}} * \frac{m_i}{m_E} = K'_{i/E} * \frac{m_i}{m_E}}. \qquad \{11\}$$

Par la suite, pour des raisons de commodité, nous considérerons uniquement le coefficient $K'_{i/E}$, que nous appellerons "coefficient de réponse" correspondant à la pente de la droite reliant la surface relative en fonction de la masse relative du composé par rapport à l'étalon interne.

La méthode des ajouts dosés est indispensable puisqu'elle permet de déterminer les coefficients de réponse $K'_{i/E}$ de l'ensemble de l'appareillage dans les conditions utilisées pour une matrice donnée. Cependant elle est longue et fastidieuse, c'est pourquoi pour réaliser des dosages dans un temps plus court, les dosages suivants (trois ou quatre) sont réalisés par étalonnage interne en utilisant le

coefficient de réponse calculé par ajouts dosés. Les masses de chaque soluté sont alors obtenues par la relation {12}.

$$m_i = \frac{1}{K'_{i/E}} * \frac{S_i}{S_E} * m_E. \qquad \{12\}$$

Ce processus de quantification permet de déterminer la quantité d'analyte dosé en s'affranchissant des effets de matrice, puisqu'elle corrige les éventuelles exaltations ou inhibitions dues à la nature de l'échantillon.

6. LES PERFORMANCES DE LA TECHNIQUE ANALYTIQUE OPTIMISEE

6.1. Exactitude de la méthode de mesure

L'ISO 5725 utilise deux termes pour définir l'exactitude d'une méthode de mesure :

- la "fidélité" qui se réfère à l'étroitesse de l'accord entre les résultats d'essais,
- la "justesse" qui se rapporte à l'étroitesse de l'accord entre la moyenne arithmétique d'un grand nombre de résultats d'essais et la valeur de référence vraie ou acceptée,

6.1.1. Fidélité

Le terme général pour la variabilité entre les mesures répétées est appelé **fidélité**. Selon la norme AFNOR (NF ISO 5725-1; 1994), deux conditions de fidélité, appelées répétabilité et reproductibilité ont été jugées nécessaires et, dans de nombreux cas pratiques, utiles pour la description de la variabilité d'une méthode de mesure.

La répétabilité représente "*la fidélité sous des conditions où les résultats d'essais indépendants sont obtenus par la même méthode sur des individus d'essais identiques dans le même laboratoire par le même opérateur, utilisant le même équipement et pendant un court instant*" (norme [ISO 3534-1]).

La reproductibilité correspond à "*la fidélité sous des conditions où les résultats d'essai sont obtenus par la même méthode sur des individus d'essais identiques dans différents laboratoires, avec différents opérateurs et utilisant des équipements différents".* (norme [ISO 3534-1]). Ici, n'ayant pu travailler avec d'autres laboratoires, seule la répétabilité a été considérée.

La répétabilité est déterminée à partir de six injections consécutives de 2 µL d'une solution standard S contenant les composés butylés, phénylés, octylés et le tricyclohéxylétain. Chaque composé est présent à une concentration de 100 ng(Sn).L^{-1} dans de l'eau suprapure, ainsi que le tripropylétain utilisé comme standard interne. Le rapport des surfaces (S_i/S_E) obtenues lors des six injections permet de calculer les écarts-types relatifs (RSD : Relative Standard Deviation) et d'estimer la répétabilité. Les résultats obtenus avec le PFPD avec les filtres Sn-C et Sn-H sont du même ordre de grandeur. La

répétabilité moyenne du PFPD ainsi que celle du FPD avec le filtre interférentiel à 611 nm (Carlier-Pinasseau, 1996) sont reportés dans le Tableau 25 :

Tableau 25 : Répétabilité exprimée par les écarts types relatifs (RSD) (n=6)

	Répétabilité RSD (%) *(n=6)*	
COMPOSES	GC-FPD	GC-PFPD
MBT	5	3
DBT	8	2
TBT	8	7
TeBT	7	8
MPhT	8	3
DPhT	10	1
TPhT	12	6
MOcT	-	1
DOcT	-	4
TOcT	-	6
TcHexT	-	8

La répétabilité est comprise entre 1 et 8% selon les composés, ce qui est très satisfaisant. Elle est du même ordre de grandeur qu'en GC-FPD avec toutefois une amélioration notable pour le DPhT et le TPhT.

6.1.2. Justesse

La "justesse" d'une méthode de mesure présente de l'intérêt lorsqu'il est possible de concevoir une valeur vraie pour la propriété mesurée. Bien que pour certaines méthodes de mesure, la valeur vraie ne soit pas connue exactement, il est possible d'avoir une valeur de référence acceptée pour la propriété mesurée. Par exemple, la valeur de référence acceptée peut être établie si des matériaux de référence appropriés sont disponibles ou bien par rapport à une autre mesure ou par la préparation d'un échantillon connu. La justesse d'une méthode de mesure peut alors être recherchée en comparant la valeur de référence acceptée avec le niveau des résultats donnés par la méthode de mesure (NF ISO 5725-1; 1994).

❖ *Matériau de référence*

Un sédiment de référence certifié, le PACS-2, a été analysé. Ce sédiment marin lyophilisé proposé par le Conseil National de Recherches du Canada (CNRC) est certifié en :

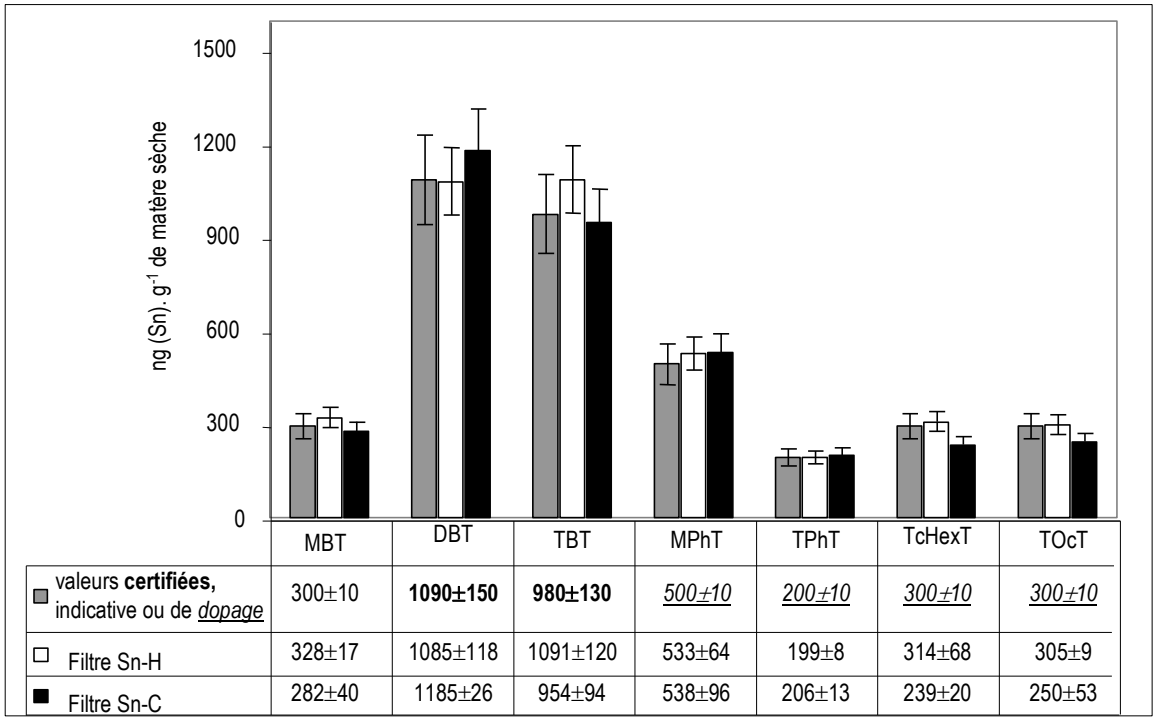
- DBT = (1.09 $\pm$ 0.15) µg(Sn).g^{-1} soit (1090 $\pm$ 150) ng(Sn).g^{-1} de matière sèche,
- TBT = (0.98 $\pm$ 0.13) µg(Sn).g^{-1} soit (980 $\pm$ 130) ng(Sn).g^{-1} de matière sèche

Une valeur indicative est également donnée pour le MBT = 0,3 µg(Sn).g^{-1} soit 300 ng(Sn).g^{-1}.

Nous avons en plus dopé le sédiment avec d'autres composés:

- MPhT à 500 ng(Sn).g^{-1}
- TPhT à 200 ng(Sn).g^{-1}
- TOcT à 300 ng(Sn).g^{-1}
- TcHexT à 300 ng(Sn).g^{-1}

Après extraction acide d'un gramme d'échantillon et éthylation/extraction, les composés organostanniques ont été analysés par GC-PFPD successivement avec le filtres Sn-C et Sn-H. Les résultats obtenus, exprimés en ng(Sn).g^{-1} de matière sèche ± l'écart type sont rassemblés dans la Figure 10 :



	MBT	DBT	TBT	MPhT	TPhT	TcHexT	TOcT
valeurs **certifiées,** indicative ou de *dopage*	300±10	**1090±150**	**980±130**	*500±10*	*200±10*	*300±10*	*300±10*
Filtre Sn-H	328±17	1085±118	1091±120	533±64	199±8	314±68	305±9
Filtre Sn-C	282±40	1185±26	954±94	538±96	206±13	239±20	250±53

Figure 10 : Résultats de l'analyse par GC-PFPD avec les filtres Sn-C et Sn-H du PACS 2 dopé

Les résultats de l'analyse, par GC-PFPD dans les conditions optimisées, du sédiment certifié sont très satisfaisants. On obtient une excellente corrélation des concentrations que ce soit pour les valeurs certifiées, de dopage ou indicatives et cela avec les filtres Sn-H et Sn-C.

Aucune interférence n'a gêné l'analyse ce qui démontre que la détection avec le filtre Sn-C est suffisamment sélective pour ce type d'échantillon.

❖ *Eau de rivière dopée*

La méthode mise au point vise également à analyser les composés organostanniques dans les eaux naturelles. Ainsi une eau de rivière prélevée dans une zone urbaine (Gave-de-Pau) a été dopée

"en aveugle" avec différents composés organostanniques à des concentrations comprises entre 120 et 180 ng(Sn).L^{-1}. La valeur de référence acceptée (concentration du dopage) est ainsi établie par la préparation d'un échantillon connu.

La justesse de la technique optimisée est estimée après l'analyse, en conditions de routine, de l'eau de rivière par comparaison avec :

- la "valeur de référence",
- la valeur obtenue par une autre mesure réalisée avec un GC-FPD.

Les résultats sont présentés dans le Tableau 26 :

Tableau 26 : Détermination de la teneur en composés organostanniques dans une eau de rivière dopée

	Valeurs de référence (ng(Sn).L^{-1})	CONCENTRATIONS MESUREES (ng(Sn).L^{-1})	
		GC-FPD	***GC-PFPD***
MBT	145±10	124±14	***147±21***
DBT	120±10	120±4	***130±3***
TBT	180±10	163±21	***194±30***
DPhT	120±10	130±47	***140±18***
TPhT	180±10	200±50	***243±58***
TcHexT	180±10	196±9	***187±29***
DOcT	120±10	119±32	***124±6***
TOcT	180±10	164±21	***180±33***

Les concentrations mesurées avec la technique GC-PFPD optimisée corrèlent de manière satisfaisante avec les valeurs de référence (dopage) ainsi qu'avec les valeurs obtenues par l'analyse GC-FPD.

La technique analytique optimisée se montre donc exacte c'est-à-dire qu'elle présente à la fois une justesse et une fidélité des résultats satisfaisantes.

6.2. Limites de détection

Afin de déterminer ces limites, nous avons tracé les droites d'étalonnage de chaque composé en utilisant le TPrT comme étalon interne. Les coefficients de réponse relatifs ($K'_{i/E}$) ont été calculés en utilisant les filtres Sn-C et Sn-H.

Les limites de détection (LD) ont été déterminées selon la norme IUPAC qui préconise la réalisation de 20 blancs afin d'estimer la moyenne de la ligne de base et son écart-type.
Ainsi on a la relation {13} :

$$LD = \frac{t.\sigma}{K'_{i/E}} \qquad \{13\}$$

avec : - t : coefficient de Student (t=3 pour un intervalle de confiance de 99.86%),

- σ: écart-type du bruit de fond calculé sur 20 blancs,

- $K'_{i/E}$: pente de la droite d'étalonnage $S_i/S_E=f(m_i/m_E)$: coefficient de réponse relatif du composé étudié

Les limites de détection sont calculées sur l'ensemble du processus analytique c'est-à-dire : la dérivation et l'analyse chromatographique.
Les LD obtenues en utilisant le PFPD avec les filtres Sn-C et Sn-H sont reportées dans le Tableau 27. A titre comparatif, les LD calculées en utilisant le FPD avec le filtre interférentiel à 611 nm sont également présentées (seul le détecteur change, toutes conditions étant égales par ailleurs).

Tableau 27 : Limites de détection des onze composés organostanniques

	FPD *		PFPD			
	Filtre interférentiel		Filtre Sn-H		Filtre Sn-C	
	LDrelatives ng(Sn).L^{-1}	*LDabsolues pg(Sn)*	LDrelatives ng(Sn).L^{-1}	*LDabsolues pg(Sn)*	LDrelatives ng(Sn).L^{-1}	*LDabsolues pg(Sn)*
MBT	5.5	*5.5*	1.2	*0.5*	0.3	*0.10*
DBT	5.1	*5.1*	0.9	*0.4*	0.2	*0.07*
TBT	4.3	*4.3*	0.7	*0.3*	0.2	*0.07*
TeBT	-	-	4.0	*0.6*	0.4	*0.14*
MPhT	9.9	*9.9*	0.8	*1.6*	1.0	*0.38*
DPhT	4.1	*4.1*	0.8	*0.3*	0.2	*0.07*
TPhT	5.9	*5.9*	1.0	*0.4*	0.3	*0.10*
MOcT	-	-	1.2	*0.5*	0.3	*0.12*
DOcT	-	-	1.3	*0.5*	0.3	*0.13*
TOcT	-	-	1.4	*0.6*	0.4	*0.15*
TcHexT	-	-	1.6	*0.6*	0.5	*0.20*

**: (Carlier-Pinasseau, 1996)*

Les performances de la technique analytique sont considérablement améliorées grâce à l'utilisation du photomètre de flamme pulsée par rapport à celles obtenues avec le photomètre de flamme classique. En effet, l'utilisation des filtres Sn-H et Sn-C permet de travailler, respectivement,

avec une technique 5 à 10 et 10 à 30 fois plus sensible que la photométrie de flamme classique.

Désormais, les limites de détection atteintes sont de l'ordre de 200 à 500 pg(Sn).L^{-1} pour les onze composés organostanniques étudiés, à l'exception du MPhT (LD = 1000 pg(Sn).L^{-1}).
Il apparaît peu significatif de comparer les limites de détection que nous avons obtenues après optimisation aux valeurs de la littérature puisqu'il n'existe, à notre connaissance, qu'une seule publication traitant de l'application du PFPD aux dosages des composés organostanniques (Jacobsen *et al.*, 1997). Jacobsen utilise le détecteur à photométrie de flamme pulsée dans les conditions données par le constructeur avec le filtre à 390 nm (émission Sn-C). Les limites de détection absolues obtenues sont 0.30 pg Sn pour le tétra(n-propyl)étain, 0.20 pg Sn pour le tétra(n-butyl)étain et 0.40 pg Sn pour le tétra(n-phényl)étain. Seul le TeBT a été étudié dans cette étude, la limite de détection que nous avons obtenue pour ce composé est du même ordre de grandeur (0.16 pg Sn).

6.3. Limites de quantification

Les limites de détection calculées correspondent à des valeurs théoriques souvent peu significatives. C'est pourquoi il est intéressant de calculer également les limites de quantification (LQ) qui sont plus proches de la réalité expérimentale puisqu'elles représentent un indicateur des capacités effectives de la technique s'agissant d'échantillons réels. Ces limites expriment la plus petite concentration d'analyte qui peut être déterminée quantitativement avec une incertitude acceptable. (Quevauviller, 2000).

$$\boxed{LQ = \frac{t.S_b}{K'_{i/E}}} \qquad \{14\}$$

avec :
- t : coefficient de Student (t=3 pour un intervalle de confiance de 99,86%),
- S_b : surface moyenne du bruit de fond calculée sur 20 blancs,
- $K'_{i/E}$: pente de la droite d'étalonnage du composé étudié

Les limites de quantification calculées en utilisant les filtres Sn-C et Sn-H ainsi que celles calculées en utilisant le FPD avec le filtre interférentiel à 611 nm (Carlier-Pinasseau, 1996) sont reportées dans le Tableau 28 :

Tableau 28 : Limites de quantification des onze composés organostanniques

	LQ **ng(Sn).L^{-1}**		
	FPD *	PFPD	
	Filtre interférentiel	Filtre Sn-H	Filtre Sn-C
MBT	7.9	4.2	1.9
DBT	7.3	3.1	1.4
TBT	14.1	2.6	1.3
TeBT	-	5.1	2.6
MPhT	16.1	14.21	7.1
DPhT	5.9	2.6	1.3
TPhT	8.4	3.4	1.9
MOcT	-	4.2	2.2
DOcT	-	4.5	2.3
TOcT	-	4.9	2.7
TcHexT	-	5.7	3.6

**: (Carlier-Pinasseau, 1996*

L'utilisation du PFPD permet de diminuer les limites de quantification obtenues avec le FPD. Grâce à l'optimisation du détecteur à photométrie de flamme pulsée, nous sommes désormais capables de quantifier les composés organostanniques présents dans les échantillons à des concentrations limites comprises entre 1.3 et 3.6 ng(Sn).L^{-1} selon les composés. Ceci est donc en accord avec les projets de normes européennes ISO/TC 147 et CEN/TC 230 préconisant le dosage des composés organostanniques à partir de concentrations égales à 5 ng(Sn).L^{-1}. Le MPhT est toujours le composé qui répond le moins bien et n'est quantifiable qu'à partir de 7 ng(Sn).L^{-1}, mais il n'est pas donné comme composé à doser dans le projet de norme.

Les limites de détection et de quantification sont déterminées pour l'ensemble du processus analytique incluant les étapes de dérivation et de chromatographie selon les protocoles opératoires décrits au §2.2.1 page 47 et au §2.2.2 page 49. Ces limites peuvent, **si nécessaire**, être diminuées en modifiant les conditions opératoires par :

- changement du facteur de préconcentration c'est-à-dire du rapport des volumes phase aqueuse / phase organique (tampon/isooctane)
- injection large volume : 20 à 100 µL d'échantillon sont injectés au lieu de 1 à 2 µL.

6.4. Domaine de linéarité

Le domaine de linéarité d'une mesure est la capacité d'obtenir, lors d'une procédure d'analyse,

dans un certain intervalle, des résultats directement proportionnels à la concentration (Quevauviller, 2000). Il a été établi par injection de 2 µL de solutions standard contenant des concentrations croissantes des onze composés organostanniques.

Le domaine de linéarité de chaque composé est présenté dans le Tableau 29 :

Tableau 29 : Domaine de linéarité

	FPD *	PFPD	
	Filtre interférentiel	Filtre Sn-C	
	Domaine de linéarité (pg(Sn))	*Domaine de linéarité (pg(Sn))*	*Coefficients de corrélation*
MBT	5.50-500	*0.10-600*	*0.997*
DBT	5.10-600	*0.07-800*	*0.992*
TBT	4.30-600	*0.07-800*	*0.995*
TeBT	-	*0.14-800*	*0.993*
MPhT	9.90-500	*0.38-600*	*0.991*
DPhT	4.10-600	*0.072-800*	*0.990*
TPhT	5.90-600	*0.11-800*	*0.993*
MOcT	-	*0.12-800*	*0.996*
DOcT	-	*0.13-800*	*0.993*
TOcT	-	*0.15-800*	*0.990*
TcHexT	-	*0.20-800*	*0.994*

**: (Carlier-Pinasseau, 1996)*

Le domaine de linéarité du PFPD est un peu plus étendu que pour le FPD, avec une limite de saturation à 800 ng(Sn).L^{-1} pour les di- et trisubstitués et à 600 ng(Sn).L^{-1} pour les monosubstitués.

6.5. Sélectivité du détecteur

La détection des composés organostanniques par photométrie de flamme peut être perturbée par la présence de nombreuses substances coextraites capables d'inhiber ou d'exalter le signal. Dans ce dernier cas, il s'agirait en fait de la superposition des émissions photométriques dues aux composés organostanniques et à d'autres composés ne comportant pas d'étain. Les deux principaux éléments susceptibles d'interférer sur l'émission de l'étain sont le soufre et le phosphore (Aue *et al.*, 1980 et 1992). Ces interférences ne sont généralement pas gênantes lors de la spéciation des composés butylés et phénylés dans les matrices environnementales (Marr *et al.*, 1997). En effet, il s'est avéré que les composés interférents ne sont pas dans la plupart des cas élués en même temps que les composés organostanniques analysés (Montigny *et al.*, 1998). Ils deviennent problématiques lorsque tous les composés organostanniques doivent être analysés (méthyl-, butyl-, phényl-, octyl- et cyclohéxylétains) dans des matrices complexes. De plus, la présence de matière organique dissoute peut également

rendre délicate l'analyse chromatographique par apparition de massifs et de discontinuité de la ligne de base. Dans ces conditions, le FPD ne constitue plus un détecteur assez sélectif.

Au cours de nos travaux, diverses matrices environnementales ont été analysées avec la méthode GC-PFPD optimisée. **Aucune interférence gênante n'a été détectée lors des analyses, même pour des matrices complexes**. La sélectivité du PFPD semble donc considérablement accrue par rapport à celle du FPD.

Cette amélioration est particulièrement visible lors de l'analyse de matériaux biologiques. Par exemple lors de l'analyse d'un échantillon d'huître, matrice riche en matière organique, les chromatogrammes de la ***Figure 11*** ont été obtenus avec le FPD d'une part et le PFPD (filtre Sn-C) d'autre part. Le chromatogramme obtenu avec le GC-FPD a été grossi 25 fois.

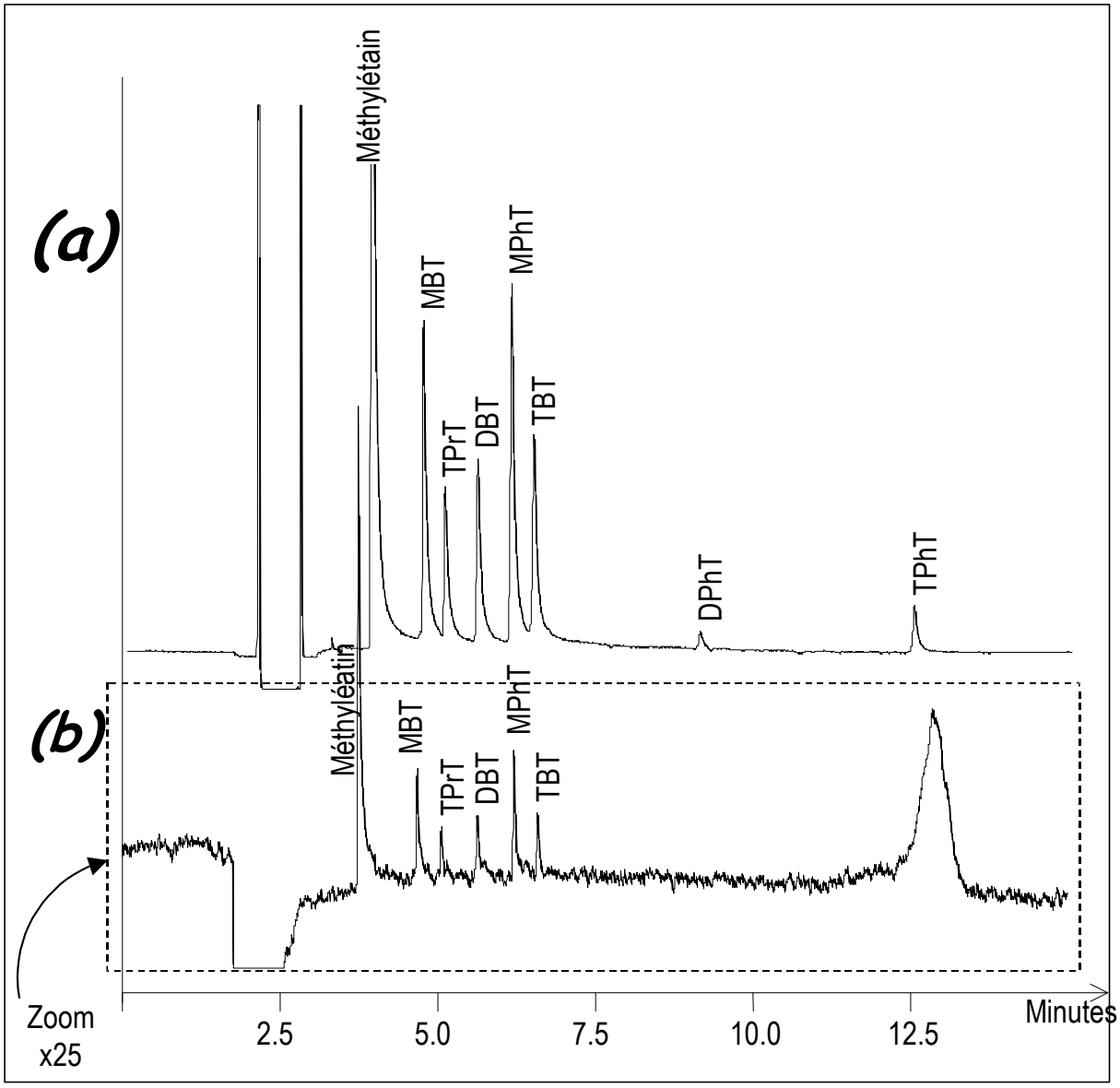


Figure 11 : Chromatogramme d'un échantillon d'huître (a- GC-PFPD et b- GC-FPD)

Lors de l'analyse en GC-FPD, un massif interférent apparaît au temps de rétention du TPhT, masquant ce dernier. On constate que l'utilisation du PFPD permet non seulement de s'affranchir de cette interférence qui apparaît fréquemment dans ce type de matrice mais également de détecter le DPhT et le TPhT, ce qui était impossible avec le FPD.

L'emploi du filtre Sn-C permet d'atteindre les limites de détection les plus basses avec une sélectivité accrue, les analyses de routine seront donc effectuées avec ce filtre. Toutefois, si des problèmes d'interférences subsistent l'utilisation du filtre Sn-H (interchangeable aisément) pourra être envisagée. Ceci impliquera une diminution de sensibilité, qui reste tout de même proche du ng(Sn).L^{-1}, mais une sélectivité plus grande (Jiang, 1996).

7. CONCLUSION

L'optimisation de la conservation des échantillons aqueux et la mise au point d'une technique analytique utilisant le photomètre de flamme pulsée ont été réalisées grâce à la méthodologie des plans d'expériences.

Le protocole de conservation des échantillons aqueux permet d'éviter tout problème de dégradation et donc de modification de spéciation durant une période suffisamment longue pour permettre le transport et l'analyse.

Les objectifs que nous nous étions fixés sont donc atteints. Le suivi en routine des onze composés organostanniques dans les eaux et les matrices environnementales à des concentrations inférieures au ng(Sn).L^{-1} peut désormais être effectué, sans problème d'interférence, ceci grâce à l'utilisation du détecteur à photométrie de flamme pulsée qui assure :

- *une meilleure sélectivité* non seulement vis à vis du carbone mais aussi vis à vis du soufre principal interférent lors de l'analyse des composés organostanniques en photométrie de flamme classique.
- *une augmentation de la sensibilité* grâce à l'utilisation de filtres optiques à bande passante large. La sélectivité étant considérablement améliorée, l'utilisation de filtre interférentiel n'est plus nécessaire.

Les conditions analytiques préconisées, sont résumées dans le Tableau 30:

Tableau 30 : Conditions opératoires retenues pour la spéciation des composés organostanniques dans les eaux

ETAPES	Paramètres	Données optimisées
PRELEVEMENT	Nature du flaconnage……	Polyéthylène
	Décontamination……	HNO_3 10%
	Filtration……	0.45 µm
CONSERVATION	Nature du flaconnage……	Polyéthylène
	Température……	4°C
	Acidification……..	pH=4 avec de l'acide nitrique Obscurité
DERIVATION	Réactifs	100 mL d'échantillon à pH=4.8 0.5 mL de $NaBEt_4$ à 2% 0.5 mL d'isooctane
	Agitation	30 minutes table d'agitation elliptique (420 tours.min^{-1})
ANALYSE	**INJECTION** *Injecteur Split/Splitless VARIAN 1079*	
	Temps de séjour ……..	45 secondes
	Température de l'injecteur ……..	290°C
	Volume d'échantillon injecté……	1 à 2 µL
	SEPARATION *Chromatographe en phase gazeuse VARIAN 3800*	
	Colonne capillaire (OHIO VALLEY)	longueur de colonne = 30m, diamètre interne = 0,25mm, épaisseur du film = 0,25µm
	Phase stationnaire……..	OV 1 (polydiméthylsilicone)
	Programmation de température :	$80°C \xrightarrow{30°C/min} 180°C \xrightarrow{10°C/min} 270°C.$ (1 min) (7 min)
	Gaz vecteur	azote débit : 2 mL.min^{-1}
	DETECTION *PFPD VARIAN*	
	Température du détecteur…….	350°C
	Paramètres de le flamme Débits de gaz (mL.min^{-1})	Fitre Sn-H (OG 590) / Fitre Sn-C (BG12)
	AIR 1……...	25 / 22
	AIR 2……...	30 / 30
	H_2……	30 / 25

PARTIE III- APPLICATIONS AU SUIVI DES COMPOSES ORGANOSTANNIQUES DANS LE CYCLE HYDROLOGIQUE

L'étude bibliographique précédente a montré que les composés organostanniques sont présents dans de nombreux compartiments environnementaux et notamment dans le milieu dulcicole. Le but de ce travail est de mieux connaître le cycle hydrologique des composés organostanniques. Aussi, des contrôles et suivis de pollution ont été réalisés dans des conditions de routine en utilisant la technique GC-PFPD précédemment optimisée.

La toxicité des composés organostanniques variant en fonction du nombre p et de la nature du groupement de substitution R lié à l'atome d'étain ($R_pSn^{(4-p)+}$), plusieurs paramètres dans les différents échantillons ont été étudiés dont voici les définitions :

❖ *Répartition selon la nature du groupement organique de substitution*

La répartition en composés organostanniques selon le groupement R (R= butyl-, phényl- ou octylétains) est définie comme la somme des concentrations en composés butylés, phénylés ou octylés pour un échantillon donné dans un prélèvement donné :

$$\boxed{\Sigma R = [MRT + DRT + TR\,T + TeRT]} \qquad \{15\}$$

avec R= butyl- (B), phényl-(Ph) ou octyl- (Oc)

Les utilisations des composés organostanniques étant très variables selon la nature des radicaux de substitution (cf. I.1), ces répartitions permettent d'obtenir des indications **sur l'origine des composés**.

❖ *Répartition des composés organostanniques selon le degré de substitution*

La répartition en composés organostanniques selon le degré n de substitution est définie comme la somme des concentrations en composés mono- ou di- ou tri- ou tétrasubstitués pour un échantillon donné dans un prélèvement donné :

$$\boxed{\sum n = [B_nT + Ph_nT + Oc_nT]} \qquad \{16\}$$

avec n=1, mono-; n=2, di-; n=3, tri et n=4 tétraorganoétains

❖ *Rendement d'épuration*

Le rendement d'épuration représente le pourcentage de composés organostanniques éliminé des eaux brutes par les stations de réutilisation et d'épuration selon l'équation {17} :

$$\boxed{\text{Pourcentage d'épuration} = 100 \times \frac{\{[\text{organostanniques}]_{\text{affluent}} - [\text{organostanniques}]_{\text{effluent}}\}}{[\text{organostanniques}]_{\text{affluent}}}} \qquad \{17\}$$

A- Eaux de ressources et eaux potables

Des eaux de ressources (eau de rivière et de nappe souterraine) et des eaux potables prélevées en France ont été étudiées. Des eaux provenant d'un site de réutilisation d'eaux résiduaires situé aux Etats-Unis ont également été analysées.

1. LES COMPOSES ORGANOSTANNIQUES DANS LES EAUX DE LA REGION PARISIENNE

1.1. Sites étudiés

Les échantillons d'eaux étudiés ont été prélevés dans la Seine au niveau des villes du Pecq et d'Aubergenville (cf. Figure 12 page 97).

Ces sites présentent des caractéristiques intéressantes puisqu'ils se situent à l'aval de la ville de Paris, et en amont (Le Pecq) ou en aval (Aubergenville) de la station d'épuration d'Achères qui peut traiter jusqu'à 2.110.000 m^3 d'effluents par jour.

Une usine d'eau potable est située à Aubergenville. Cette adduction d'eau a été réalisée en 1961 par la Lyonnaise des Eaux pour palier les besoins en eau potable de la ville de Paris et ceux d'un certain nombre de communes de l'ancienne Seine et Oise. La capacité de cette usine est aujourd'hui de 150.000 m^3 d'eau par jour et produit plus de 40 millions de m^3 d'eau par an.

Sur cette commune se trouve une nappe de craie qui affleure à la surface du sol et fournit une eau de qualité constante. Une installation de réalimentation artificielle renforce depuis 1980 la capacité naturelle de la nappe. Après pompage dans la Seine, l'eau est épurée par les procédés classiques (floculation - décantation) et biologiques (actions du soleil…). Elle rejoint la nappe en s'infiltrant lentement dans le sous-sol à travers le sable au fond des bassins. L'eau ainsi remise dans la nappe constitue une réserve considérable et de qualité stable, à l'abri de toute pollution. La réalimentation de la nappe représente environ 10% de son volume total.

Le champ captant s'étend sur 30 km^2 et contient trente cinq forages. L'eau pompée dans ces forages subit un traitement complet : addition de charbon actif en poudre dans un décanteur, nitrification, filtration sur sable, ozonation, addition de chlore à titre de stérilisant résiduel. Une fois traitée, l'eau alors propre à la consommation, est refoulée vers des réservoirs.

La Figure 12 suivante situe les sites étudiés :

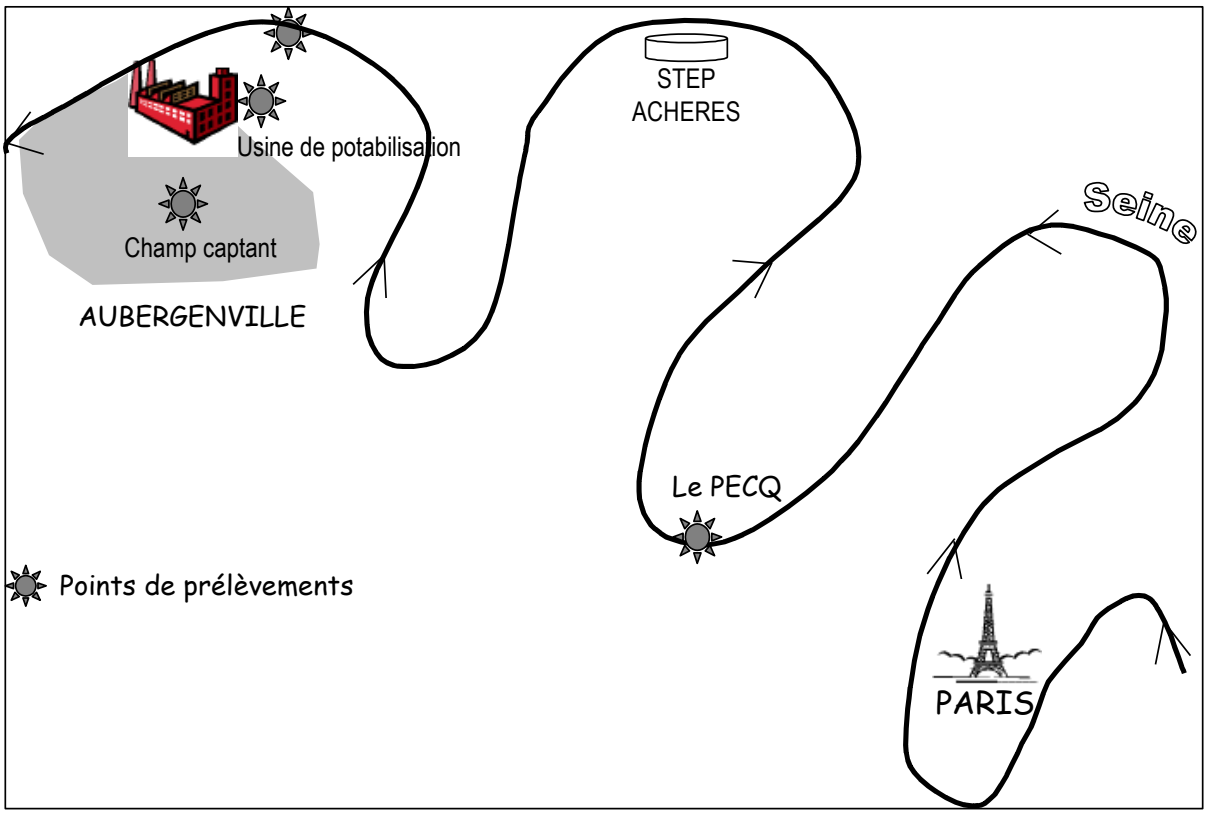


Figure 12 : Situation géographique des sites de prélèvements

1.2. Nature des échantillons prélevés

Plusieurs types d'eau ont été étudiés :

a) Eaux de ressource :

Des eaux de surface ont été prélevées dans la Seine au niveau des villes d'Aubergenville et du Pecq ainsi que des eaux souterraines dans les forages du champ captant d'Aubergenville dans des puits.

b) Eaux traitées :

Des eaux de refoulement ont été recueillies dans l'usine de traitement des eaux située à Aubergenville.

Onze prélèvements d'eaux ont été réalisés par le CIRSEE de février 1999 à mai 2000 sur chaque site à raison d'un prélèvement par mois environ.

Ces eaux ont été recueillies dans des flacons en polyéthylène, acidifiées à pH=4 par de l'acide nitrique sur le site et expédiées au laboratoire en glacière.

Dans cette partie, les résultats d'analyses des différents types d'eaux sont présentés. Puis les répartitions et l'évolution des composés organostanniques dans les eaux de surface (Seine), souterraines et traitées prélevées sur le site d'Aubergenville sont plus particulièrement étudiées.

1.3. Eaux de ressource

1.3.1. Eaux de surface

Pour chaque campagne de prélèvement, un premier échantillon d'eau est analysé par ajouts dosés. Les coefficients de réponse des composés ainsi calculés permettent le dosage en étalonnage interne des autres eaux.

Les tableaux suivants présentent les résultats des dosages par GC-PFPD des eaux brutes prélevées dans la Seine au Pecq (Tableau 31) et à Aubergenville (Tableau 32). Les concentrations sont exprimées en ng(Sn).L^{-1} $\pm$ écart-type.

Tableau 31 : Concentrations en composés organostanniques dans les eaux de Seine brute –LE PECQ (ng(Sn).L^{-1} ±écart-type)

	MBT	DBT	TBT	TeBT	MPhT	DPhT	TPhT	MOcT	DOcT	TOcT
3 février 99	pas	prélevée								
16 mars 99	5.3±0.6	4.5±0.5	1.2±0.1	14.9±0.6	1.3±0.1	0.89±0.02	2.6±0.1	0.17±0.01	0.55±0.08	-
13 avril 99	2.5±0.6	4.8±0.5	-	-	9.7±0.1	4.9±0.1	2.8±0.1	-	-	-
18 mai 99	< LQ	< LQ	< LQ	-	-	< LQ	-	-	-	< LQ
20 juillet99	2.4±0.5	1.2±0.1	0.82±0.03	0.66±0.01	5.2±0.2	0.82±0.03	0.23±0.05	2.0±0.1	0.29±0.03	0.5±0.1
16 septembre 99	5.9±0.6	2.1±0.3	-	-	-	-	-	-	-	-
12 octobre 99	< LQ	< LQ	< LQ	-	-	< LQ	-	-	-	< LQ
9 décembre 99	13.7±0.3	1.9±0.1	1.3±0.1	-	24.4±0.1	2.8±0.1	4.4±0.1	-	-	-
23 mars 00	9.1±0.8	1.8±0.3	1.1±0.1	-	4.2±0.2	0.44±0.04	-	1.4±0.2	-	2.9±0.1
20 avril 00	14.6±2.0	-	-	-	-	-	-	-	-	-
31 mai 00	12.5±0.1	1.9±0.1	-	-	-	-	-	-	-	-

- : concentration inférieure à la limite de détection de la méthode analytique; < LQ : concentration inférieure à la limite de quantification de la méthode analytique

Tableau 32 : Concentrations en composés organostanniques dans les eaux de Seine brute -AUBERGENVILLE (ng(Sn).L^{-1} ±écart-type)

	MBT	DBT	TBT	TeBT	MPhT	DPhT	TPhT	MOcT	DOcT	TOcT
3 février 99	15.0±3.0	< LQ	< LQ	-	-	-	-	-	-	-
16 mars 99	1.3±0.7	0.7±0.1	0.5±0.1	1.3±0.3	0.18±0.04	0.30±0.04	0.40±0.02	0.20±0.01	0.48±0.03	-
13 avril 99	2.4±0.1	4.7±0.2	-	-	9.7±0.1	4.9±0.1	2.8±0.1	-	-	-
18 mai 99	0.22±0.01	0.28±0.02	-	-	-	-	-	-	-	-
20 juillet99	5.9±0.3	5.1±0.3	1.7±0.2	-	< LQ	< LQ	-	< LQ	-	-
16 septembre 99	7.9±0.4	1.5±0.1	1.9±0.2	-	13.2±0.8	1.5±0.2	-	2.2±0.02	1.5±0.2	1.4±0.1
12 octobre 99	15.4±0.2	-	-	-	-	-	-	-	-	-
9 décembre 99	11.1±0.2	-	-	-	9.8±1.2	0.6±0.01	1.6±0.05	-	1.5±0.03	-
23 mars 00	13.5±0.9	-	-	-	-	-	-	-	-	-
20 avril 00	13.1±1.9	0.50±0.07	-	-	-	-	-	-	-	-
31 mai 00	15.3±0.2	1.84±0.06	-	-	-	-	-	-	-	-

- : concentration inférieure à la limite de détection de la méthode analytique; < LQ : concentration inférieure à la limite de quantification de la méthode analytique

Le MBT est systématiquement détecté dans les eaux brutes de Seine sur les deux sites de prélèvement à des concentrations variables et non négligeables. Les concentrations moyennes sont de l'ordre de 8 à 9 ng(Sn).L^{-1}. Le DBT est souvent détecté dans les eaux de Seine à des concentrations inférieures à 5 ng(Sn).L^{-1}. Le TBT est plus rarement détecté à des concentrations faibles inférieures à 2 ng(Sn).L^{-1}.
Les valeurs obtenues pour les composés butylés sont du même ordre de grandeur que celles mesurées dans le Rhin en Suisse et en Allemagne (Fent et Hunn, 1995; Schebek *et al.,* 1991*)*. Dans ce fleuve, le MBT est également omniprésent et majoritaire devant le DBT et le TBT.

Les composés phénylés sont également détectés dans les eaux de Seine. Dans la majorité des cas le MPhT, DPhT et TPhT sont détectés simultanément. Les concentrations mesurées sont variables. Le MPhT est le composé majoritaire avec des concentrations de l'ordre de 5 à 10 ng(Sn).L^{-1} et atteint 25 ng(Sn).L^{-1} dans un prélèvement. Le DPhT et le TPhT n'atteignent jamais des valeurs supérieures à 5 ng(Sn).L^{-1}. Les données de la littérature ont montré que les composés phénylés sont rarement présents dans les eaux de surfaces. Leur présence est signalée par Fent en Suisse; les concentrations obtenues sont alors faibles et ne sont jamais supérieures à 4 ng(Sn).L^{-1} (Fent et Hunn, 1995). Une étude menée aux Pays bas a également montré la présence du TPhT dans des eaux de surface près d'Amsterdam à des concentrations comprises entre 1 et 4.3 ng(Sn).L^{-1} (Stab *et al.*, 1994). Cette contamination a été attribuée à l'utilisation du TPhT en agriculture notamment dans le traitement de culture de pommes de terre. Ce composé peut être entraîné par les phénomènes d'évaporation dans l'atmosphère jusqu'à 20 km du champ traité. Il contamine ainsi les eaux de pluie puis les cours d'eau et les nappes phréatiques.

Les trois composés octylés sont rarement détectés, les concentrations mesurées étant toujours faibles, inférieures à 3 ng(Sn).L^{-1}. Ces valeurs ne peuvent pas être comparées à celles de la littérature puisque aucun auteur ne rapporte la présence de ces composés dans les eaux de surface.
Nous n'avons jamais détecté le TcHexT dans ces eaux.

Les deux sites de prélèvement sont distants d'une quarantaine de kilomètres. Cependant, la quantité moyenne en composés organostanniques au Pecq et à Aubergenville varient dans la même gamme de concentration, 4 à 32 et 7 à 25 ng(Sn).L^{-1} respectivement.
La quantité moyenne en composés organostanniques ($\overline{OSn}$) est définie comme la moyenne des sommes des concentrations de l'ensemble des composés (butyl-, phényl- et octylétains) pour les onze prélèvements effectués :

$$\overline{OSn} = \frac{\sum[MRT + DRT + TRT + TeRT]}{11} \qquad \{18\}$$

avec R= butyl- (B), phényl-(Ph) ou octylétains (Oc)

Malgré les forts débits du fleuve, les concentrations en composés organostanniques restent détectables et quantifiables. La proximité entre le point de prélèvement du Pecq et la ville de Paris d'une part et entre Aubergenville et la station d'épuration d'Achères d'autre part, ne semble pas influencer le niveau de concentration des composés organostanniques.

Les sources de contamination sont multiples et difficilement identifiables. L'omniprésence des composés butylés est cependant caractéristique de la pollution diffuse déjà observée dans les eaux de surface françaises (Rhin, Meuse, Sarre et Moselle) (Lespes et Montigny *(1997)*).

Il n'existe apparemment pas de relation entre les concentrations mesurées dans les eaux et les saisons. En effet si on compare les mois de mars, avril et mai 1999 et 2000, aucune similarité n'est observée.

1.3.2. Eaux souterraines : forages du champ captant d'Aubergenville

Le Tableau 33 présente les résultats de dosage par GC-PFPD des eaux prélevées sur le champ captant d'Aubergenville dans les forages A2, B5, C9 et P1. Ayant observé pour chaque prélèvement une homogénéité des teneurs dans tous les forages les résultats présentés sont donc les moyennes des concentrations obtenues pour les quatre forages.

Tableau 33 : Concentrations moyennes en composés organostanniques dans les eaux du champ captant d'AUBERGENVILLE (ng(Sn).L^{-1} ±écart-type)

	MBT	DBT	TBT	TeBT	MPhT	DPhT	TPhT	MOcT	DOcT	TOcT
3 février 99	12±3	< LQ	< LQ	-	-	-	2.5±0.5	-	-	-
16 mars 99	1.8±0.2	0.24±0.02	0.20±0.04	0.84±0.06	0.11±0.01	0.40±0.02	0.48±0.06	0.34±0.08	0.20±0.01	0.30±0.01
13 avril 99	2.7±0.1	4.0±0.1	1.0±0.1	-	9.8±0.1	5.0±0.1	2.8±0.1	-	-	-
18 mai 99	4.88±0.02	-	-	-	-	-	-	-	-	-
20 juillet99	3.3±0.1	0.30±0.02	-	-	-	-	-	-	-	-
16 septembre 99	4.6±0.4	0.55±0.05	1.4±0.1	0.40±.0.02	3.5±0.9	1.8±0.2	2.4±0.4	2.5±.9	2.3±0.6	0.9±0.2
12 octobre 99	14.5±0.2	-	-	-	-	-	-	-	-	-
9 décembre 99	11.1±0.2	-	-	-	8.3±0.3	0.62±0.08	1.6±0.1	-	-	-
23 mars 00	3.45±0.04	-	-	-	2.8±0.2	1.65±0.07	2.31±0.03	1.39±0.05	0.98±0.02	2.1±0.2
20 avril 00	7.7±0.2	0.79±0.06	0.8±0.1	-	0.55±0.01	0.17±0.04	0.23±0.01	0.92±0.04	1.92±0.05	6.69±0.07
31 mai 00	16.0±0.4	0.6±0.1	-	-	-	-	-	-	-	-

- : concentration inférieure à la limite de détection de la méthode analytique; < LQ : concentration inférieure à la limite de quantification de la méthode analytique

Au cours des onze mois d'étude, le MBT est systématiquement détecté dans les eaux du champ captant à des teneurs variables comprises entre 1.8 et 16 ng(Sn).L^{-1}. Le DBT et le TBT sont souvent présents à des concentrations inférieures au ng(Sn).L^{-1} dans la majorité des cas.

Les trois composés phénylés (MPhT, DPhT et TPhT) sont toujours détectés simultanément et cela dans six prélèvements sur les onze réalisés. Les concentrations sont variables selon les composés et les prélèvements, le MPhT étant généralement majoritaire devant le DPhT puis le TPhT. Les teneurs en TPhT, composé potentiellement le plus toxique, sont de l'ordre de 2.5 ng(Sn).L^{-1} dans 4 prélèvements. Ces concentrations sont suffisantes pour provoquer des effets délétères sur les organismes aquatiques, l'apparition d'organes males chez des femelles de gastéropodes sont observé avec des concentrations de 1 ng(Sn).L^{-1} de TPhT (IPCS, 1999a).

Les trois composés octylés sont les composés le moins souvent détectés. Ils sont présents simultanément et à des concentrations variables dans quatre des onze prélèvements.

Les concentrations de l'ensemble des composés organostanniques varient entre 7 et 21 ng(Sn).L^{-1}. Ces chiffres sont difficilement comparables puisque, à notre connaissance, il n'existe pas d'études sur la contamination des eaux souterraines par ces composés. Toutefois les concentrations sont comparables à celles données dans la littérature pour les eaux de surfaces.

1.4. Eaux traitées : eaux de refoulement

Le Tableau 34 présente les résultats des dosages des eaux prélevées à la sortie de la station de traitement située à Aubergenville.

Tableau 34 : Concentrations en composés organostanniques dans les eaux de refoulement -AUBERGENVILLE (ng(Sn).L^{-1} ±écart-type)

	MBT	DBT	TBT	TeBT	MPhT	DPhT	TPhT	MOcT	DOcT	TOcT
3 février 99	13.0±1.0	< LQ	< LQ	-	-	-	-	-	-	-
16 mars 99	4.1±0.5	0.5±0.1	0.27±0.05	7.9±0.3	< LQ	-	-	0.7±0.1	0.5±0.1	0.4±0.1
13 avril 99	2.5±0.1	4.2±0.1	-	-	-	5.0±0.1	-	-	-	-
18 mai 99	2.5±0.1	-	-	-	-	-	-	-	-	-
20 juillet99	3.4±0.2	-	< LQ	< LQ	-	-	-	0.36±0.01	-	< LQ
16 septembre 99	3.4±0.1	0.7±0.1	2.9±0.1	0.53±0.02	4.2±0.1	4.3±0.3	4.5±0.1	11.4±0.5	5.5±0.2	2.5±0.1
12 octobre 99	11.7±0.3	-	-	-	2.8±0.1	-	-	-	-	-
9 décembre 99	13.2±0.1	-	-	-	12.2±0.3	3.7±0.1	2.7±0.1	-	-	-
23 mars 00	5.8±0.3	-	-	-	-	-	-	-	12.2±0.6	15.4±1.0
20 avril 00	11.5±0.5	-	-	-	-	-	-	-	-	-
31 mai 00	5.2±0.2	0.44±0.04	-	-	-	-	-	-	-	-

- : concentration inférieure à la limite de détection de la méthode analytique; < LQ : concentration inférieure à la limite de quantification de la méthode analytique

Comme dans l'eau de Seine brute, le MBT est présent à des concentrations supérieures à 2.5 ng(Sn).L^{-1} dans les onze prélèvements effectués. Le DBT et le TBT sont présents de manière irrégulière à des concentrations faibles (<1 ng(Sn).L^{-1}). On constate donc que dans ces eaux propres à la consommation le MBT, composé le moins toxique, est majoritaire, toutefois, aucune donnée n'est disponible sur les effets à long terme de la consommation d'eau contaminée.
Les composés phénylés et octylés sont rarement présents mais lorsque c'est le cas, les concentrations mesurées peuvent atteindre des concentrations de 5 voire 10 ng(Sn).L^{-1} selon les prélèvements.

La concentration de l'ensemble des composés organostanniques mesurée dans les eaux de refoulement est en moyenne comprise entre 4 et 28 ng(Sn).L^{-1}. Les données concernant la pollution des eaux potables sont peu nombreuses, les composés détectés dans des habitations sont des méthylétains ainsi que du MBT et du DBT (Sadiki *et al.*, 1996 et 1999).

1.5. Répartition des composés organostanniques sur le site d'Aubergenville

La comparaison des concentrations des composés organostanniques dans les différents compartiments aqueux du site d'Aubergenville montre que la quantité moyenne de composés organostanniques est du même ordre de grandeur dans les eaux de surface, de forages et de refoulement (15 ng(Sn).L^{-1}).
La Figure 13 représente les répartitions relatives des différents types de composés organostanniques dans ces trois types d'eaux (a)- butyl-, phényl- et octylétains et b)- mono-, di- et trisubstitués) :

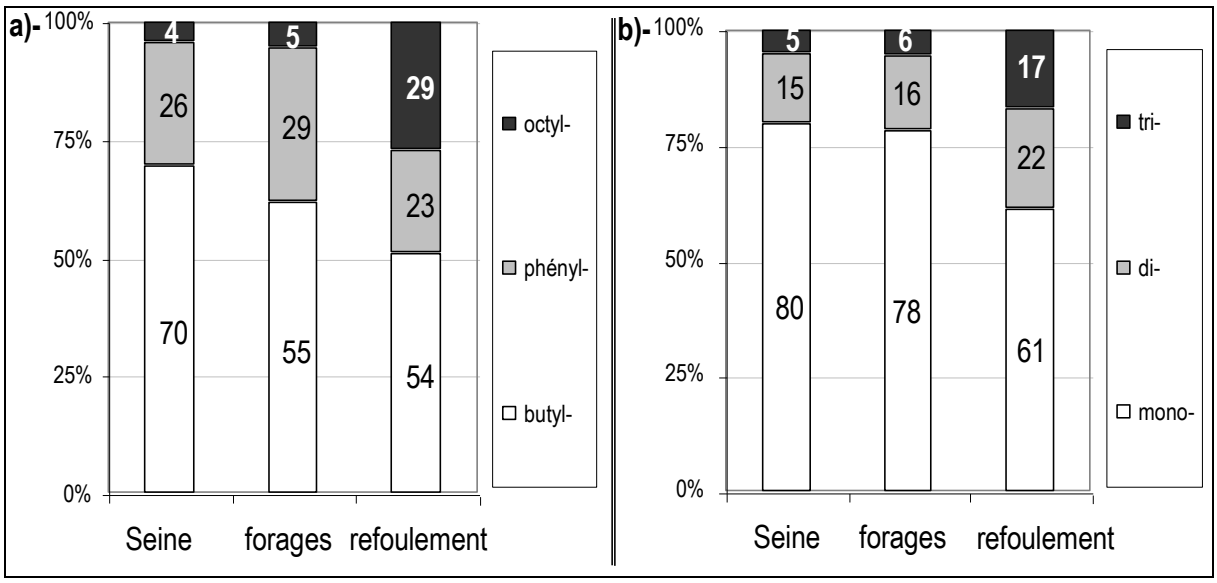


Figure 13 : Répartition des différents types de composés organostanniques dans les eaux de Seine, de forages et de refoulement d'Aubergenville

Les composés butylés et monosubstitués sont prépondérants quel que soit le type d'eau considéré.

Le Tableau 35 page 107 présente les gammes de concentrations moyennes sur les onze prélèvements ainsi que les concentrations les plus fortes ponctuellement observées mesurés dans les eaux d'Aubergenville.

Tableau 35 : Concentrations moyennes et maximales mesurées dans les eaux d'Aubergenville (ng(Sn).L^{-1})

	SEINE		FORAGES		REFOULEMENT	
	Gamme de concentrations	*Concentration max. mesurée*	Gamme de concentrations	*Concentration max. mesurée*	Gamme de concentrations	*Concentration max. mesurée*
BUTYLS	5.9-15.7	*17.1*	4.1-12.9	*16.6*	4.1-12.5	*13.4*
PHENYLS	0-10.7	*17.4*	0-9.8	*17.6*	0-9.7	*18.6*
OCTYLS	0-2.2	*5.1*	0-5.0	*9.5*	0-13.5	*27.5*
MONO-	5.5-19.0	*23.3*	5.0-15.4	*19.4*	2.2-17	*25.4*
DI-	0-5.2	*9.6*	0-4.5	*9.0*	0-8.0	*12.2*
TRI-	0-2.1	*3.3*	0-4.8	*7.7*	0-8.6	*15.4*

Les concentrations mesurées et les différences de répartition des composés selon les échantillons permettent d'envisager leurs origines.

- <u>Eaux superficielles / eaux souterraines</u> :

Quelques auteurs (Stab *et al.*, 1994; Fent et Hunn, 1995*)* ont montré que les composés organostanniques présents dans les eaux de surface sont susceptibles de s'infiltrer dans les sols et de se retrouver ainsi dans les nappes souterraines. Il semble que ce phénomène se produise dans notre étude puisque la réalimentation de la nappe souterraine se fait par infiltration des eaux de Seine. Ainsi, les composés organostanniques présents dans les eaux de Seine sont directement transférés dans les eaux souterraines sans subir de dégradations. Les conditions de température et d'obscurité favorisent certainement la conservation de la spéciation expliquant la présence de composés di- et trisubstitués. Les composés organostanniques ne sont donc pas éliminés des eaux lors de l'infiltration dans les sols et ce malgré leur forte aptitude à s'adsorber sur les matrices solides (Chau, 1997b). Ceci pourrait expliquer les gammes de concentrations similaires observées dans les différentes eaux étudiées.

L'importance des teneurs en composés phénylés dans certains prélèvements d'eaux souterraines peut être attribuée à leur utilisation en agriculture. Ces composés appliqués sur les champs sont entraînés par les eaux de pluie, s'infiltrent dans les sols et rejoignent également les nappes souterraines.

Bien que les concentrations absolues mesurées demeurent faibles, le niveau de pollution mesuré dans la nappe identique à celui des eaux de surface est ainsi préoccupant.

- Eaux de refoulement :

Les eaux de refoulement analysées correspondent à des eaux souterraines pompées et traitées. Les concentrations moyennes mesurées dans ces eaux sont également du même ordre de grandeur que celles mesurées dans les eaux souterraines, mis à part pour les composés octylés et trisubstitués. Les proportions des ces derniers sont élevées comparativement aux autres eaux puisqu'ils représentent 29% et 17% de la totalité des composés organostanniques mesurés.

L'eau de refoulement est une eau propre à la consommation. Ainsi, s'il est plutôt rassurant de constater que les monoorganoétains sont prépondérants devant les di- et triorganoétains dans la majorité des prélèvements, il est cependant inquiétant que ces composés soient encore présents après les nombreux traitements subis par cette eau (addition de charbon actif en poudre dans un décanteur, nitrification, filtration sur sable, ozonation, addition de chlore à titre de stérilisant résiduel).
Des prélèvements en plusieurs points de la station et notamment après chaque étape de traitement permettraient d'estimer si les composés organostanniques sont persistants malgré les différents traitements appliqués ou s'ils sont relargués par des matériaux utilisés au sein même de la station.

1.6. Conclusion

La contamination systématique des eaux de Seine par les composés organostanniques est clairement mise en évidence. La concentration totale moyenne de l'ensemble des composés organostanniques est d'environ 15 ng(Sn).L^{-1}. Quel que soit le type d'eau considéré (eaux de ressource ou traitée) on observe un "bruit de fond" qui laisse supposer qu'il existe un ou plusieurs agents entraînant un apport continu de composés organostanniques dans ces eaux. Etant donné les répartitions obtenues, l'origine de ces composés dans l'environnement peut être attribuée à leur utilisation massive en tant que stabilisants de matières plastiques (mono- et butylétains) ainsi que dans les produits domestiques. Le simple lessivage de ces produits entraîne la contamination des ressources superficielles et souterraines.

Les composés organostanniques sont persistants dans l'environnement étudié. En effet, la pollution organostannique amenée par l'eau du fleuve apparaît diffusée dans la nappe où se situe les forages. Les concentrations mesurées lors de cette étude ne sont pas alarmantes. Le fait que l'infiltration dans le sol ne diminue pas les concentrations en composés organostanniques est surtout inquiétant si les niveaux venaient à augmenter dans la Seine.

Le traitement de potabilisation étudié ne permet pas d'éliminer la pollution organostannique. Les teneurs en espèces trisubstituées et octylées sont parfois plus élevées dans les eaux traitées ce qui laisse envisager qu'il existe une autre source de contamination au sein même de la station de traitement (tuyaux en PVC par exemple). Des études plus approfondies sur les matériaux et/ou les traitements utilisés dans les stations de potabilisation et dans les forages seraient à envisager. En effet la chaîne de traitement utilisée à Aubergenville n'est pas la plus sophistiquée qui soit, en particulier il serait intéressant de voir le comportement des composés organostanniques dans des filières récentes comportant une filtration sur membranes du type nanofiltration ou osmose inverse. Ceci pourrait permettre de diminuer le relargage de ces composés et de fournir une eau dont la teneur en composés organostanniques serait significativement inférieure à celle des eaux de ressources superficielles plus difficiles à contrôler et à préserver.

2. SITE DE REUTILISATION

L'utilisation des eaux résiduaires est aujourd'hui une réelle alternative aux ressources naturelles. *La réutilisation et le recyclage visent une meilleure gestion des ressources en eau, en particulier la production de quantités complémentaires, accélérant ainsi le cycle naturel de l'eau et comblant les déficits. Ces actions consistent à utiliser des eaux résiduaires, traitées, pour différents types d'approvisionnement d'eau :*

- *en eau potable, direct ou indirect (réalimentation de nappes phréatiques...)*
- *en eau non potable (irrigation, industrie, nettoyage urbain...).*

La réutilisation concerne l'usage des eaux résiduaires dans les différents domaines de l'activité agricole et urbaine. Elle implique, en général, le transport et le stockage.

Pour répondre parfaitement à ces attentes, le CIRSEE a mis au point une stratégie de recherche sur la gestion globale de l'eau et de l'environnement. Une équipe pluridisciplinaire " Réutilisation, recyclage et désinfection des eaux résiduaires urbaines ", spécialement constituée, est chargée d'identifier toutes les demandes spécifiques du marché mondial et d'y répondre. Pas moins de 15 programmes de recherche sont actuellement en cours. Le CIRSEE complète son avance technique et scientifique dans le domaine de la réutilisation des eaux résiduaires par un important programme d'expérimentations dans le monde entier. Parmi les 15 programmes en cours figure le prétraitement d'eaux résiduaires par couplage des membranes d'ultrafiltration et d'osmose inverse pour l'alimentation d'une réserve d'eau et le suivi d'une usine de réutilisation aux Etats-Unis.

Etant donné la présence incontestable des composés organostanniques dans les eaux de ressources, quelques analyses ont été réalisées afin d'estimer :

- le devenir des composés organostanniques au cours des traitements des eaux résiduaires,
- la concentration des composés organostanniques dans les aquifères.

2.1. Stations de réutilisation

Une station de réutilisation est une station placée en aval d'une station d'épuration conventionnelle (STEP). Les effluents de la STEP constituent donc les influents de la station de réutilisation.

Les stations concernées sont situées aux Etats-Unis, en Californie, dans les régions de West Basin et Orange County.

2.1.1. Stations et échantillons étudiés

Dans le réseau de la station de réutilisation, différents traitements sont appliqués selon

l'utilisation ultérieure de l'eau. Deux chaînes de traitement en parallèle sont ainsi utilisées dans l'usine de WEST BASIN et ORANGE COUNTY :

- **CHAINE A** (title 22) - eaux destinées à l'agriculture et l'industrie : un traitement tertiaire poussé est appliqué cumulant la coagulation, la floculation et la filtration. Ce traitement doit permettre de produire de l'eau de bonne qualité.

- **CHAINE B** (RO) - eaux destinées à la recharge de nappes souterraines.

  L'eau est d'abord divisée en deux sous filières (B1 et B2) et subissant deux traitements différents :
  - filière B1 (LIME) : l'eau est traitée à la chaux permettant la précipitation de la phase particulaire. Après une étape de décantation et de filtration sur charbon actif cette phase particulaire est alors éliminée.
  - filière B2 (MF) : une étape de microfiltration remplace le traitement à la chaux évitant ainsi les colmatages.

L'osmose inverse (RO) appliquée ensuite doit permettre de produire de l'eau potable, réintroduite dans les nappes de ressources.

Les différentes filières de traitement sont représentées Figure 14 :

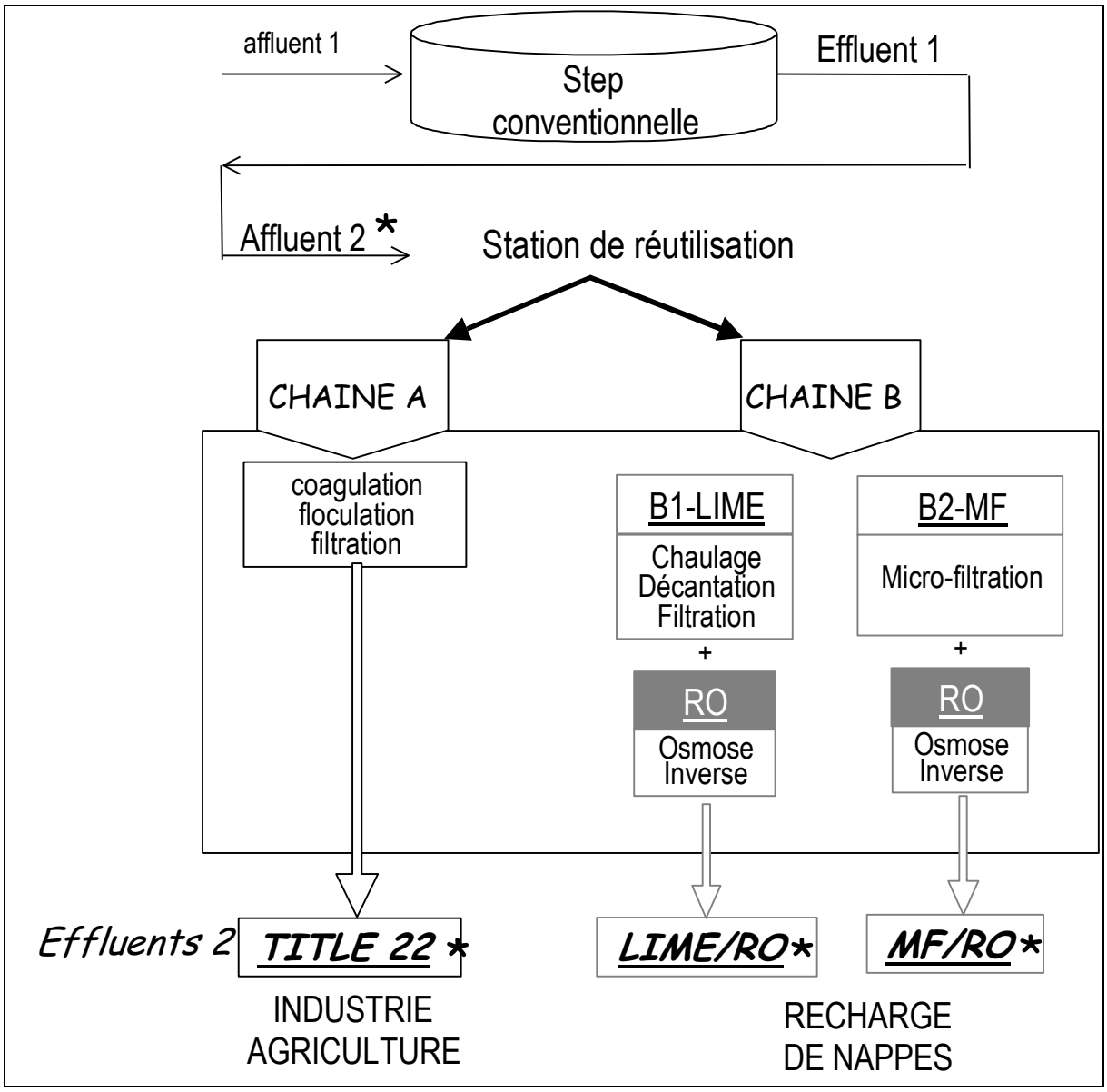


Figure 14 : Filières de traitement de l'usine de réutilisation de West Basin

Sur la Figure 14, les noms suivis d'un astérisque (*) correspondent aux points de prélèvements des eaux qui nous ont été expédiées. Ces eaux ont été prélevées dans des flacons en polyéthylène, acidifiées avec de l'acide nitrique à pH=4 sur le site et envoyées en glacières au laboratoire. Dés réception, les échantillons ont été analysés.

2.1.2. Spéciation des composés organostanniques

Les concentrations obtenues pour les composés organostanniques par GC-PFPD sont les suivantes (Tableau 36) :

Tableau 36 : Concentrations en composés organostanniques dans les eaux des stations de réutilisation de West Basin et Orange County en ng(Sn).L^{-1}.

	WEST BASSIN (3-août-1999)				ORANGE COUNTY (17-sept-1999)		
	AFFLUENT	EFFLUENTS			*AFFLUENT*	EFFLUENTS	
		TITLE 22	MF/RO	LIME/RO		TITLE 22	LIME/RO
MBT	*13±2*	5.9 ±0.01	3.11±0.02	3.2±0.6	*6.2±0.9*	6±0.4	4.3±0.4
DBT	*6.2±0.7*	1.3±0.2	-	-	*1.2±0.3*	3.3±0.4	-
TBT	*2.7±0.5*	1.1±0.1	-	-	*2.8±0.2*	1.6±0.2	-
TeBT	*2.7±0.3*	1.1±0.2	-	2.0±0.1	*< LQ*	< LQ	-
MPhT	*9±1*	6.1±0.2	4.4±0.5	2.3±0.2	*6.2±0.4*	3.0±0.5	-
DPhT	*< LQ*	< LQ	-	-	*1.5±0.1*	< LQ	-
TPhT	*< LQ*	< LQ	-	-	*2.2±0.2*	1.7±0.2	-
MOcT	*< LQ*	1.4±0.1	-	-	*1.8±0.1*	< LQ	-
DOcT	*1.6±0.2*	0.80±0.03	-	-	*2.8±0.2*	1.1±0.2	-
TOcT	*1.5±0.1*	0.90±0.02	-	-	*4.1±0.4*	< LQ	-
TcHexT	*4.4±0.1*	1.3±0.1	-	-	*3.8±0.4*	4.6±0.5	-

- : concentration inférieure à la limite de détection de l'appareillage; < LQ : concentration inférieure à la limite de quantification de l'appareillage

Au vu de ces résultats plusieurs remarques peuvent être faites :

❖ AFFLUENTS :

- Les eaux entrant dans les stations de réutilisation de West Basin et Orange County sont faiblement contaminées par les composés organostanniques.
- Le MBT et le MPhT sont les composés majoritaires entrant dans les deux stations.

❖ EFFLUENTS :

- La présence de composés organostanniques est encore détectée dans les eaux sortant des stations de traitement. <u>Quel que soit le traitement utilisé, il subsiste une concentration en MBT résiduelle significative</u>.
- La chaîne de traitement TITLE 22 (coagulation/floculation/filtration) ne permet pas d'éliminer les composés organostanniques puisqu'ils sont tous détectés.

Les eaux de la chaîne B, destinées à la recharge de nappe, sont en non-conformité avec la législation européenne puisqu'un régime d'émission zéro aux rejets dans les eaux souterraines des composés organostanniques est appliqué.

2.1.3. Pourcentage d'épuration

Les histogrammes de la Figure 15 représentent les pourcentages d'épuration selon le type de composé et selon le mode de traitement utilisé :

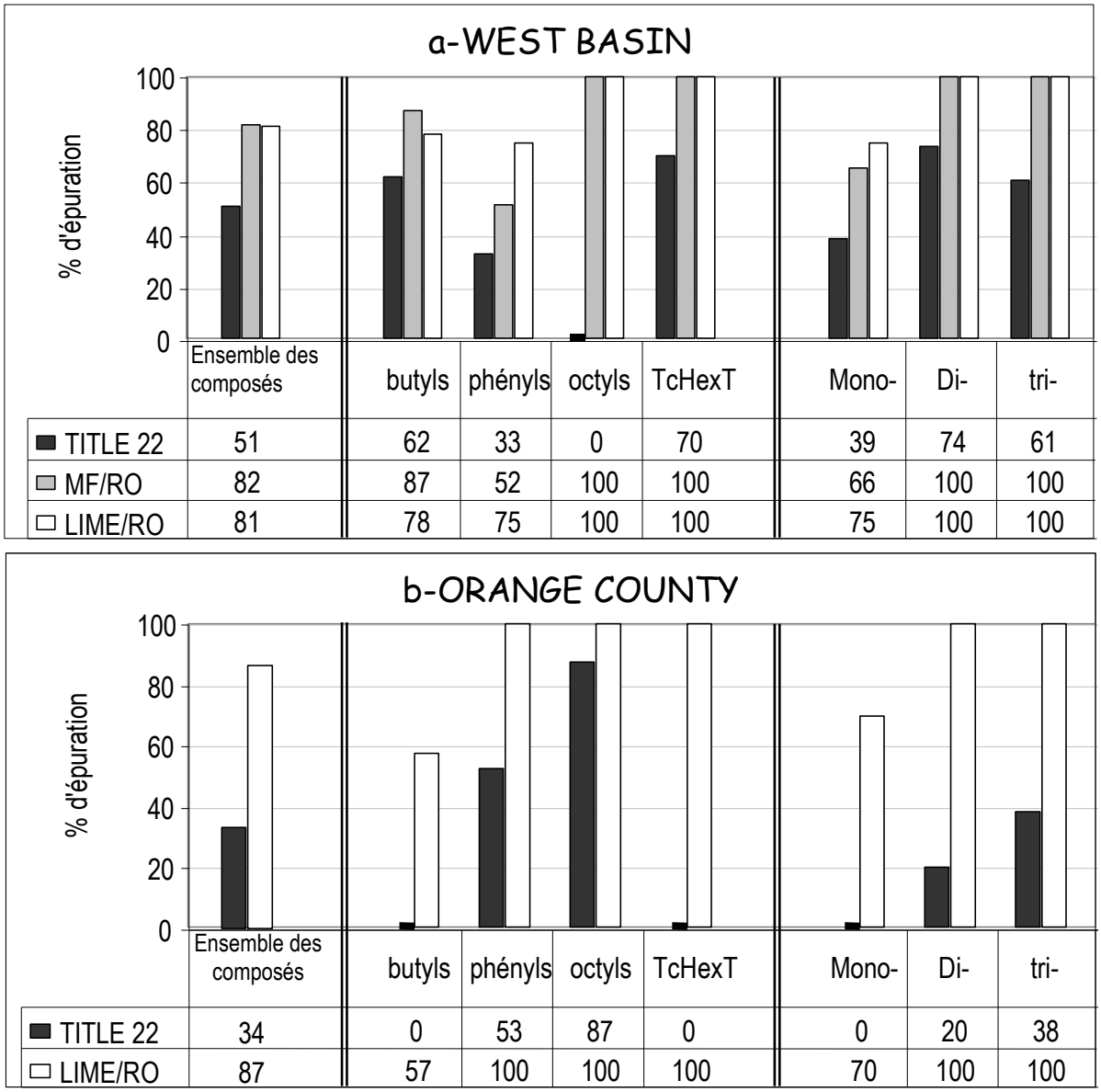


Figure 15 : Pourcentage d'élimination des composés organostanniques des affluents de STEP de réutilisation selon la nature du groupement de substitution (a-West Basin et b-Orange County)

- TITLE 22 :

Ces histogrammes montrent que, quel que soit le composé considéré, la filière de traitement

Title 22 (coagulation / floculation / filtration) est la moins efficace. Les résultats obtenus sur les deux stations de traitement sont différents puisque, selon la station considérée le pourcentage d'élimination est nul pour les composés octylés dans la station de West Basin et pour les composés butylés, monosubstitués et le TcHexT dans la station d'Orange County.

- RO :

La filière de traitement utilisant l'osmose inverse permet une élimination totale des composés octylés, di- et trisubstitués ainsi que du TcHexT quelle que soit la station considérée. Seuls les composés butylés et monosubstitués subsistent dans les eaux traitées.
Les propriétés de transfert en osmose inverse sont liées à la nature chimique de la membrane mais également aux caractéristiques du soluté (solubilité, polarité, coefficient de diffusion, valence et taille des ions). Les résultats obtenus montrent que parmi tous les composés étudiés, ce sont les ions monochargés et de plus faibles masses qui migrent le plus facilement à travers la membrane utilisée.

Concernant la seule station de West Basin, il semble que le traitement LIME/RO soit plus efficace vis à vis des composés phénylés et monosubstitués que le traitement MF/RO. La tendance est inversée pour les composés butylés puisqu'ils sont mieux éliminés avec le traitement MF/RO plutôt que LIME/RO.

Quel que soit le traitement appliqué les composés monosubstitués et butylés ne sont jamais éliminés à 100% des affluents. On peut donc envisager plusieurs hypothèses :

- soit ces composés sont difficilement dégradables,
- soit les matériaux utilisés dans les stations relarguent ces composés,
- soit les composés tri- et disubstitués se dégradent successivement en composés monosubstitués générant ces composés au sein de la station.

2.1.4. Bilan

Un seul prélèvement ayant été réalisé, il apparaît difficile de conclure sur l'efficacité des traitements dans ces stations de réutilisation. Ainsi d'autres études seraient à effectuer :

- un suivi régulier sur les deux stations afin d'étudier la variabilité des concentrations et des rendements d'épuration,
- un échantillonnage plus large le long des chaînes de traitement afin d'estimer le rôle de chaque traitement sur l'élimination des composés organostanniques et notamment du chaulage, de la décantation, de la filtration (LIME) et de la microfiltration (MF),

- l'étude de la nature des différents composants de la station afin d'estimer si des composés butylés et octylés sont relargués.

Cette étude ouvre toutefois des perspectives puisqu'on observe que les traitements appliqués permettent de réduire la pollution en composés organostanniques. L'efficacité de l'épuration semble dépendre à la fois du type de traitement et de la nature du composé organostannique à traiter. Les filières de traitement utilisant l'osmose inverse sont à exploiter cependant, ceci reste à évaluer de façon plus précise.

Les résultats montrent également que les formes organiques de l'étain sont relativement persistantes. En effet, comme dans le cas des eaux de refoulement d'Aubergenville, les composés organostanniques sont encore présents dans les eaux malgré les traitements appliqués. Ceci conforte l'utilité de leur suivi et de leur contrôle dans le cycle de l'eau. Dans le cas de réalimentation de nappe, il apparaît difficile de réduire la pollution à la source, la seule alternative serait de trouver des procédés de traitements spécifiques de la pollution organostannique.

2.2. Aquifère

Trois campagnes de prélèvements ont été effectuées dans l'aquifère Silverado de West Basin (Los Angeles, Californie) les : 20 octobre 1999, 16 mai 2000 et 30 mai 2000.

Pour chaque campagne, 19 échantillons ont été prélevés dans des forages de la nappe à environ 150 pieds (45.72 mètres). Cette nappe se situe dans une zone sèche. Cette zone est très résidentielle et aucune activité industrielle et agricole n'est développée.
Les eaux analysées sont des eaux de la nappe dont le temps de séjour estimé par les modèles hydrauliques varie entre 5 et 20 ans. La nappe est en partie réalimentée. Une barrière a été construite, l'objectif étant de lutter contre l'intrusion marine dans la nappe d'eau douce.

Le site étudié est partagé en cinq sections sur lesquelles 19 points de prélèvements ont été étudiés (cf. Figure 16) :

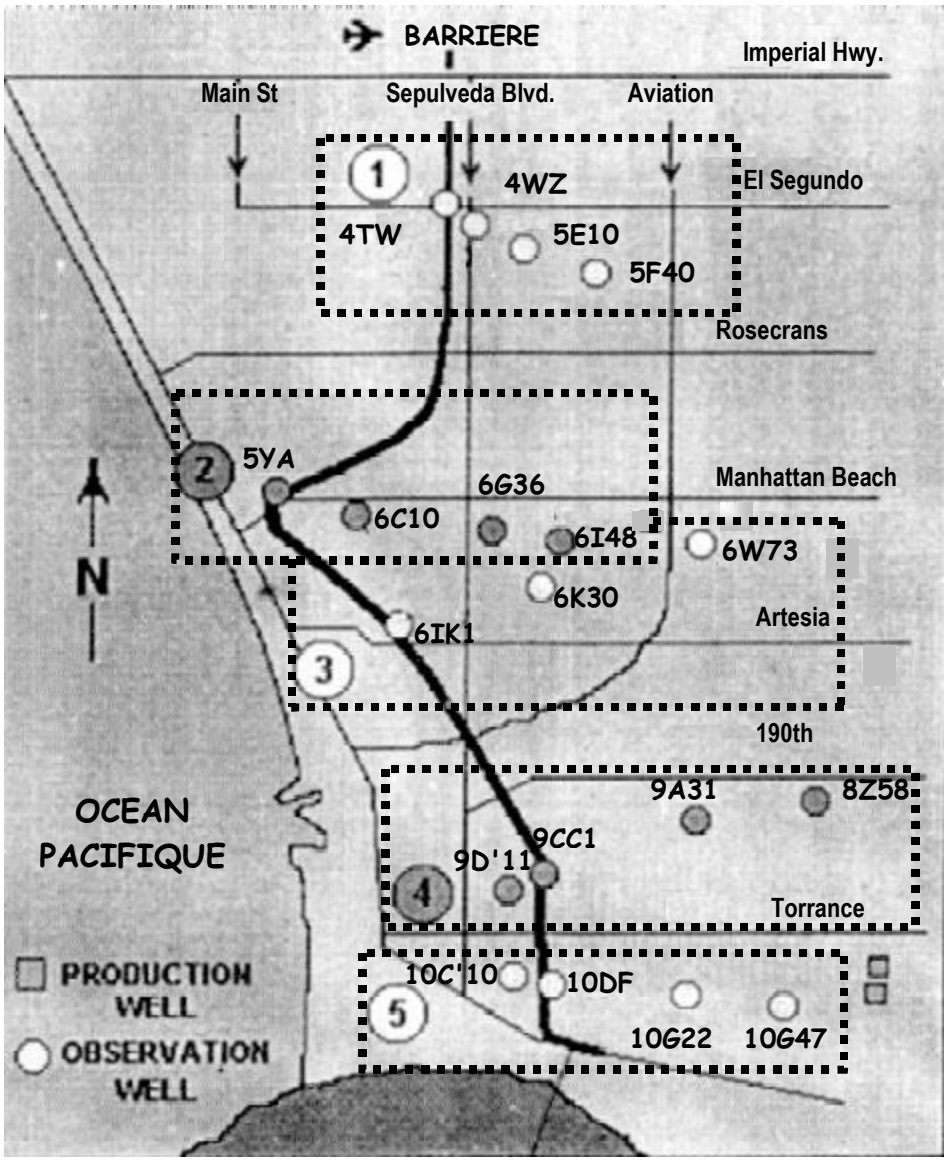


Figure 16 : Localisation des cinq sections de prélèvement dans l'aquifère Silverado

Les eaux prélevées ont été acidifiées à pH=4 avec de l'acide nitrique et expédiées en glacière. Les résultats des analyses de spéciation sont présentés, par section, dans les Tableau 37 et Tableau 38.

Tableau 37 : Concentrations en organoétains dans les eaux des sections 1 à 3 de l'aquifère West basin en ng(Sn).L^{-1}

			MBT	DBT	TBT	MPhT	DPhT	TPhT	MOcT	DOcT	TOcT
SECTION 1	4TW	□	12±1	**115±14**	-	6.2±0.6	-	-	28.2±1.5	12±2	-
		□	8.9±0.6	1.2±0.1	-	7.3±1.9	-	-	4.4±0.5	-	-
		□	10.1±0.2	1.77±0.03	1.38±0.04	-	0.22±0.01	0.26±0.03	2.6±0.2	-	0.64±0.04
	4WZ	□	**105±1**	**46±5**	5.7±0.5	5.4±1.2	0.47±0.02	1.9±0.2	**121±14**	14±1	3.6±1.2
		□	**59±1**	4.7±0.2	-	10.2±0.9	-	-	11.1±1.6	-	-
		□	7.8±1.3	1.09±0.06	0.27±0.03	-	-	-	-	0.30±0.03	-
	5E10	□	**57±7**	0.9±0.1	2.6±0.1	-	6.0±0.8	-	**550±65**	13±1	-
		□	8.2±0.1	1.01±0.01	0.23±0.05	6.2±0.2	-	-	0.27±0.09	-	-
		□	Pas	prélevé							
	5F40	□	22±2	3.6±0.4	8.6±0.8	-	-	-	**844±33**	96±11	-
		□	11.8±1.0	0.50±0.05	0.13±0.03	7.8±0.6	-	-	1.60±0.06	-	-
		□	20.2±0.4	3.35±0.01	0.63±0.01	-	-	-	**65.5±1.2**	3.2±0.4	-
SECTION 2	5YA	□	15±2	3.3±0.1	-	-	0.33±0.04	-	31±4	0.8±0.1	-
		□	3.6±0.4	0.5±0.1	-	-	-	-	0.67±0.01	1.19±0.01	-
		□	4.9±0.7	-	-	-	-	-	-	-	-
	6C10	□	15.7±0.4	2.4±0.1	-	-	-	1.5±0.2	16.5±0.2	0.99±0.02	-
		□	3.2±0.3	0.39±0.01	-	-	-	-	2.0±0.6	-	-
		□	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	6G36	□	12.6±0.6	5.1±1.4	2.6±0.4	-	-	-	**54±3**	0.64±0.07	-
		□	2.0±0.1	-	-	-	-	-	6.3±0.2	4.1±0.9	1.1±0.2
		□	6.7±0.3	0.62±0.01	-	-	1.5±0.1	-	9.4±0.2	-	-
	6I48	□	8.1±0.5	3.2±0.2	6.9±0.9	-	-	-	**143±27**	39±3	-
		□	11.9±1.6	1.5±0.1	-	6.2±1.9	-	0.15±0.03	**62.8±3.0**	-	-
		□	**132±6**	22.9±0.8	-	-	-	-	51±2	8.63±0.05	-
SECTION 3	6iK1	□	19.2±0.6	-	3.4±0.2	5.9±0.6	-	7.0±0.5	**151±14**	11.4±0.6	-
		□	0.44±0.01	-	0.5±0.1	-	0.22±0.04	-	-	-	-
		□	11.8±0.9	2.4±0.3	0.52±0.03	-	-	-	2.51±0.02	-	-
	6K30	□	15.5±0.1	5.0±0.3	-	-	1.5±0.1	1.3±0.2	13±2	2.1±0.01	-
		□	5.1±0.4	-	0.5±0.1	-	-	-	-	-	-
		□	renversé	durant	le	transport					
		□	15±1	2.7±0.2	-	1.3±0.1	-	1.3±0.1	23.3±0.3	1.3±0.1	-

6W73	□	15.5±0.5	0.41±0.04	0.11±0.02	0.8±0.1	0.30±0.01	0.03±0.01	< LQ	< LQ	0.18±0.02
	□	**122±2**	9.7±0.2	0.9±0.1	108±2	21.1±0.5	-	1.9±0.1	0.27±0.01	-

- : concentration inférieure à la limite de détection de la méthode analytique; □ 20octobre 1999, □ 16 mai, □ 30 mai 2000

Tableau 38 : Concentrations en organoétains dans les eaux des sections 4 & 5 de l'aquifère West basin en ng(Sn).L^{-1}

			MBT	DBT	TBT	MPhT	DPhT	TPhT	MOcT	DOcT	TOcT
SECTION 4	9'D11	□	**92±10**	2.44±0.02	3.1±0.4	3.2±0.1	-	-	13.3±0.2	5.5±0.6	0.96±0.02
		□	10.5±0.1	-	-	16.2±2.4	-	-	34.6±1.4	-	1.5±0.5
		□	**53.6±0.1**	-	-	-	-	-	30.4±0.1	-	-
	9CC1	□	20.2±3.4	4.8±0.3	-	-	-	-	7±1	-	-
		□	7.2±0.3	0.82±0.05	-	1.0±0.1	-	-	-	-	1.7±0.7
		□	30.9±0.1	1.50±0.05	-	3.3±0.3	-	-	1.1±0.4	-	-
	9A31	□	161±11	**104±15**	7.2±0.3	-	-	-	11±2	2.3±0.1	-
		□	**58.5±0.3**	37.9±0.6	5.9±0.1	-	-	-	-	-	-
		□	**65.5±0.6**	37.9±0.6	7.46±0.05	-	-	-	0.38±0.05	-	-
	8Z58	□	**113±8**	33±1	5.1±0.7	-	-	-	32±2	1.65±0.01	-
		□	21±2	1.23±0.14	-	-	-	-	8.0±0.5	1.2±0.3	-
		□	31.8±0.1	6.33±0.03	0.78±0.24	**161±1**	26.6±0.1	-	5.6±0.1	-	-
SECTION 5	10C'10	□	12.3±1.1	7.7±0.5	1.0±0.1	2.0±0.1	-	-	**87±11**	-	-
		□	23.6±0.8	15±2	0.74±0.04	19.5±6.9	0.48±0.05	-	2.7±0.2	-	-
		□	0.3±0.1	4.27±0.03	0.19±0.04	8.9±0.6	0.41±0.02	-	0.15±0.06	-	-
	10DF1	□	10.3±0.5	5.5±1.2	-	-	1.8±0.4	-	16.0±0.1	1.9±0.5	0.9±0.2
		□	17.7±0.1	3.2±0.3	-	2.5±0.9		-	18.5±0.3	-	-
		□	15.7±0.4	1.9±0.1	0.74±0.02	**156±7**	25.1±0.8	-	6.9±0.2	-	-
	10G22	□	**41.6±0.3**	2.8±0.1	-	-	-	-	-	-	-
		□	18.3±3.0	2.1±0.2	0.73±0.03	**42.9±4.3**	2.7±0.5	2.1±0.4	**359±8**	-	3.1±0.6
		□	9.9±0.1	1.40±0.01	-	-	-	-	0.69±0.21	-	-
	10G47	□	**58±3**	15±2	6.3±0.9	5.5±0.1	2.9±0.1	9.2±0.9	23±1	12±1	4.8±0.4
		□	12.3±0.3	3.4±0.1	0.37±0.03	-	-	-	2.6±0.5	0.32±0.02	-
		□	28.1±0.4	53.5±0.6	1.6±0.1	-	-	-	**2.9±0.2**	-	-

- : concentration inférieure à la limite de détection de la méthode analytique; □ 20octobre 1999, □ 16 mai, □ 30 mai 2000

❖ Composés butylés

Le **MBT** est présent systématiquement dans les eaux analysées quel que soit le point et la date

de prélèvement. Les concentrations mesurées sont de l'ordre de 2 à 32 ng(Sn).L^{-1} selon les sections. Des concentrations plus fortes de 50 à 160 ng(Sn).L^{-1} sont également détectées ponctuellement dans toutes les sections. Six échantillons de la section 4 sur les douze analysés présentent des concentrations supérieures à 50 ng(Sn).L^{-1}. Le **DBT** est systématiquement présent dans les eaux des sections 1, 4 et 5. Pour les sections 2 et 3, il est détecté de façon irrégulière. Les concentrations mesurées sont de l'ordre de **1 à 10** ng(Sn).L^{-1}. Comme dans le cas du MBT, de plus fortes valeurs allant jusqu'à 115 ng(Sn).L^{-1} sont détectées dans les sections 1, 2 et 4. Le **TBT** n'est pas détecté systématiquement. Les concentrations mesurées ne sont jamais supérieures à **10** ng(Sn).L^{-1}.

- Composés phénylés

Les composés **phénylés** sont détectés moins souvent que les composés butylés. Mis à part quelques cas, leurs concentrations sont inférieures à **10** ng(Sn).L^{-1} (0.2 à 7 ng(Sn).L^{-1}). Toutefois des concentrations plus élevées en MPhT ont été mesurées : 108 ng(Sn).L^{-1} au point 6W73 de la section 3; 161 ng(Sn).L^{-1} au point 8Z58 et 43 et 156 ng(Sn).L^{-1} dans la section 4.

- Composés octylés

Le **MOcT** est présent dans de nombreux échantillons dans des gammes de concentrations très différentes. En effet, ce composé est présent à des teneurs comprises entre 0.27 et 28 ng(Sn).L^{-1} ou entre 30 à 844 ng(Sn).L^{-1} selon les sections. Seule la section 4 présente des concentrations comprises uniquement dans la gamme basse. Le **DOcT** est quant à lui détecté peu souvent. Les concentrations sont comprises entre 0.3 et 14 ng(Sn).L^{-1}. Dans deux cas des concentrations plus élevées ont été mesurées (100 et 39 ng(Sn).L^{-1}). Le **TOcT** est rarement détecté. Les teneurs mesurées sont toujours inférieures à 5 ng(Sn).L^{-1}.

Cette étude met en évidence la présence indéniable des composés organostanniques dans les eaux de l'aquifère West basin. Les composés phénylés sont peu présents, l'activité agricole étant faible dans cette région.

Concernant les composés butylés et octylés ainsi que mono- et disubstitués, deux points sont à noter. Tout d'abord leur présence est très marquée. Ensuite les teneurs obtenues montrent qu'ils sont relargués en continu dans l'eau (entre 10 et 30 ng(Sn).L^{-1} selon les composés) avec des forts pics de concentrations. Le rôle des eaux d'infiltration suite au ruissellement en tant que pluie mais également lié à l'arrosage des pelouses est à prendre en compte. Etant donné la nature des composés présents, la

pollution peut être attribuée à l'utilisation de produits domestiques ou de tuyauteries en PVC contenant des composés organostanniques. Certains composés toxiques, tel que le TBT, sont présents dans près de la moitié des échantillons à des concentrations significatives. Un suivi de ces eaux de ressource s'avère donc nécessaire puisque les concentrations fluctuent considérablement et peuvent varier entre quelques dizaines et quelques centaines de ng(Sn).L^{-1}, rendant ces eaux impropres à la consommation.

3. CONCLUSION

Cette étude démontre l'omniprésence du MBT dans les eaux de ressource et les eaux potables. Les autres composés sont également largement présents. Une contamination diffuse de l'ordre de quelques ng à quelques dizaines de ng par litre d'eau dans la plupart des échantillons a été établie. Dans quelques échantillons, les concentrations mesurées peuvent atteindre quelques centaine de ng. Ces deux phénomènes mettent donc en évidence un relargage continu, parfois massif, des composés organostanniques dans l'environnement dulcicole.

Ces composés se sont révélés très persistants dans le milieu dulcicole. En effet, ils sont présents dans :

- l'eau de Seine : malgré le volume et le débit de ce fleuve, des concentrations non négligeables sont encore mesurées,
- les eaux souterraines : ils ne sont pas totalement dégradés ou adsorbés sur les particules solides lors de leur infiltration dans les sols,
- les eaux traitées : les traitements appliqués dans la station de potabilisation d'Aubergenville et dans les stations de réutilisation californiennes ne permettent pas de les éliminer totalement.

Etant donné la faible efficacité des traitements sur certains composés organostanniques et la présence de pics de concentration, des suivis et contrôles de pollution apparaissent indispensables puisque quelques ng(Sn).L^{-1} suffisent pour perturber l'écosystème aquatique et que l'effet à long terme sur l'homme d'une eau de consommation faiblement polluée demeure inconnue.

Dans le cas de réalimentation de nappe souterraine, des traitements spécifiques devront être envisagés puisque le rejet des composés organostanniques sont interdits dans les eaux souterraines.

.

B- Suivi des composés organostanniques dans deux stations d'épuration urbaines : bilan sur une année

Les données de la littérature (§I-) montrent clairement la présence des composés organostanniques dans les milieux aquatiques dulcicoles. Les origines de la contamination sont diverses; cependant, les rejets d'effluents de station d'épuration ainsi que l'épandage de boues contaminées constituent une source potentiellement importante. C'est pourquoi nous nous sommes intéressés au suivi de pollution dans les eaux brutes, traitées et les boues de deux stations d'épuration sur une période d'un an.

Après avoir présenté les résultats d'analyses obtenus, des bilans de pollution annuels et saisonniers ont été ensuite effectués afin de :

- comprendre **l'origine** des composés organostanniques dans les eaux brutes de stations d'épuration.
- déterminer **les quantités de composés organostanniques rejetés** dans le milieu naturel via les eaux traitées et les boues,
- tenter de comprendre comment ces composés **évoluent et se répartissent** dans les différents compartiments (eaux et boues) des stations d'épuration.

Les modes de fonctionnement des deux stations d'épuration étudiées sont identiques. A priori seules la capacité des stations et la nature des eaux brutes sont différentes. Ainsi, par l'étude d'une seconde station, notre objectif a été de comparer :

- la nature et les quantités de composés organostanniques dans les eaux et les boues,

- l'élimination des composés.

1. DESCRIPTION DES STATIONS D'EPURATION ETUDIEES

Deux stations d'épuration urbaines (STEP) ont été étudiées : STEP 1 et STEP 2. Ces deux stations sont situées dans le sud-ouest de la France.

1.1. STEP 1

La STEP 1 construite en 1989 a une capacité de 49000 équivalent-habitants et fonctionne sur un réseau semi-séparatif. Les eaux traitées sont des effluents urbains domestiques de réseau ainsi que des eaux pluviales. La filière de traitement comprend un dégrillage, un dessablage, un dégraissage, un bassin d'aération, suivis d'un clarificateur avant rejet dans la rivière 1. Les boues sont déshydratées mécaniquement sur des presses (filtres à bandes) avant d'être valorisées en agriculture.

1.2. STEP 2

La STEP 2 construite en 1977 et modifiée en 1986 a une capacité de 40000 équivalent-habitants et fonctionne sur un réseau semi-séparatif. Les eaux traitées sont des effluents urbains domestiques de réseau, des eaux pluviales ainsi que des rejets d'abattoirs. La filière de traitement est une épuration biologique par boues activées sous faible charge. Elle comprend un dégrillage, un dessablage, un dégraissage, un bassin d'aération, suivis d'un clarificateur avant rejet dans la rivière 2. Les boues sont déshydratées mécaniquement sur des presses (filtres à bandes) avant d'être valorisées en agriculture.
Les deux stations ayant le même type de fonctionnement, seul le schéma de la STEP 2 est donné en Annexe 4 page 203).

2. EAUX ET BOUES DE STATIONS D'EPURATION

Douze campagnes de prélèvements ont été effectuées dans les deux STEP de juin 1999 à mai 2000. Pour chaque campagne, trois types d'échantillons ont été prélevés dans chacune d'elles :

- 1 litre d'eau brute en entrée de station,
- 1 litre d'eau traitée en sortie de station,
- 100 g de boues déshydratées par filtres à bandes.

A partir du 5ième prélèvement, des boues activées ont été collectées dans le bassin d'aération avant

décatation de la STEP 2, dans le but d'observer les différences de teneurs en composés organostanniques dans les boues avant et après décantations .

Les échantillons sont acheminés le matin au laboratoire dans des flacons en polyéthylène placés dans une glacière. Les eaux sont analysées l'après-midi même et les boues congelées afin de pouvoir être analysées ultérieurement sans modification de la spéciation des composés organostanniques.

2.1. Détermination de la teneur en composés organostanniques

Pour chaque campagne, les échantillons sont analysés par Chromatographie en phase Gazeuse - Photométrie de Flamme Pulsée (GC-PFPD) après éthylation par le tétraéthylborate de sodium ($NaBEt_4$) selon la méthode d'analyse (des boues et des eaux) présentée dans le §I.5 page 81.

Les tableaux suivants présentent respectivement les résultats de dosage des eaux résiduaires, des eaux traitées et des boues obtenus pour les 12 campagnes de prélèvements effectuées dans la STEP 1 (Tableau 39 à Tableau 41) et dans la STEP 2 (Tableau 42 à Tableau 45). Les concentrations sont exprimées en ng(Sn).L^{-1} $\pm$ l'écart-type pour les échantillons liquides et en µg(Sn).kg^{-1} de matière sèche $\pm$ l'écart-type pour les échantillons solides. Les données météorologiques sont également répertoriées afin d'évaluer leur influence éventuelle sur les concentrations en composés organostanniques.

Tableau 39 : Concentrations en composés organostanniques : EAUX BRUTES de la STEP 1

		ETE 1999				HIVER 1999				PRINTEMPS 2000			
		2 juin 99	7 juillet 99	28 juillet 99	16 août 99	13 janv 00	25 janv 00	18 fév 00	7 mars 00	22 mars 00	5 avril 00	19 avril 00	3 mai 00
CONCENTRATIONS (ng(Sn).L^{-1})	MBT	12±1	45±9	54±3	57±4	31.8±0.2	118±1	103±5	69±1	10.2±0.3	70±2	135±2	45±2
	DBT	30±3	8±1	11±1	12±2	14.6±0.1	31.2±0.3	11±1	129±27	11.1±0.1	15±3	114±1	31±3
	TBT	10±1	7±1	8.7±0.2	10±1	13.9±0.2	16.6±0.4	5.2±0.2	9±2	14.5±0.3	3.7±0.2	14±1	17.4±4.5
	TeBT	22±2	101±4	1.3±0.1	2.4±0.3	-	-	-	-	-	-	-	-
	MPhT	54±5	< LQ	< LQ	< LQ	6.8±0.1	12.4±1.0	-	-	14.6±0.4	-	28.3±0.1	1.1±0.1
	DPhT	-	3.7±0.2	< LQ	-	-	0.7±0.1	-	-	13.3±0.3	-	-	1.8±0.2
	TPhT	13±1	< LQ	< LQ	< LQ	2.1±0.1	-	15.7±3.6	-	1.9±0.1	-	-	< LQ
	MOcT	16±1	2.6±0.2	18±3	14±1	7±1	12.5±0.2	6.2±0.8	9±1	7.5±0.1	7±2	27.9±0.2	19±1
	DOcT	14±1	< LQ	< LQ	3.8±0.5	1.2±0.1	3.6±0.1	-	2.1±0.1	5.9±0.3	1.9±0.1	58±2	1.3±0.3
	TOcT	-	16±1	< LQ	< LQ	0.5±0.1	0.8±0.1	< LQ	-	6.9±0.1	-	6.2±0.1	9±1
Paramètres physico-chimiques	*pH*	*7.91*	*7.43*	*8.10*	*7.49*	*7.73*	*8.24*	*8.50*	*8.43*	*8.53*	*7.73*	*7.60*	*7.43*
	**Pluie (mm/24 h)*	*2.8*	*néant*	*9.8*	*néant*	*néant*	*néant*	*17.2*	*néant*	*néant*	*2.8*	*10.2*	*8.0*
	**Température mini (°C)*	*18.6*	*13.8*	*17.4*	*15.5*	*-3.5*	*-3.8*	*5.5*	*-1.7*	*-1.4*	*7.9*	*3.3*	*9.2*
	Maxi (°C)	*25.9*	*19.9*	*25.4*	*23.9*	*7.0*	*5.2*	*10.8*	*17.8*	*17.6*	*11.4*	*18.3*	*24.3*
	**Insolation totale (h)*	*4h48*	*2h59*	*2h33*	*1h16*	*6h42*	*3h03*	*0h02*	*10h55*	*11h00*	*0h59*	*6h34*	*9h12*
	**Humidité moyenne (%)*	*74.1*	*82.0*	*87.9*	*84.3*	*89.1*	*75.8*	*91.3*	*70.6*	*71.0*	*73.5*	*73.9*	*69.4*

- : concentration inférieure à la limite de détection de la méthode analytique, < LQ : concentration inférieure à la limite de quantification de la méthode analytique; * : Données station météorologique d'Ossun

Tableau 40 : Concentrations en composés organostanniques : EAUX TRAITEES de la STEP 1

		ETE 1999				HIVER 1999				PRINTEMPS 2000			
		2 juin 99	7 juillet 99	28 juillet 99	16 août 99	13 janv 00	25 janv 00	18 février 00	7 mars 00	22 mars 00	5 avril 00	19 avril 00	3 mai 00
CONCENTRATIONS (ng(Sn).L^{-1})	MBT	30.1±0.6	33±1	33.1±5.3	24.2±0.7	-	63.1±0.6	20.4±0.1	48±2	2.3±0.1	22±2	19.1±0.5	20±1
	DBT	1.7±0.1	2.7±0.2	0.9±0.1	< LQ	-	2.4±0.1	2.5±0.3	1.6±0.1	1.7±0.1	-	1.6±0.7	5.1±0.4
	TBT	1.2±0.1	< LQ	-	< LQ	-	-	1.7±0.1	2.2±0.3	0.25±0.03	-	0.5±0.1	2.5±0.2
	TeBT	-	98.1±5.4	< LQ	< LQ	-	-	9.4±0.5	-	-	-	-	-
	MPhT	5.6±0.5	13±1	-	< LQ	71±1	-	1.0±0.2	5.2±0.3	3.1±0.4	-	39.4±0.3	-
	DPhT	-	< LQ	-	< LQ	-	-	0.5±0.1	-	0.18±0.02	-	-	< LQ
	TPhT	-	1.2±0.1	-	< LQ	-	-	3.3±0.8	-	0.24±0.03	-	2.3±0.5	-
	MOcT	< LQ	< LQ	-	1.1±0.1	-	-	0.7±0.1	2.6±0.3	2.3±0.2	-	1.4±0.1	5±2
	DOcT	-	< LQ	< LQ	0.7±0.1	5.4±0.2	-	-	-	0.9±0.01	-	3.6±0.3	12±1
	TOcT	-	13.5±1.2	-	< LQ	-	-	-	11.8±1.2	1.18±0.01	-	0.61±0.05	-
Paramètres physico-chimiques	*pH*	*7.42*	*7.39*	*7.55*	*7.46*	*7.32*	*7.08*	*7.18*	*7.43*	*7.50*	*7.38*	*7.22*	*6.55*
	**Pluie (mm/24 h)*	*2.8*	*néant*	*9.8*	*néant*	*néant*	*néant*	*17.2*	*néant*	*néant*	*2.8*	*10.2*	*8.0*
	**Température mini (°C)*	*18.6*	*13.8*	*17.4*	*15.5*	*-3.5*	*-3.8*	*5.5*	*-1.7*	*-1.4*	*7.9*	*3.3*	*9.2*
	Maxi (°C)	*25.9*	*19.9*	*25.4*	*23.9*	*7.0*	*5.2*	*10.8*	*17.8*	*17.6*	*11.4*	*18.3*	*24.3*
	**Insolation totale (h)*	*4h48*	*2h59*	*2h33*	*1h16*	*6h42*	*3h03*	*0h02*	*10h55*	*11h00*	*0h59*	*6h34*	*9h12*
	**Humidité moyenne (%)*	*74.1*	*82.0*	*87.9*	*84.3*	*89.1*	*75.8*	*91.3*	*70.6*	*71.0*	*73.5*	*73.9*	*69.4*

- : concentration inférieure à la limite de détection de la méthode analytique, < LQ : concentration inférieure à la limite de quantification de la méthode analytique; * : Données station météorologique d'Ossun

Tableau 41 : Concentrations en composés organostanniques dans les boues de la STEP 1

		ETE 1999				HIVER 1999				PRINTEMPS 2000			
		2 juin 99	7 juillet 99	28 juillet 99	16 août 99	13 janv 00	25 janv 00	18 fév 00	7 mars 00	22 mars 00	5 avril 00	19 avril 00	3 mai 00
CONCENTRATIONS ($\mu g(Sn).kg^{-1}$ de matière sèche)	MBT	108±15	121±22	158±22	109±12	291±4	309±45	149±42	331±43	45±1	99±3	136.1±0.3	Pas de prélèvement effectué
	DBT	95±15	126±23	115±13	126±17	133±6	136±12	161±7	143±9	30±1	70.2±0.2	98±5	
	TBT	22±3	37±6	26±2	48±4	45±3	45±10	35±5	64±13	19±1	43±2	59.0±0.5	
	TeBT	18±2	8.3±0.3	27±2	5.3±0.3	-	-	-	-	-	-	-	
	MPhT	114±5	-	-	62±8	44±3	-	5.9±0.2	-	109±3	111±5	154±8	
	DPhT	97±8	31±4	227±3	53±6	-	-	-	-	3.0±0.4	5±1	7.4±0.6	
	TPhT	5.4±0.3	3.1±0.4	9.4±0.2	4.2±0.5	-	-	-	-	5.2±0.3	21±1	28±4	
	MOcT	22±4	18±2	29±2	18±2	-	24±5	20±5	16±2	14.4±0.1	8±1	10.2±0.5	
	DOcT	23±2	35±3	-	32±2	-	34±5	25±3	50±5	4.9±0.4	7.2±0.1	9.9±0.5	
	TOcT	3.2±0.3	2.0±0.3	7.5±0.2	4.8±0.3	-	-	-	-	9.2±0.5	7.4±0.2	10±2	
Paramètres physico-chimiques	*sissité*	*87%*	*90%*	*86%*	*88%*	*93%BL*	*93% BL*	*87%*	*93% BL*	*86%*	*87%*	*88%*	
	**Pluie (mm/24 h)*	*2.8*	*néant*	*9.8*	*néant*	*néant*	*néant*	*17.2*	*néant*	*néant*	*2.8*	*10.2*	*8.0*
	**Température mini (°C)*	*18.6*	*13.8*	*17.4*	*15.5*	*-3.5*	*-3.8*	*5.5*	*-1.7*	*-1.4*	*7.9*	*3.3*	*9.2*
	Maxi (°C)	*25.9*	*19.9*	*25.4*	*23.9*	*7.0*	*5.2*	*10.8*	*17.8*	*17.6*	*11.4*	*18.3*	*24.3*
	**Insolation totale (h)*	*4h48*	*2h59*	*2h33*	*1h16*	*6h42*	*3h03*	*0h02*	*10h55*	*11h00*	*0h59*	*6h34*	*9h12*
	**Humidité moyenne (%)*	*74.1*	*82.0*	*87.9*	*84.3*	*89.1*	*75.8*	*91.3*	*70.6*	*71.0*	*73.5*	*73.9*	*69.4*

- : concentration inférieure à la limite de détection de la méthode analytique, < LQ : concentration inférieure à la limite de quantification de la méthode analytique; * : Données station météorologique d'Ossun

Tableau 42 : Concentrations de composés organostanniques : EAUX BRUTES de la STEP 2 (ng(Sn).L^{-1})

		ETE 1999				HIVER 1999				PRINTEMPS 2000			
		2 juin 99	7 juillet 99	28 juillet 99	16 août 99	13 janv 00	25 janv 00	18 fév 00	7 mars 00	22 mars 00	5 avril 00	19 avril 00	3 mai 00
CONCENTRATIONS (ng(Sn).L^{-1})	MBT	94.4±1.2	26.7±3.4	32.6±1.7	76.8±6.7	43±10	156±6	32.4±1.3	91±14	17.8±1.9	81.6±0.7	prélèvement non effectué	42±2
	DBT	5.6±1.1	< LQ	15.2±1.1	12.6±0.4	40.4±1.2	22.6±3.3	9.7±0.5	det	24.7±0.5	8.1±0.3		19±3
	TBT	31±1	9.2±1.1	7.8±0.3	9±1	15±2	24.5±3.1	8.7±0.1	det	16.6±9.1	6.9±0.2		26±8
	TeBT	det	22.0±5.0	< LQ	1.0±0.1	-	-	-	-	-	-		-
	MPhT	11±2	19.0±1.2	1.1±0.2	2.6±0.3	-	-	-	-	47±9	3.7±0.8		0.9±0.1
	DPhT	< LQ	10.2±2.8	-	2.1±0.3	-	-	-	3.7±0.8	6.8±0.7	8.2±0.1		1.7±0.1
	TPhT	6.3±0	< LQ	-	< LQ	-	-	10.9±0.2	-	5.9±1.8	-		-
	MOcT	18.0±0.4	6.0±0.2	3.7±0.3	15.5±1.9	5±1	< LQ	< LQ	15.1±3.0	9.2±0.2	10.1±0.6		-
	DOcT	-	3.1±0.0	1.4±0.1	4.5±0.4	-	-	-	-	9.2±0.5	2.3±0.1		-
	TOcT	7.9±0.3	5.9±0.6	-	< LQ	-	-	-	-	13.5±2.1	-		-
Paramètres physico-chimiques	*pH*	8.1	7.6	7.4	7.8	7.6	8.1	8.3	8.1	8			6.8
	**Pluie (mm/24 h)*	*2.8*	*néant*	*9.8*	*néant*	*néant*	*néant*	*17.2*	*néant*	*néant*	*2.8*	*10.2*	*8.0*
	**Température mini (°C)*	*18.6*	*13.8*	*17.4*	*15.5*	*-3.5*	*-3.8*	*5.5*	*-1.7*	*-1.4*	*7.9*	*3.3*	*9.2*
	Maxi (°C)	*25.9*	*19.9*	*25.4*	*23.9*	*7.0*	*5.2*	*10.8*	*17.8*	*17.6*	*11.4*	*18.3*	*24.3*
	**Insolation totale (h)*	*4h48*	*2h59*	*2h33*	*1h16*	*6h42*	*3h03*	*0h02*	*10h55*	*11h00*	*0h59*	*6h34*	*9h12*
	**Humidité moyenne (%)*	*74.1*	*82.0*	*87.9*	*84.3*	*89.1*	*75.8*	*91.3*	*70.6*	*71.0*	*73.5*	*73.9*	*69.4*

- : concentration inférieure à la limite de détection de la méthode analytique, < LQ : concentration inférieure à la limite de quantification de la méthode analytique; * : Données station météorologique d'Ossun

Tableau 43 : Concentrations de composés organostanniques : EAUX TRAITEES de la STEP 2 (ng(Sn).L^{-1})

		ETE 1999				HIVER 1999				PRINTEMPS 2000			
		2 juin 99	7 juillet 99	28 juillet 99	16 août 99	13 janv 00	25 janv 00	18 fév 00	7 mars 00	22 mars 00	5 avril 00	19 avril 00	3 mai 00
CONCENTRATIONS (ng(Sn).L^{-1})	MBT	43.6±3.0	41.0±0.7	40.5±0.7	41.1±5.3	12±1	91±13	23 ±2	68±1	9.5±2.1	40.6±0.2	Pas de prélèvement effectué	12±4
	DBT	2.0±0.3	12.9±2.0	< LQ	2.7±0.2	4.9±0.2	7.0±0.5	2.2±1.1	-	14.9±2.5	-		2.6±1.1
	TBT	-	-	-	< LQ	3.1±0.3	19.8±1.7	-	-	5.4±1.8	-		1.1±0.1
	TeBT	-	94.9±1.3	-	3.0±0.2	3.0±0.2	-	-	-	-	-		-
	MPhT	-	-	-	3.6±0.4	3.6±0.4	-	0.56±0.01	-	5.4±0.1	-		6.9±0.2
	DPhT	-	7.30±0.7	-	3.2±0.3	3.2±0.3	-	-	-	-	-		1.6±0.1
	TPhT	-	-	-	det	0.6±0.1	-	3.7±0.5	-	0.5±0.1	-		1.6±0.1
	MOcT	-	-	-	4.8±0.4	4.9±0.1	-	1.45±0.06	-	4.5±1.9	-		1.1±0.1
	DOcT	-	-	-	3.1±0.3	-	-	-	-	-	-		1.6±0.2
	TOcT	-	21.3±0.5	-	< LQ	-	-	-	-	-	-		3.1±0.3
Paramètres physico-chimiques	*pH*	7.4	7.5	7.6	7.6	7.3	7.2	7.5	7.3	7.5	7.4		6.8
	**Pluie (mm/24 h)*	*2.8*	*néant*	*9.8*	*néant*	*néant*	*néant*	*17.2*	*néant*	*néant*	*2.8*	*10.2*	*8.0*
	**Température mini (°C)*	*18.6*	*13.8*	*17.4*	*15.5*	*-3.5*	*-3.8*	*5.5*	*-1.7*	*-1.4*	*7.9*	*3.3*	*9.2*
	Maxi (°C)	*25.9*	*19.9*	*25.4*	*23.9*	*7.0*	*5.2*	*10.8*	*17.8*	*17.6*	*11.4*	*18.3*	*24.3*
	**Insolation totale (h)*	*4h48*	*2h59*	*2h33*	*1h16*	*6h42*	*3h03*	*0h02*	*10h55*	*11h00*	*0h59*	*6h34*	*9h12*
	**Humidité moyenne (%)*	*74.1*	*82.0*	*87.9*	*84.3*	*89.1*	*75.8*	*91.3*	*70.6*	*71.0*	*73.5*	*73.9*	*69.4*

- : concentration inférieure à la limite de détection de la méthode analytique, < LQ : concentration inférieure à la limite de quantification de la méthode analytique; * : Données station météorologique d'Ossun

Tableau 44 : Concentrations en composés organostanniques dans les boues pressées de la STEP 2 (µg(Sn).kg^{-1})

		ETE 1999				HIVER 1999				PRINTEMPS 2000			
		2 juin 99	7 juillet 99	28 juillet 99	16 août 99	13 janv 00	25 janv 00	18 fév 00	7 mars 00	22 mars 00	5 avril 00	19 avril 00	3 mai 00
CONCENTRATIONS (µg(Sn).kg^{-1} de matière sèche)	MBT	94±21	75±3	152±22	239±2	352±53	343±28	285±51	286±16	66±6	80±5	Pas de prélèvement effectué	266±18
	DBT	84±9	94.2±5.0	143±17	81±8	151±24	180±20	179±21	131±25	38±8	211±42		27±1
	TBT	32±48	57±4	149±16	54±5	63±8	44±14	61±10	39±1	25±2	25±9		23±4
	TeBT	3.4±0.1			22.8±1.2	-	-	63±3	-	-	-		-
	MPhT	68±8	80±10	269±22		-	-	-	-	21±1	67±7		60±7
	DPhT	-	-	335±15	54±2	36±6	-	-	-	5±1	< LQ		-
	TPhT	1.4±0.1		13±2	6±1	-	-	54±11	-	3.1±0.2	< LQ		-
	MOcT	26±1	45±5	57±9	6±1	-	30±6	52±7	17±3	9±1	2±1		15±4
	DOcT	11±1	-		19±1	65±6	36±7	-	-	7±1	9±1		-
	TOcT	2.7±0.2	-	10±3	12.4±0.2	34±1	-	-	-	7±3	3±1		-
Paramètres physico-chimiques	*sissité*	*87%*	*90%*	*86%*	*88%*	*93%BL*	*93% BL*	*87%*	*93% BL*	*86%*	*87%*		*87%*
	**Pluie (mm/24 h)*	*2.8*	*néant*	*9.8*	*néant*	*néant*	*néant*	*17.2*	*néant*	*néant*	*2.8*	*10.2*	*8.0*
	**Température mini (°C)*	*18.6*	*13.8*	*17.4*	*15.5*	*-3.5*	*-3.8*	*5.5*	*-1.7*	*-1.4*	*7.9*	*3.3*	*9.2*
	Maxi (°C)	*25.9*	*19.9*	*25.4*	*23.9*	*7.0*	*5.2*	*10.8*	*17.8*	*17.6*	*11.4*	*18.3*	*24.3*
	**Insolation totale (h)*	*4h48*	*2h59*	*2h33*	*1h16*	*6h42*	*3h03*	*0h02*	*10h55*	*11h00*	*0h59*	*6h34*	*9h12*
	**Humidité moyenne (%)*	*74.1*	*82.0*	*87.9*	*84.3*	*89.1*	*75.8*	*91.3*	*70.6*	*71.0*	*73.5*	*73.9*	*69.4*

- : concentration inférieure à la limite de détection de la méthode analytique, < LQ : concentration inférieure à la limite de quantification de la méthode analytique; * : Données station météorologique d'Ossun

Tableau 45 : Concentrations en composés organostanniques dans les boues activées de la STEP 2 (µg(Sn).kg^{-1})

		HIVER 1999				PRINTEMPS 2000			
		13 janv 00	25 janv 00	18 fév 00	7 mars 00	22 mars 00	5 avril 00	19 avril 00	3 mai 00
CONCENTRATIONS (µg(Sn).kg^{-1} de matière sèche)	MBT	388±37	388±25	324±20	476±30	125±33	Pas effectué	Pas effectué	445±93
	DBT	235±21	163±9	172±7	145±24	59±11			99±3
	TBT	48±8	40±5	55±5	46±7	32±3			40±15
	TeBT	-	-	-	-	-			-
	MPhT	-	-	-	69±17	147±10			122±17
	DPhT	-	-	-	-	10±1			-
	TPhT	12±1	-	-	-	7±1			-
	MOcT	74±21	30±9	64±8	-	44±6			-
	DOcT	72±10	19±1	29±2	-	14±2			-
	TOcT	66±18			-	39±2			-
sissité		95%	95%	92%	95%	95%			93%

- : concentration inférieure à la limite de détection de la méthode analytique, < LQ : concentration inférieure à la limite de quantification de la méthode analytique

Au vu des résultats plusieurs remarques peuvent être faites :

❖ **Eaux brutes (entrée de station)** - Tableau 39 et Tableau 42

Dans les deux stations d'épuration, les trois composés butylés (MBT, DBT et TBT) et le MOcT sont systématiquement présents. Le DOcT est également présent dans tous les prélèvements de la STEP 1. Les autres composés sont trouvés de manière irrégulière, dont certains dans de nombreux prélèvements tels que le MPhT, le TOcT et le TPhT.

Des études menées dans des stations d'épuration en Suisse et au Canada ont également montré la présence systématique du MBT et du DBT dans les eaux résiduaires (Fent, 1996c; Chau, 1992a et 1992b). Dans ces eaux, contrairement aux résultats obtenus ici le TBT, le MOcT, le DOcT et les autres composés organostanniques ne sont présents qu'occasionnellement.

❖ **Eaux traitées (sortie de station)-** Tableau 40 et Tableau 43

Le MBT et le DBT sont omniprésents dans les eaux traitées des deux stations d'épuration (mis à part dans deux prélèvements). Tous les autres composés organostanniques sont trouvés de façon irrégulière; le TBT, le MPhT, le TPhT et le MOcT étant les composés le plus souvent détectés.

❖ **Boues d'épuration** - Tableau 41 et Tableau 44

Comme dans les eaux brutes, les trois composés butylés (MBT, DBT, et TBT), ainsi que le MOcT sont détectés systématiquement dans les boues des deux stations d'épuration. Le DOcT est également omniprésent dans les boues de la STEP 1 comme dans les eaux brutes. Les autres composés sont détectés de manière irrégulière.

Les concentrations moyennes sur l'ensemble des prélèvements ne sont pas constantes quel que soit le composé considéré et le type d'échantillon considéré.

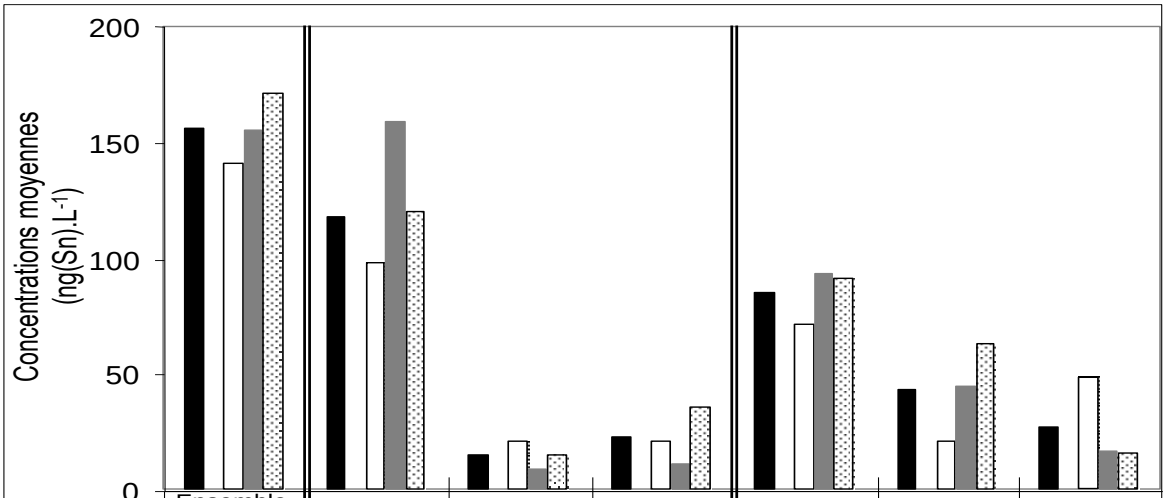
 Boues activées (STEP 2) Tableau 45

Ces boues sont prélevées dans le bassin d'aération avant le bassin de décantation. Après centrifugation, elles sont analysées comme les boues pressées.

Les concentrations dans les deux types de boues sont quasiment identiques. Ceci signifie donc que les composés organostanniques ne s'adsorbent pas sur les boues durant la phase de décantation. Deux hypothèses peuvent être avancées soit les boues sont "saturées" en composés organostanniques et l'équilibre d'adsorption est atteint avant le bassin de décantation, soit la concentration résiduelle dans l'eau traitée est insuffisante pour que les composés organostanniques s'adsorbent sur les boues dans le bassin de décantation.

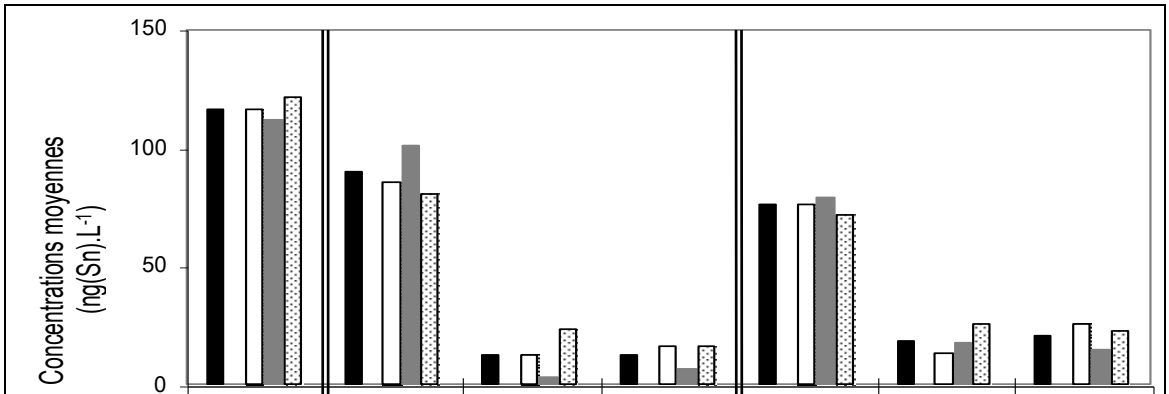
2.2. Origines et répartition de la pollution en composés organostanniques

Les répartitions moyennes annuelles et saisonnières des différents types de composés organostanniques mesurées dans les eaux brutes sont représentées dans les histogrammes suivants : Figure 17 pour la STEP 1 et Figure 18 pour la STEP 2:



	Ensemble des composés	BUTYL-	PHENYL-	OCTYL-	MONO-	DI-	TRI-
annuel	156±83	118±66	15±18	23±22	86±42	43±51	27±31
été	141±41	98±36	21±26	22±25	71±11	21±13	49±45
hiver	155±58	164±36	9±6	12±4	94±36	45±52	17±5
printemps	171±123	120±86	15±14	35±33	91±60	63±63	16±8

Figure 17 : Répartition moyenne (en ng(Sn).L^{-1}) des composés organostanniques dans les eaux brutes de la STEP 1



	Ensemble des composés	BUTYL-	PHENYL-	OCTYL-	MONO-	DI-	TRI-
annuel	116±37	90±33	13±17	13±9	76±34	19±11	21±14
été	117±41	86±31	13±12	17±8	76±34	14±5	26±16
hiver	112±40	102±41	4±4	7±5	79±40	18±14	15±10
printemps	122±23	81±16	24±25	17±11	72±19	27±10	23±12

Figure 18 : Répartition moyenne (en ng(Sn).L^{-1}) des composés organostanniques dans les eaux brutes de la STEP 2

Les quantités moyennes de composés organostanniques arrivant aux stations d'épuration via les eaux usées domestiques et les eaux pluviales sont comprises dans la gamme 73-239 ng(Sn).L^{-1} (variation annuelle de 53%) pour la STEP 1 et 79-153 ng(Sn).L^{-1} (variation annuelle de 32%) pour la STEP 2.

Ces chiffres indiquent que : la quantité moyenne en composés organostanniques est plus constante et que les concentrations maximales mesurées dans la STEP 2 ne sont jamais aussi élevées que celles mesurées dans la STEP 1 ce qui pourrait être attribué à la différence de capacité et de nature des effluents arrivant dans chaque station.

Des études ont été réalisées dans des stations d'épuration par quelques équipes. Les ordres de grandeur des concentrations mesurées dans les affluents sont très différents, impliquant que chaque station d'épuration est un cas particulier. Par exemple, les concentrations totales moyennes mesurées sont de 19 ng(Sn).L^{-1} dans une station Française (Donard *et al.*, 1993) et de 354 ng(Sn).L^{-1} dans une station Suisse (Fent et Muller, 1991).

2.2.1.1. Teneurs en fonction de la nature du substituant

Les concentrations de tous les composés sont très variables sur une année, les écarts-types relatifs étant tous très largement supérieurs à 30%. Toutefois les composés butylés sont largement majoritaires devant les composés octylés et phénylés.

Afin de tenter de comprendre pourquoi de telles fluctuations de concentrations se produisent au cours du temps, nous avons étudié les variations de concentrations en fonction des saisons de façon à prendre en compte les variations de température, précipitations mais également des activités humaines. En effet, les eaux véhiculées par le réseau d'assainissement contiennent à la fois les eaux usées d'origine domestique et industrielle, mais également de l'eau de pluie qui ruisselle sur les chaussées, les trottoirs, les toitures des villes et sur les sols agricoles. Les fluctuations observées peuvent donc être dues à :

- une variation des quantités relarguées arrivant effectivement à la STEP,
- une dilution des eaux usées ou un apport par les eaux pluviales qui rejoignent la station lors d'épisodes pluvieux.

❖ *Butylétains*

Pour les deux stations, les concentrations des butylétains sont variables en été. Elles sont très variables au printemps et constantes en hiver dans la STEP 1 alors que la tendance est inversée pour

la STEP 2. Cette variabilité est en fait essentiellement due à des fortes concentrations mesurées dans certains prélèvements (161 et 263 ng(Sn).L^{-1} pour la STEP 1 et 131 et 165 ng(Sn).L^{-1} pour la STEP 2). Ces points mis à part, les concentrations moyennes sont de :

STEP 1	STEP 2
-été : 77±3 ng(Sn).L^{-1} (RSD=4%)	- été : 71±20 ng(Sn).L^{-1} (RSD=28%)
-hiver : 164±36 ng(Sn).L-1 (RSD=22%)	- hiver : 80±21 ng(Sn).L^{-1} (RSD=26%)
-printemps : 73±26 ng(Sn).L^{-1} (RSD=36%)	- printemps : 81±16 ng(Sn).L^{-1} (RSD=20%)
-ANNUEL : 108±48 ng(Sn).L^{-1} (RSD= 44%)	- ANNUEL : 77±20 ng(Sn).L^{-1}(RSD=25%)

Pour la STEP 1, les teneurs mesurées en été et au printemps sont deux fois moins fortes que celles observées en hiver. Alors que dans la STEP 2, les variations saisonnières ne semblent pas influencer les quantités de butylétains dans les eaux brutes. En fonction des diverses données météorologiques disponibles, la concentration en butylétains dans la STEP 1 et la température atmosphérique apparaissent corrélées. En effet, lorsque la température moyenne est plus élevée (été et printemps), les teneurs en butylétains dans les eaux brutes sont plus faibles. Aucune relation évidente ne peut être établie avec le niveau d'ensoleillement ou les précipitations.

Si les fortes concentrations sont écartées, les teneurs sont quasiment identiques dans les eaux brutes des deux stations en été et au printemps, bien que ces stations n'aient pas les mêmes capacités. Ceci conforte donc l'hypothèse que les butylétains proviennent du relargage de matériaux plastiques.

La présence systématique des butylétains provient certainement en grande partie du lessivage des tuyaux en PVC et de l'utilisation de produits ménagers contenant ces composés, comme pour les stations étudiées par Chau au Canada (Chau, 1992a et 1992b).
Les teneurs plus importantes obtenues en hiver peuvent provenir :

- des basses températures qui favorisent la conservation des butylétains qui sont donc peu ou pas dégradés lors de leur acheminement jusqu'à la station,
- de la variation du nombre d'utilisateurs.

❖ *Phénylétains*

Les concentrations mesurées sont très variables au cours d'une saison donnée. On peut souligner que les concentrations les plus élevées (30 et 60 ng(Sn).L^{-1} pour les deux stations) sont mesurées dans des prélèvements effectués en été et au printemps. Ces points mis à part, les teneurs

mesurées sont toujours inférieures à 20 ng(Sn).L^{-1}.

Il existe vraisemblablement une corrélation entre les jours de pulvérisations de pesticides, les jours de pluie et les concentrations de phénylétains dans les eaux brutes de la station. Les données disponibles sont actuellement insuffisantes pour l'établir. En effet les phénylétains sont employés de manière saisonnière (printemps) en tant que pesticides agricoles. Ils sont donc susceptibles durant ces périodes d'être amenés à la station par les eaux pluviales.

❖ *Octylétains*

Dans la STEP 1, les concentrations d'octylétains apparaissent relativement constantes en hiver. Concernant les autres saisons, deux fortes concentrations sont, comme pour les composés butylés, observées au printemps (30 et 42 ng(Sn).L^{-1}). Hormis ces points, les concentrations sont quasiment constantes au cours des différentes saisons avec des valeurs moyennes de :

- été : 19±1 ng(Sn).L^{-1} (RSD=4%)
- hiver : 12±4 ng(Sn).L^{-1} (RSD=33%)
- printemps : 17±6 ng(Sn).L^{-1} (RSD=33%)
- ANNUEL : 15±5 ng(Sn).L^{-1} (RSD=33%)

Dans les eaux de la STEP 2, les concentrations d'octylétains sont variables au cours des différentes saisons étudiées et sont du même ordre de grandeur que celles mesurées dans les eaux de la STEP 1.

Une étude réalisée au laboratoire a montré que les octylétains sont plus stables que les butyl- et les phénylétains. Logiquement les fluctuations de température n'apparaissent pas avoir d'effet sur leur dégradation. D'autre part, leur présence systématique provient aussi vraisemblablement du lessivage des tuyaux en PVC et des matériaux employés dans l'habitat (distribution d'eau) ou dans les équipements ménagers.

2.2.1.2. Teneurs en fonction du degré de substitution

Les quantités de composés monosubstitués sont majoritaires devant les composés di-, tri- et tétrasubstitués. Comme pour la répartition en fonction de la nature du substituant, les concentrations n'apparaissent pas constantes au cours du temps. Ces fluctuations peuvent être attribuées à une variation des quantités entrant dans la station, à une dilution ou un apport par les eaux pluviales.

La dégradation des composés en amont de la station est aussi à considérer. Cette dégradation intervient principalement par désalkylation ou désarylation successives jusqu'à l'étain minéral (Sn(IV)). Elle se produit sous l'influence de l'activité biologique (favorisée par la température) et de réactions

photochimiques (favorisées par l'ensoleillement).

Nous avons également étudié les variations de concentrations en fonction des saisons (Figure 17 et Figure 18).

❖ *Tri- et tétraorganoétains*

Les concentrations sont très variables au cours d'une saison donnée et notamment en été pour la STEP 1 (RSD=93%). Les concentrations moyennes annuelles de triorganoétains sont du même ordre de grandeur dans les deux stations (27 et 21 ng(Sn).L^{-1}). Les concentrations de trisubstitués dans les eaux brutes sont comprises entre 4 et 124 ng(Sn).L^{-1} dans la STEP 1 et 0 et 45 ng(Sn).L^{-1} dans la STEP 2. Compte tenu des écarts-types obtenus, il est difficile de conclure quant à l'influence des variations saisonnières sur les quantités de tri- et tétraorganoétains dans la station. Toutefois, il est intéressant de remarquer que les concentrations obtenues en hiver sont toujours inférieures à 25 ng(Sn).L^{-1} et que c'est en été et au printemps que les plus fortes concentrations sont mesurées (supérieures à 35 ng(Sn).L^{-1}.

Ces concentrations peuvent être liées à la présence de TOcT et de TeBT, qui sont présents comme impuretés dans le DOcT employé comme stabilisant des matières plastiques (PVC et emballages alimentaires), et le TBT employé comme biocide. Les concentrations plus élevées peuvent être attribuées à l'utilisation du TBT et du TPhT puisque le printemps et l'été correspondent avec l'utilisation des pesticides agricoles.

Mis à part ces composés, les quantités de composés tri- et tétrasubstitués arrivant à la station demeurent faibles mais significatives, quelle que soit la saison (comprises entre 4 et 25 ng(Sn).L^{-1}).

❖ *Diorganoétains*

Les concentrations sont très variables selon la saison considérée. Les concentrations moyennes ne sont donc pas représentatives des quantités entrant saisonnièrement dans la station. Toutefois, il est intéressant de constater que des concentrations supérieures à 100ng(Sn).L^{-1} pour la STEP 1 et à 40 ng(Sn).L^{-1} pour la STEP 2 sont détectées. Les gammes de concentrations obtenues sont différentes pour les deux stations et sont comprises entre 4 et 41 ng(Sn).L^{-1} pour la STEP 2 et entre 1 et 132 ng(Sn).L^{-1} pour la STEP 1. La capacité de ces stations et les différents utilisateurs raccordés peuvent être à l'origine de ces différences.

Les variations saisonnières, incluant les changements de température et l'ensoleillement, ne semblent pas influencer ces teneurs.

L'origine de ces composés est vraisemblablement essentiellement liée au lessivage permanent

des tuyaux en PVC et à l'utilisation des matières plastiques dans la vie de tous les jours (DBT et DOcT).

❖ *Monoorganoétains*

Les concentrations dans les eaux de la STEP 1 sont constantes en été, variables en hiver et très variables au printemps. Une forte concentration au printemps (191 ng(Sn).L^{-1}) est une nouvelle fois relevée. Ce point écarté, la concentration moyenne en composés monosubstitués au printemps varie dans la gamme 39-77 ng(Sn).L^{-1} (soit une variation de 33%) et la concentration moyenne annuelle de 90$\pm$29 ng(Sn).L^{-1}. Ainsi, les teneurs en monosubstitués sont plus fortes en hiver qu'au printemps et en été. Les variations des concentrations semblent pouvoir être corrélées avec les variations de température. La dégradation des composés monosubstitués en étain minéral, favorisée par les températures et la luminosité plus importantes en été, pourrait expliquer les plus faibles concentrations obtenues.

Dans les eaux de la STEP 2, les concentrations sont variables en été et en hiver, où l'on observe des fortes concentrations (supérieures à 120 ng(Sn).L^{-1}) mais également des concentrations faibles (de l'ordre de 30 ng(Sn).L^{-1}). Il est intéressant de constater que les plus faibles concentrations sont détectées lors d'épisodes pluvieux laissant supposer que des phénomènes de dilution se produisent. Contrairement à STEP 1, aucune corrélation ne peut être établie avec les températures. Les concentrations moyennes en monosubstitués sont donc variables dans les deux stations, mais les gammes de concentrations obtenues sont comparables puisqu'elles sont comprises entre 32 et 191 ng(Sn).L^{-1} pour la STEP 1 et 32 et 129 ng(Sn).L^{-1} pour la STEP 2.

La présence des composés monosubstitués peut être due à la dégradation des di- et trisubstitués. Toutefois, comme l'a également constaté Becker van Slooten dans les stations d'épuration Suisses (Becker van Slooten *et al.,* 1994), compte tenu des concentrations en di- et trisubstitués relativement faibles, il est improbable que les monosubstitués soient des produits de dégradation. L'apport de monoorganoétains dans cette station d'épuration pourrait être lié à leur utilisation comme stabilisants de certains plastiques et notamment le PVC (MBT et MOcT).

2.2.1.3. Bilan

La nature et les quantités de composés organostanniques sont quasiment identiques dans les deux stations étudiées. Les teneurs mesurées peuvent être ponctuellement élevées, mettant en évidence un apport plus important mais occasionnel. Ces phénomènes sont plus marqués pour les mono-, di- et triorganoétains et plus particulièrement pour les butylétains.

Les gammes de concentrations obtenues pour les différentes classes de composés ainsi que les

concentrations maximales mesurées sont regroupées dans le Tableau 46 :

Tableau 46 : Gammes de concentrations et concentrations maximales mesurées dans les eaux brutes des deux stations d'épuration en ng(Sn).L^{-1}

	Gammes de concentrations	Concentrations maximales	
		STEP 1	STEP 2
Butylétains	*36 - 93*	161; **263**	131; 165
Phénylétains	*0 - 30*	30; 60	
Octylétains	*0 - 30*	30; 42	32
Triorganoétains	*0 - 36*	46; **124**	39; 45
Diorganoétains	*0 - 40*	**122; 132**	40
Monoorganoétains	*30 - 140*	**191**	123; 129

La répartition globale des composés organostanniques dans les eaux brutes des STEP 1 et 2 est la suivante :

Butylétains >> Octylétains ≡ Phénylétains

Monoorganoétains > Diorganoétains > Triorganoétains

Selon ce classement et les teneurs en fonction des changements de saisons, il est probable que les composés organostanniques dans les eaux brutes des stations d'épuration ont pour principales origines :

- les matières plastiques (PVC et emballages domestiques) engendrant une pollution permanente (MBT, DBT, MOcT, DOcT),
- les produits domestiques tels que les lessives blanchisseuses (TBT),
- les pesticides agricoles (phénylétains) utilisés de manière saisonnière.

2.3. Rejets de composés organostanniques dans l'environnement en sortie de STEP

Après avoir mis en évidence l'apport permanent de composés organostanniques dans les stations d'épuration étudiées via les eaux usées, nous nous sommes intéressés au devenir de ces composés à la sortie des stations.

Les rejets des composés organostanniques dans le milieu naturel via les eaux traitées ont d'abord été étudiés ainsi que le rendement d'épuration des eaux de la station. Puis nous nous sommes intéressés plus particulièrement aux boues.

2.3.1. Rejet des composés organostanniques via les eaux traitées

2.3.1.1. Bilan de la pollution rejetée

Dans la majorité des prélèvements d'eaux traitées, les concentrations en composés organostanniques mesurées sont inférieures à celles mesurées dans les eaux brutes. Il semble que la présence des composés organostanniques dans ces eaux soit directement liée à celle des composés dans les eaux brutes. Aucune corrélation avec les variations saisonnières (variation des températures, de la pluviométrie, de l'ensoleillement…) n'a pu être mise en évidence.

Les plus fortes concentrations en entrée et en sortie de station sont généralement mesurées les mêmes jours. Cependant, pour certains prélèvements, la concentration en composés organostanniques en sortie de station d'épuration est supérieure à la concentration en entrée. Il est donc probable que des matériaux, voire les boues, au sein même de la station relarguent des composés organostanniques.

Le Tableau 47 présente les répartitions moyennes exprimées en ng(Sn).L^{-1}, mesurées dans les eaux traitées des STEP 1 et 2.

Tableau 47 : Répartitions moyennes en composés organostanniques et concentrations maximales mesurées en ng(Sn).L^{-1} dans les eaux traitées des STEP 1 et 2

	STEP 1		STEP 2	
	Moyenne	Concentration max mesurée	*Moyenne*	Concentration max mesurée
Butylétains	*4-72*	134	*16-90*	149
Phénylétains	*0-33*	71	*0-8*	10
Octylétains	*0-11*	17	*0-10*	21
Triorganoétains	*0-44*	114	*0-46*	116
Diorganoétains	*0-8*	18	*0-12*	20
Monoorganoétains	*19-58*	71	*20-64*	97

Il est intéressant de constater que, mis à part les phénylétains, les gammes de concentrations mesurées sont identiques dans les deux stations.

La prépondérance des butylétains et des monoorganoétains est encore très marquée. Malgré les fortes fluctuations de concentrations, des tendances apparaissent. Dans la majorité des prélèvements, la répartition des composés organostanniques dans les eaux traitées suit le classement suivant:

Butylétains > Phénylétains ≥Octylétains

Monoorganoétains > Triorganoétains ≥ Diorganoétains

Les stations rejettent donc dans le milieu naturel des composés toxiques et notamment des tri- et disubstitués susceptibles de perturber l'équilibre des écosystèmes aquatiques mais également de polluer les eaux de ressource (rivière et nappe). De plus, c'est en été que la quantité rejetée dans le milieu naturel est maximale au moment de l'étiage des cours d'eau :

- 67 ng(Sn).L^{-1} en moyenne dont 30 ng(Sn).L^{-1} de trisubstitués pour la STEP 1,
- 83 ng(Sn).L^{-1} en moyenne dont 31 ng(Sn).L^{-1} de trisubstitués pour la STEP 2.

2.3.1.2. Bilan de la pollution rejetée en terme de toxicité

Dans certains pays, quelques normes commencent à voir le jour pour limiter le déversement des composés organostanniques dans l'environnement. Si l'on prend comme référence l'ordonnance suisse de 1975 (TBT+TPhT<2ng.L^{-1} en cations soit 0.82 ng(Sn).L^{-1}), la Figure 19 représente la somme des concentrations en TBT et TPhT mesurées dans chaque prélèvement d'eaux traitées des STEP 1 et 2 et la ligne pointillée schématise la concentration limite fixée par cette ordonnance.

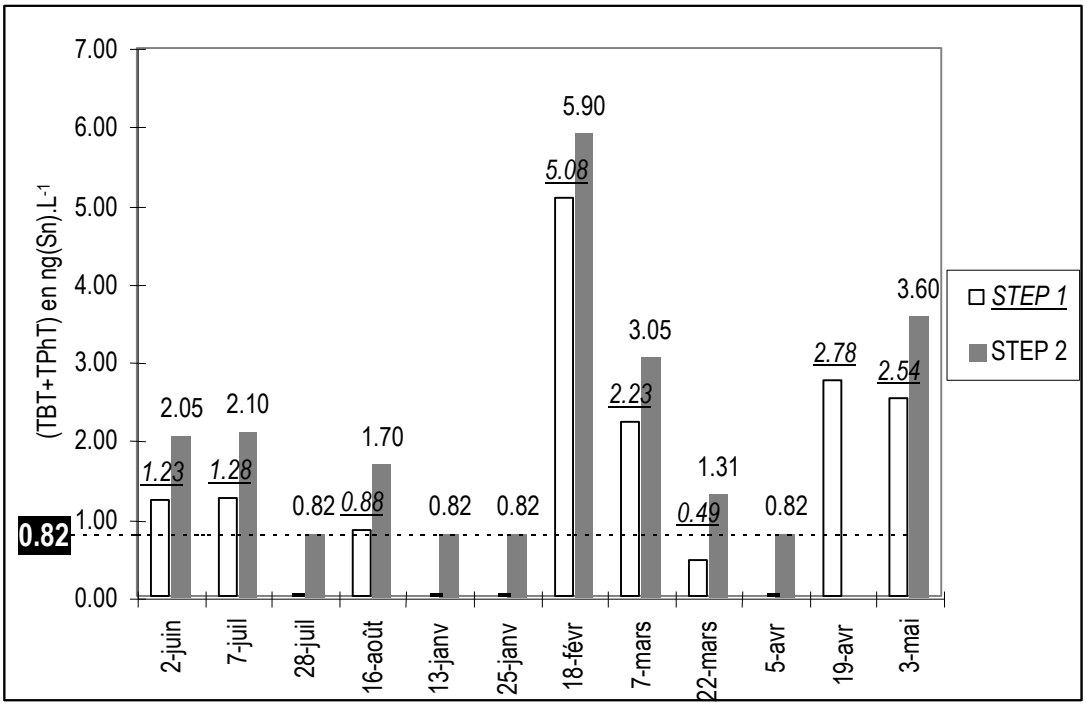


Figure 19 : Concentrations en TBT et TPhT (ng(Sn).L^{-1}) dans les eaux traitées des stations d'épuration STEP 1 et 2

La somme des concentrations en TBT et TPhT mesurées dans les eaux traitées est supérieure à l'objectif fixé par l'ordonnance Suisse dans sept prélèvements sur les douze réalisés dans les STEP 1 et 2. Les valeurs sont alors de une à six fois (STEP 1) et une à sept fois (STEP 2) supérieures à 0.82

ng(Sn).L^{-1}. Les quantités de TBT et TPhT dans les effluents de la STEP 2 sont toujours supérieures à celles de la STEP 1 et atteignent ou dépassent la concentration limite de 0.82 ng(Sn).L^{-1}.
L'objectif fixé par l'ordonnance Suisse sur le déversement des eaux résiduaires dans les cours d'eaux n'est quasiment jamais respecté dans le cas de ces deux stations et ce phénomène est encore plus marqué pour la STEP 2. Ceci montre donc qu'un suivi des composés organostanniques dans les eaux rejetées par les stations d'épuration dans le milieu naturel doit être fait, ces composés étant quasi-systématiquement présents et à des concentrations variables.

Au Canada, parmi les composés organostanniques, seuls les tributyl- et triphénylétains font l'objet d'une recommandation provisoire ou permanente visant à protéger la vie aquatique d'eau douce. Afin de préserver et protéger la vie aquatique d'eau douce, les concentrations limites suivantes sont recommandées :

- TBT 0.008 µg(cation).L^{-1} soit 3.3 ng(Sn).L^{-1}
- TPhT 0.02 µg(cation).L^{-1} soit 6.8 ng(Sn).L^{-1}.

Dans les eaux traitées que nous avons analysées, les concentrations recommandées ne sont jamais dépassées mise à part une fois pour la STEP 2 où la concentration de TBT mesurée est de 5.4 ng(Sn).L^{-1}.
Des études seraient à envisager aux points de rejet des eaux de la station dans la rivière afin de contrôler les teneurs en composés organostanniques et notamment en été lorsque les débits d'eau sont faibles.

2.3.1.3. Rendement d'épuration

Les rendements d'épuration des deux stations d'épuration ont été calculés pour chaque prélèvement et les gammes obtenues sont présentées dans le Tableau 48.
Les rendements négatifs obtenus lorsque la concentration finale en composés organostanniques (dans les eaux traitées) est supérieure à la concentration initiale (dans les eaux d'entrée) ont été pris égaux à zéro.

Tableau 48 : Rendement d'épuration dans les STEP 1 et 2 selon les classes de composés organostanniques

	STEP 1	STEP 2
BUTYLETAINS	60 à 82 %	25 à 71 %
PHENYLETAINS	17 à 97 %	13 à 100 %
OCTYLETAINS	43 à 100 %	18 à 100 %
MONOORGANOETAINS	48 à 76 %	21 à 63 %
DIORGANOETAINS	74 à 100 %	45 à 100 %
TRIORGANOETAINS	46 à 100 %	32 à 100 %
Ensemble des composés organostanniques	65 à 85 %	30 à 85 %

Les rendements varient considérablement selon les composés considérés. Il semble que les variations soient directement liées aux importantes fluctuations des quantités de composés organostanniques entrant dans les stations. Les changements de saisons n'influent pas sur les rendements d'épuration.

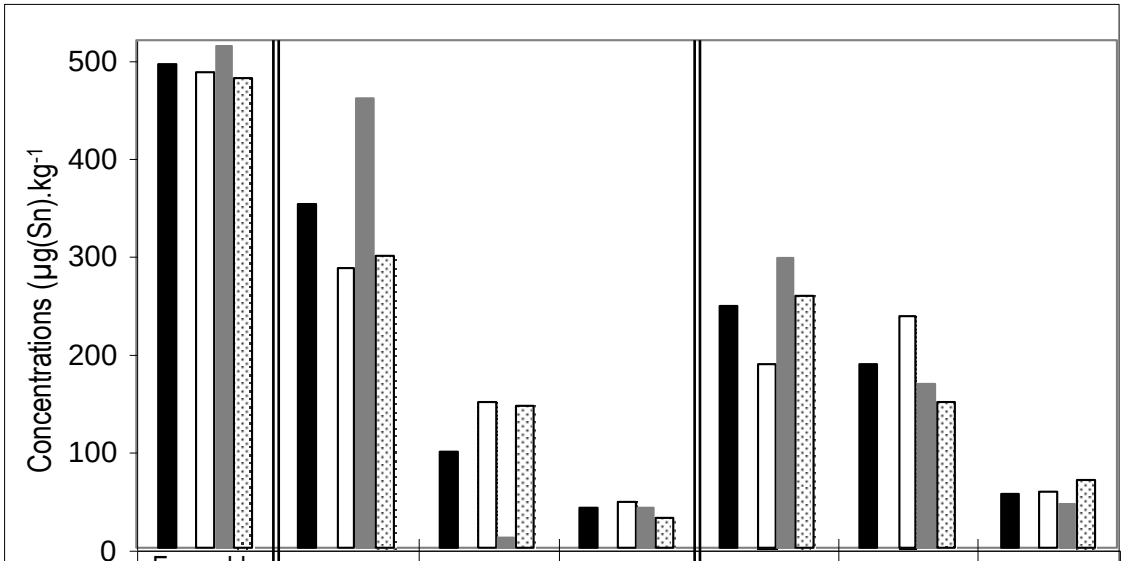
Il apparaît ainsi difficile de comparer les valeurs moyennes. Toutefois, les rendements mensuels de la STEP 2 sont inférieurs à ceux de la STEP 1 dans la majorité des prélèvements. Ces rendements sont variables d'une station d'épuration à une autre comme le montraient déjà les données fournies dans la littérature.

Il apparaît également que les monoorganoétains sont généralement moins bien éliminés des eaux que les autres composés organostanniques.

L'étude de Fent et Muller a montré que 98% des butylétains étaient éliminés de l'eau par adsorption sur des particules se trouvant dans les boues (Fent et Muller, 1991). D'autres auteurs ont estimé l'élimination du TBT de l'ordre de 71 à 81% (Zingg, 1985). Cependant dans une étude canadienne, seulement 40% du MBT semblent être éliminés (Chau et al. 1992).

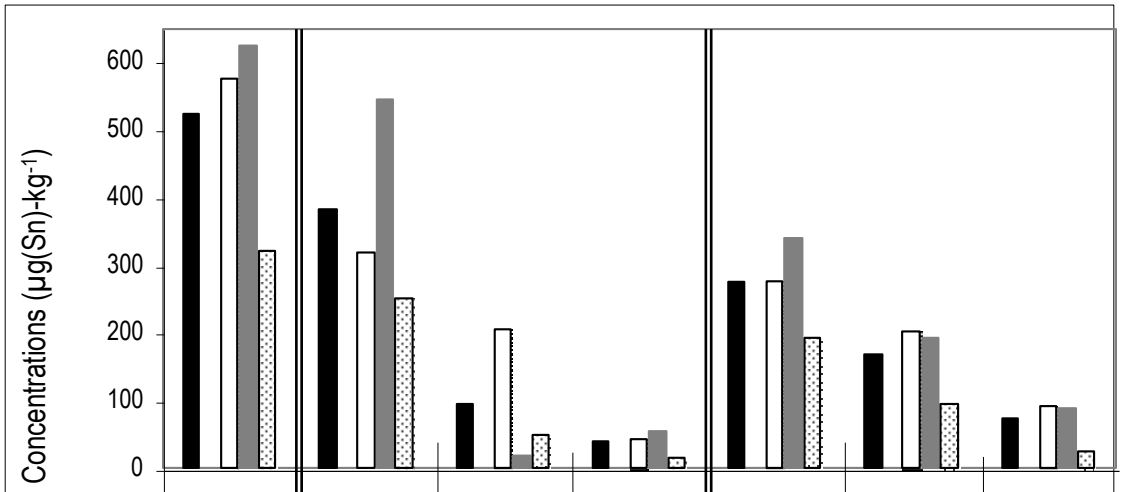
2.3.2. Rejet des composés organostanniques via les boues d'épuration

Les concentrations moyennes exprimées en µg(Sn).kg^{-1}, mesurées dans les boues des stations d'épuration sont présentées dans la Figure 20 pour la STEP 1 et dans la Figure 21 pour la STEP 2 :



	Ensemble des composés	BUTYL-	PHENYL-	OCTYL-	MONO-	DI-	TRI-
annuel	493±83	342±99	105±86	46±13	239±66	196±67	59±17
été	487±78	287±29	151±81	48±8	190±37	239±59	59±8
hiver	515±88	457±82	2±3	56±9	285±78	182±10	48±12
printemps	481±79	300±74	148±29	33±10	259±33	151±75	71±22

Figure 20 : Répartition moyenne en composés organostanniques dans les boues de la STEP 1 (µg(Sn).kg^{-1})



	Ensemble des composés	BUTYL-	PHENYL-	OCTYL-	MONO-	DI-	TRI-
annuel	526±245	384±150	98±166	43±25	278±108	172±118	75±54
été	578±325	320±102	207±237	47±12	277±118	205±159	95±50
hiver	626±92	545±53	22±23	58±29	341±25	194±45	90±57
printemps	324±103	254±88	53±19	17±4	196±105	99±87	29±5

Figure 21 : Répartition moyenne en composés organostanniques dans les boues de la STEP 2(µg(Sn).kg^{-1})

La quantité moyenne de composés organostanniques adsorbée sur les boues est comprise entre 410 et 576 µg(Sn).kg^{-1} (RSD=17%) pour la STEP 1 et entre 286 et 792 µg(Sn).kg^{-1} (RSD= 47%) pour la STEP 2. Il est intéressant de remarquer qu'exception faite des phénylétains, les concentrations mesurées dans les boues de la STEP 1 sont assez constantes contrairement aux eaux brutes et traitées. Dans les boues de la STEP 2, les concentrations mesurées sont plus variables, notamment en été. Il semble donc que les quantités de composés organostanniques adsorbés sur les boues ne dépendent pas des concentrations dans les eaux.

En hiver, les teneurs en composés phénylés sont les plus faibles et la quantité de butylétains adsorbée sur les boues est maximale, en moyenne de 457 et 545 µg(Sn).kg^{-1} respectivement pour les STEP 1 et 2. Les faibles températures et luminosité minimisent certainement les dégradations de ces composés dans les eaux au profit de l'adsorption.

Les teneurs en composés phénylés sont plus élevées au printemps et en été. Comme dans le cas des eaux, les quantités plus importantes coïncident avec les périodes d'utilisation des pesticides agricoles.

La prépondérance des butylétains et des monoorganoétains est très marquée dans les boues des deux stations étudiées et la répartition des composés organostanniques suit les classements suivant :

Butylétains > Phénylétains >Octylétains
Monoorganoétains> Diorganoétains > Triorganoétains

2.3.2.1. Comparaison des teneurs mesurées dans les boues avec les travaux précédents

Au cours d'une précédente collaboration avec le CIRSEE, sept stations d'épuration avaient été étudiées (STEP 1' à 7') (Héninger, 97).

La station dénommée STEP 1' est identique à la STEP 2 du présent travail. Le Tableau 49 donne les concentrations moyennes obtenues dans les boues de la STEP 2 lors des travaux d'Héninger (1996/1997) par GC-FPD ainsi que les résultats obtenus au cours de notre étude (1999/2000). En 1996/1997, trois campagnes de prélèvements avaient été réalisées contre douze pour notre étude.

Tableau 49 : Concentrations moyennes en composés organostanniques mesurées dans les boues de la STEP 2 (µg(Sn).kg^{-1})

	(1996/1997)		(1999/2000)	
	Concentrations moyennes	Concentrations maximales	*Concentrations moyennes*	Concentrations maximales
	(3 prélèvements)		*(12 prélèvements)*	
MBT	*55-151*	148	*96-310*	352
DBT	*127-159*	121	*63-177*	211
TBT	*109-135*	188	*18-86*	149

Au cours des travaux d'Ingrid Héninger, les composés phénylés ainsi que le DOcT et le TOcT n'ont pas été détectés dans les boues de la STEP 2. Les composés butylés ont été systématiquement détectés. Le MOcT a été détecté dans deux prélèvements à des concentrations de 96±18 µg(Sn).kg^{-1}. Dans les deux études, seules les quantités moyennes de DBT sont du même ordre de grandeur. Concernant les autres composés, les concentrations mesurées dans notre étude sont plus faibles pour le TBT et plus fortes pour le MBT avec une gamme de concentration plus large.

Il faut noter que la procédure d'extraction qui avait été appliquée n'était pas identique à celle utilisée pour nos travaux. En effet, nous avons utilisé une méthode d'extraction utilisant l'acide éthanoïque (optimisée par plans d'expérience (Bancon-Montigny, 99)). I. Héninger avait adapté un protocole d'extraction mis au point pour les matrices biologiques, la solubilisation s'effectuant par de l'acide chlorhydrique à 1% dans le méthanol (Carlier-Pinasseau, 96) et réalisée les analyses par GC-FPD. Il est difficile de comparer les résultats, les rendements d'extraction de chaque protocole étant différents.

Les stations 2' à 7 ' étudiées par I. Héninger avaient été choisies par le CIRSEE en raison de leur représentativité par rapport au parc français, basée sur l'origine des eaux résiduaires, la taille de la station et les filières de traitement rencontrées. Le Tableau 50 donne les concentrations moyennes obtenues lors de nos travaux dans les STEP 1 et 2 ainsi que celles dans les STEP 2' à 7' des travaux d'Héninger.

Tableau 50 : Concentrations en composés organostanniques mesurées dans les STEP 1 et 2 et STEP 2' à 7' en µg(Sn).kg^{-1}

	BANCON		HÉNINGER					
	STEP 1	**STEP 2**	STEP 2'	STEP 3'	STEP 4'	STEP 5'	STEP 6'	STEP 7'
MBT	**186±84**	**203±107**	66±8	91±12	136±7	80±4	<LD	138±8
DBT	**121±24**	**120±57**	94±11	123±5	86±7	66±4	<LD	200±28
TBT	**42±12**	**52±34**	<LD	98±8	217±2	180±15	82±3	238±88
MPhT	**44±54**	**51±76**	<LD	<LD	<LD	191±15	<LD	<LD
DPhT	**48±68**	**43±99**	<LD	<LD	<LD	188±14	79±7	<LD
TPhT	**7±9**	**8±16**	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
MOcT	**17±8**	**23±19**	<LD	89±5	78±12	55±3	64±6	76±8
DOcT	**21±15**	**15±20**	<LD	115±31	<LD	84±7	<LD	301±49
TOcT	**4±3**	**7±10**	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD

<LD : concentration inférieure à la limite de détection de l'appareillage

Les concentrations mesurées sont variables d'une station à une autre. A l'exception de la STEP 2', les composés butylés et le MOcT sont systématiquement présents dans toutes les STEP. Contrairement à nos travaux, I. Héninger n'avait pas détecté de TPhT et de TOcT, probablement à cause de la sensibilité insuffisante de l'appareillage alors utilisé.

Les concentrations en MBT mesurées dans les STEP 1 et 2 sont plus élevées et à l'inverse les concentrations en DBT, TBT sont plus faibles.

2.3.2.2. Comparaison des teneurs mesurées dans les boues avec celles de la littérature

Il n'existe à l'heure actuelle aucune norme faisant référence à des teneurs en composés organostanniques ou en étain total dans les boues. Quelques études ont été réalisées en Suisse (Fent et Muller, 1991; Becker van Slooten *et al.*, 1994) et au Canada (Chau *et al.*, 1992). Les quantités de composés organostanniques dans les boues de STEP étudiées dans la littérature sont très variables. La Figure 22 représente les concentrations moyennes (♦) ainsi que les concentrations les plus faibles et les plus élevées (-) mesurées dans les boues de STEP suisses et canadiennes ainsi que dans les STEP 1 et 2 étudiées dans ce travail.

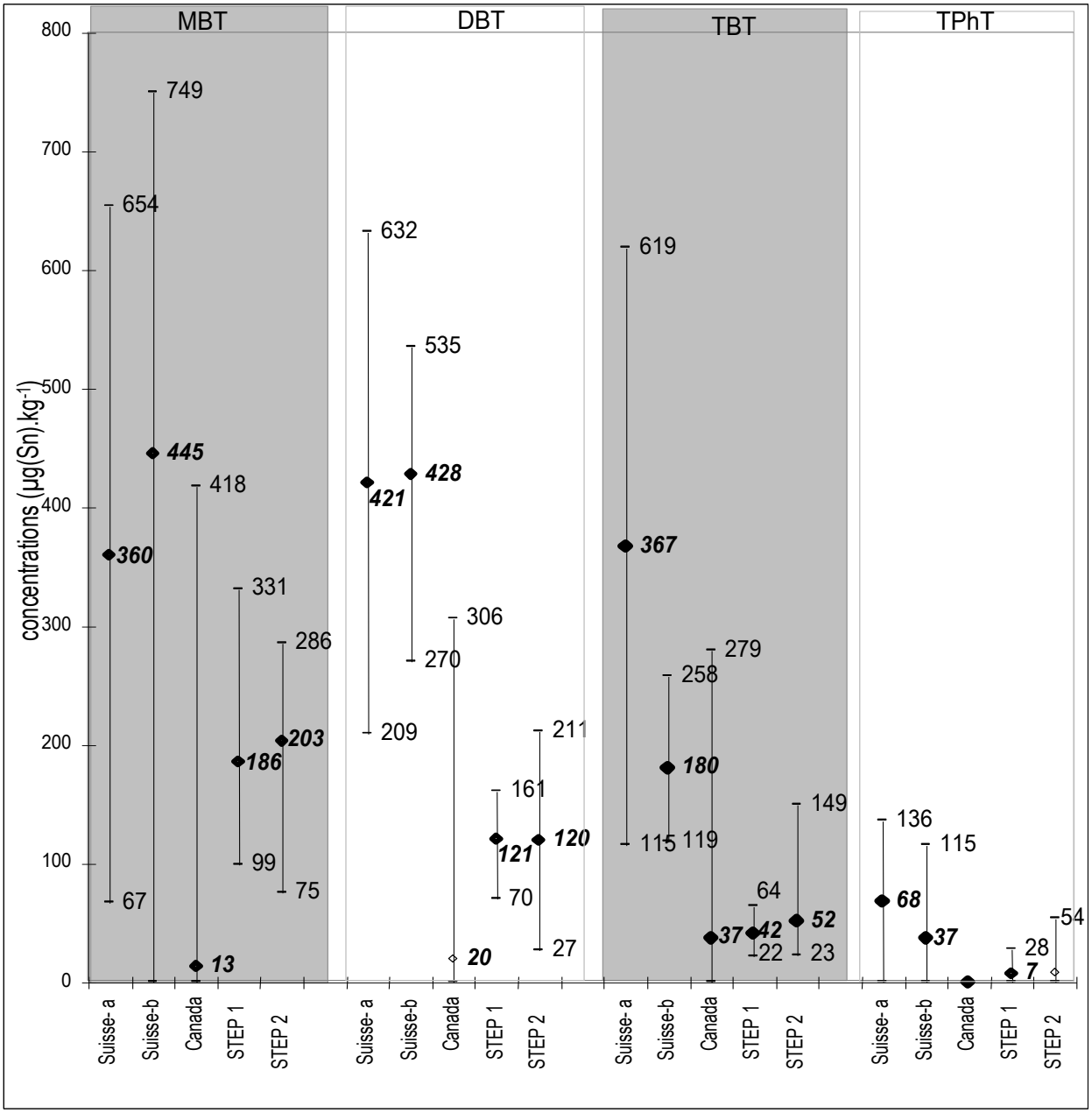


Figure 22 : Concentrations minimales et maximales (en µg(Sn).kg^{-1}) mesurées dans des boues de diverses STEP

(références : *Suisse* : a- Fent et Muller, 1991; b- Becker van Slooten *et al.*, 1994; *Canada* : Chau *et al.*,1992)

Les concentrations maximales mesurées dans notre travail (STEP 1 et 2) n'atteignent jamais des valeurs aussi importantes que celles observées dans les stations Suisses et Canadiennes quel que soit le composé considéré.

Concernant les concentrations moyennes, les boues de STEP 1 et 2 sont moins contaminées par les composés organostanniques que les boues Suisses mais plus que les boues Canadiennes.

Tous les auteurs s'accordent à dire qu'il existe un bruit de fond de contamination des boues. Cette constatation peut également être faite dans le cas des boues des STEP 1 et 2.

2.4. Synthèse

2.4.1. Présence et origine

La présence des composés organostanniques dans les eaux brutes, les eaux traitées et les boues des stations d'épuration étudiées est incontestable. Les mêmes composés sont systématiquement détectés dans les différents échantillons des deux stations d'épuration (mis à part le DOcT pour la STEP 2).

La quantité de composés organostanniques arrivant à la STEP 1 est supérieure et moins constante que celle arrivant à STEP 2. Ceci peut être attribué au fait que les stations n'ont pas les mêmes capacités ni activités.

- Les concentrations mesurées dans les eaux brutes sont très variables d'un prélèvement à un autre et des concentrations parfois importantes sont détectées. Ceci peut avoir plusieurs origines :
    1. soit l'apport des composés organostanniques se fait de manière constante et des modifications le long des réseaux de distribution induisent des relargages massifs, d'où de plus fortes concentrations mesurées,
    2. soit il faut tenir compte des périodes pluvieuses puisque ces stations reçoivent également les eaux pluviales. La pluie peut alors entraîner une dilution ou une augmentation de la concentration si elle est chargée en composés organostanniques.
    3. La température a également un effet, les fortes températures favorisant la dégradation et le relargage de certains composés organostanniques.
- La nature des composés le plus souvent rencontrés (butyl- et octylétains) tend à indiquer que les tuyaux en PVC et les produits ménagers sont la source principale de contamination.
- La présence saisonnière des phénylétains semble démontrer que leur utilisation en agriculture est la principale origine de leur présence dans les STEP.

2.4.2. Rejets

- Il semble que les stations étudiées soient capables d'augmenter la cinétique de décomposition des composés organostanniques puisque l'on constate la présence prépondérante des monosubstitués dans les eaux de sortie.

  Toutefois les composés les plus toxiques (di- et trisubstitués) bien que minoritaires, restent présents et sont donc rejetés dans le milieu naturel. De plus la présence des monoorganoétains en sortie de station indique que la station ne permet pas la dégradation totale des composés organostanniques en étain minéral (non toxique).

- Les eaux traitées des deux stations contiennent des quantités similaires de composés organostanniques.

  Les rendements d'épuration sont de 51% pour la STEP 2 et 62% pour la STEP 1. Ces rendements sont beaucoup plus faibles que ceux obtenus dans les stations Suisses.

  Les boues de la STEP 2 présentent les teneurs les plus fortes et les plus variables en composés organostanniques.

Il serait intéressant d'évaluer quelle proportion de composés organostanniques entrant dans la station est effectivement accumulée dans les boues. Pour cela, la réalisation de prélèvements décalés dans le temps est à envisager. Ceci consisterait à prélever de l'eau en entrée de station d'épuration à un instant t_0 et de la boue d'épuration à un instant t_1 dépendant des caractéristiques de la station (débits, volumes d'eau,…). Ainsi, le temps mis par les composés organostanniques pour traverser la station pourrait être pris en compte.

2.4.3. Les différentes formes présentes

Dans la majorité des prélèvements, les concentrations en composés organostanniques respectent le classement suivant :

Eaux Brutes	**BUTYLETAINS > PHENYLETAINS ≈OCTYLETAINS**
Eaux traitées Boues	**BUTYLETAINS > PHENYLETAINS > OCTYLETAINS**

Eaux Brutes Eaux traitées Boues	**MONOORGANOETAINS >DIORGANOETAINS > TRIORGANOETAINS**

Ces deux stations d'épuration urbaines reçoivent donc les composés organostanniques sous la même forme et les éliminent de la même façon dans les eaux et les boues.

3. CONCLUSION

Désormais, il ne fait aucun doute quant au fort pouvoir accumulateur des boues de station d'épuration. Toutefois, il apparaît très complexe de comprendre les phénomènes qui se produisent le long du traitement dans la station. Un bilan de pollution en terme de pollution introduite dans la station par des eaux usées contaminées et de pollution éliminée de la station par les eaux traitées et les boues n'est pas envisageable. Ceci est lié au fait que ces stations d'épuration reçoivent non seulement des eaux usées domestiques mais également des eaux pluviales. La quantité et la nature de l'eau entrant dans les stations sont donc variables selon les précipitations. Même si le débit d'eau entrant dans les stations est considérablement accru lors d'épisodes pluvieux, la quantité de boue produite n'est pas proportionnelle à ce débit. En effet, la quantité de matières organiques apportée par ces eaux pluviales est négligeable par rapport à celle apportée par les eaux usées domestiques.

Il n'est donc pas possible de faire un parallèle entre la pollution mesurée dans les eaux brutes et les boues puisqu'on ne connaît pas exactement les débits journaliers et les quantités de boues produites. Dans ce cas, on peut uniquement raisonner en concentration et non en quantité de matière; un bilan matière n'est donc pas envisageable.

Afin de mieux comprendre comment évoluent ces composés au sein de la station d'épuration, nous avons tenté de réaliser une première étude théorique d'adsorption des composés organostanniques sur les boues d'épuration. Les résultats de cette étude sont présentés dans le chapitre C.

C- Etude préliminaire des mécanismes d'adsorption des composés organostanniques sur les boues de stations d'épuration

La plupart des solides hydratés présents dans les milieux aquatiques présentent sur leurs surfaces des groupements fonctionnels (-OH, -SH, -COOH). Ceux-ci offrent la possibilité d'interactions diverses avec les espèces dissoutes. Le terme de "sorption" est utilisé pour désigner tout processus à l'interface solide-liquide conduisant à un changement de phases du soluté ou à la transformation d'une surface de par la présence du soluté dans son environnement. Plusieurs mécanismes peuvent être distinguer : l'échange d'ions, la complexation de surface, la précipitation de surface, les processus de sorption liés au caractère hydrophobe de la surface, l'absorption et la diffusion dans la phase solide. (Sigg, *et al.*, 2000).

Deux approches sont couramment utilisées pour décrire les équilibres de sorption. On distingue les approches empiriques mettant en jeu des isothermes d'adsorption (linéaires ou non linéaires) et les approches conceptuelles principalement basées sur les réactions de complexation de surface. ***Ce travail ne constitue qu'une ouverture sur la compréhension des phénomènes d'adsorption des composés organostanniques sur les boues de stations d'épuration et est l'amorce à une étude très longue et plus complète. Ainsi, nous avons utilisé uniquement les approches empiriques*** pour décrire les phénomènes de sorption, c'est à dire le concept de Kd et les isothermes d'adsorption. Ces modèles constituent en effet la manière la plus simple de décrire l'adsorption d'un composé sur une surface.

1. MODELES D'ADSORPTION

L' adsorption est une accumulation de matière à l'interface entre une phase solide et une phase liquide (ou gazeuse). L'adsorbat correspond à la matière qui s'accumule dans un arrangement moléculaire à deux dimensions. L'adsorbant est la surface solide sur laquelle s'accumule l'adsorbat (Sposito, 1989).

Une quantité connue de solide est placée, dans un réacteur, avec une solution contenant initialement des concentrations connues de l'élément à étudier. A l'équilibre, on mesure les

concentrations restantes en solution, C_e. Les concentrations fixées par la phase solide, c'est à dire les quantités de soluté adsorbé (x) par unité de masse d'adsorbant (m), sont déterminées par différence entre la concentration initiale de la solution contenant l'élément à étudier et la concentration restantes en solution C_e. Il est possible de relier ces concentrations (Ce et x/m) par des relations empiriques empruntées à la théorie de l'adsorption aux interfaces gaz- solide. Une isotherme d'adsorption représente alors la variation de x/m en fonction de C_e à une température T.

1.1. Isotherme linéaire – concept de Kd

Dans un domaine où les concentrations sont suffisamment faibles, la concentration de soluté adsorbé, x/m est directement proportionnelle à la concentration restante en solution, C_e. L'adsorption peut être représentée par le coefficient de distribution noté Kd selon la relation {19}:

$$\boxed{Kd = \frac{x/m}{C_e}} \qquad \{19\}$$

Le Kd est un paramètre global qui varie en fonction des conditions physico-chimiques du milieu. Si la concentration éliminée de la solution est proportionnelle à la concentration restant en solution et on est en situation d'isotherme linéaire. Dans le cas contraire (isotherme non linéaire), le Kd ne permet de décrire correctement les phénomènes d'adsorption dans un domaine où les concentrations sont suffisamment faibles.

1.2. Isotherme de Langmuir

Le modèle de Langmuir a été initialement développé pour des systèmes gaz-solide puis a été utilisé pour décrire des phénomènes d'adsorption liquide-solide. Il repose sur l'hypothèse d'une surface parfaitement uniforme. Son établissement est basé sur une approche cinétique et sur trois hypothèses principales (Kabir, 1993) :

1- chaque atome ou molécule adsorbé est fixé sur un site actif localisé,
2- chaque site ne peut fixer qu'une seule entité adsorbable,
3- l'énergie d'adsorption est homogène et reste identique sur chaque site. Il n'existe aucune interaction entre molécules adsorbées.

L'isotherme de Langmuir est définie par la réaction {20} :

$$S + L \Leftrightarrow SL \qquad \{20\}$$

où S désigne les sites de surface de l'adsorbant, L le soluté pouvant se fixer sur le solide (l'adsorbat en solution) et SL représente les espèces adsorbées. La loi d'action de masse appliquée à cet équilibre peut être écrite si l'on suppose que tous les sites de surface ont la même affinité pour L, par l'équation :

$$K_L = \frac{[SL]}{[S]\cdot[L]} \qquad \{21\}$$

Généralement les concentrations de surfaces sont exprimées en moles par unité de surface, pour des raisons de commodité nous considérerons pour cette étude des ng d'étain par unité de masse d'adsorbant.

En considérant une concentration maximale de sites de surface M telle que : M=[SL]+[S], l'expression décrivant l'isotherme de Langmuir la plus couramment utilisée peut être généralisée sous la forme :

$$x/m = M \cdot \frac{K_L C_e}{1 + K_L C_e} \qquad \{22\}$$

avec pour des quantités en g :

- x /m : quantité de soluté adsorbé par unité de masse d'adsorbant ($ng.g^{-1}$),
- C_e : quantité de soluté en solution à l'équilibre ($ng.L^{-1}$),
- K_L : constante de Langmuir ($L.ng^{-1}$),
- M : constante ($ng.g^{-1}$), concentration maximale que l'adsorbant peut retenir.

Afin d'estimer les valeurs de M et K_L, on utilise la représentation linéaire à partir de l'équation précédente :

$$\frac{1}{x/m} = \frac{1}{M} + \frac{1}{K_L M C_e} = \frac{1}{M}\left\{1 + \frac{1}{K_L C_e}\right\} \qquad \{23\}$$

Certains chercheurs ont conclu que la constante de Langmuir K_L peut représenter l'énergie de liaison entre les ions adsorbés et l'adsorbant, mais la signification est incertaine.

1.3. Isothermes de Freundlich

Pour décrire une isotherme non-linéaire, il est possible d'ajuster les résultats grâce à une relation de Langmuir multi-sites ou bien grâce à l'isotherme de Freundlich. En effet, l'isotherme de Freundlich permet de décrire des surfaces hétérogènes constituées de sites possédant des énergies d'interactions différentes. Ainsi, l'adsorption sur chaque site peut être décrite par une relation de type Langmuir.

L'isotherme d'adsorption de Freundlich est certainement la plus ancienne et la plus utilisée pour les systèmes solide-liquide. Elle s'écrit :

$$x/m = K_f C_e^{\,n} \qquad \{24\}$$

avec : - x/m : quantité ou concentration de soluté adsorbé par unité de masse d'adsorbant ($ng.g^{-1}$),
- C_e : concentration à l'équilibre dans la phase aqueuse ($ng.L^{-1}$),
- K_f : paramètre empirique
- n : paramètre empirique

A l'origine, l'équation de Freundlich était proposée comme une expression empirique sans fondement théorique dans laquelle K_f et n sont des paramètres liés respectivement à la capacité et à l'intensité de l'adsorption. La variation de la capacité d'adsorption en fonction de la concentration du soluté à l'équilibre est ainsi observée. K_f est appelée constante de Freundlich et n le degré de non linéarité par rapport à une isotherme de Langmuir.

L'équation de Freundlich est couramment utilisée, probablement pour sa simplicité. La détermination des paramètres empiriques peut être effectuée à partir de la forme logarithmique de l'équation {24}, plus facilement exploitable :

$$\log(x/m) = \log K_f + n \cdot \log C \qquad \{25\}$$

Dans certains cas, les équations de type Langmuir et Freundlich permettent tout aussi bien de décrire une même isotherme expérimentale dans une certaine gamme de concentrations (Bueno, 1999). Aucune modélisation, si complexe soit-elle, ne permet de couvrir l'ensemble de l'isotherme et encore moins d'expliquer les mécanismes de l'adsorption. En effet, la surface est physiquement et énergiquement hétérogène. De plus les coefficients obtenus pour une isotherme ne sont généralement valables que pour les conditions expérimentales utilisées car la nature des espèces chimiques dissoutes et en surface contrôle le phénomène d'adsorption.

2. DETERMINATION DU TYPE D'ISOTHERME A L'AIDE D'UNE ETUDE EN REACTEUR FERME

Pour étudier l'aptitude des composés organostanniques à s'adsorber sur les boues de station d'épuration nous avons utilisé le protocole de l'EPA (Environmental Protection Agency) "Batch-type procedure for estimating adsorption of chemicals"(EPA/530/SW-87/006-F) classiquement utilisé pour déterminer le type d'isotherme à l'aide d'une étude en réacteur fermé pour les sols. La boue d'épuration constitue l'adsorbant et les polluants étudiés sont les composés organostanniques.

Deux méthodes sont possibles:

1- mélanges avec une masse fixe d'adsorbant dans les réacteurs et un volume constant de solution à des concentrations initiales des composés étudiés différentes;
2- mélanges avec une quantité d'adsorbant variable dans les réacteurs et un volume constant de solution de concentration identique en composés étudiés.

2.1. Equipement et procédure

❖ Agitation

Selon le protocole, l'agitation doit être effectuée à 29±2 tours/minute. Une table d'agitation elliptique a été utilisée pour cette étude.

❖ Séparation des phases

Pour séparer les solutions organiques, la centrifugation est préconisée. Le transfert des solutions organiques d'un réacteur au container de centrifugation n'est pas acceptable notamment à cause des phénomènes d'adsorption et de volatilisation. La réaction a donc été réalisée directement dans le container de centrifugation.

❖ Containers de réaction

Les matériaux utilisés doivent être :

- inertes vis à vis des composés étudiés,
- compatibles avec la centrifugation,
- remplis à 80-90% avec le mélange solide/liquide.

Nous avons opté dans cette étude pour des tubes à centrifuger d'un volume de 85 mL en polycarbonate, ce matériau étant le plus inerte vis à vis des composés organostanniques.

2.2. Caractérisation et préparation de l'adsorbant

❖ L'adsorbant retenu est de la boue prélevée le 22 mars 2000 à la STEP 2. Cet échantillon a été sélectionné parce qu'il présente la concentration la plus faible en composés organostanniques sur l'ensemble des douze prélèvements effectués. Ainsi les composés organostanniques adsorbés sur la boue étant en faible quantité viendront moins perturber les phénomènes que nous souhaitons observer.

L'analyse de la boue est réalisée par un laboratoire boues pour l'exploitant des stations. Quelques paramètres sont présentés dans le Tableau 51 :

Tableau 51 : Caractéristiques moyennes des boues de la STEP 2

ANALYSE SUR PRODUIT BRUT		Résultats exprimés sur	
DETERMINATIONS	unités	sec	brut
Matière sèche	%	/	11.8
Humidité	%	/	88.3
pH eau : Extraction 1/20 (MS/eau)		6.5	
COMPOSITION DU PRODUIT		Résultats exprimés sur	
DETERMINATIONS	unités	sec	brut
Matière organique	%	81	10
Azote total	%	7.2	0.8

Les boues de la STEP 2 sont liquides à pâteuses et légèrement acides. Ces boues sont majoritairement constituées de matière organique et apportent essentiellement azote et phosphore lors de leur épandage en agriculture.

❖ La préparation de l'adsorbant comprend tout d'abord une étape de séchage. Il est préférable de sécher à l'air libre plutôt qu'au four afin de minimiser les modifications physico-chimiques pouvant être provoquées par les fortes températures. La boue est donc séchée à l'air libre (2 à 3 cm d'épaisseur) jusqu'à atteindre un équilibre avec l'humidité ambiante. Puis, elle est analysée. Aucun composé organostannique n'a été détecté.

Après tamisage à 2 mm, le taux d'humidité résiduelle (M) de la boue séchée à l'air est déterminé par comparaison avec l'humidité de la boue séchée au four (105°C) en utilisant la formule suivante :

$$\boxed{M = \left[\frac{A}{M_S} - 1\right] \times 100} \qquad \{26\}$$

avec : A : masse de boue séchée à l'air (g)

Ms : masse de boue séchée au four (g)(masse désirée)

M : % humidité résiduelle (dans la boue séchée à l'air)

Le taux d'humidité résiduelle de la boue utilisée comme adsorbant a été estimé égal à 2%.

2.3. Choix des composés étudiés

Au cours du suivi des composés organostanniques dans les deux stations d'épuration étudiées, neuf composés organostanniques ont été régulièrement détectés et dosés (MBT, DBT, TBT, MPhT, DPhT, TPhT, MOcT, DOcT et TOcT), nous avons sélectionné certains d'entre eux afin de réaliser l'étude d'adsorption.

Deux types de solution dopante ont été étudiés :

- Solution A : contenant des trisubstitués

Dans ce cas, les phénomènes d'adsorption de ces composés ont été étudiés selon la nature du groupement de substitution. L'adsorption de cations ne comprenant qu'une seule charge positive a donc été examinée :

- Tributylétain TBT $(C_4H_9)_3\text{-}Sn^+$
- Triphénylétain TPhT $(C_5H_6)_3\text{-}Sn^+$
- Trioctylétain TOcT $(C_8H_{17})_3\text{-}Sn^+$

Nous nous sommes intéressés à ces composés puisqu'ils constituent les composés les plus toxiques parmi les composés organostanniques.

- Solution B : contenant des butylétains

Les phénomènes d'adsorption des butylétains à différents degrés de substitution (sur l'atome d'étain) ont dans ce cas été observés. L'adsorption de cations comprenant un nombre de charges variables est donc considérée :

- Monobutylétain MBT $(C_4H_9)\text{-}Sn^{+++}$
- Dibutylétain DBT $(C_4H_9)_2\text{-}Sn^{++}$
- Tributylétain TBT $(C_4H_9)_3\text{-}Sn^+$

Ces composés ont été choisis puisqu'ils se sont révélés systématiquement présents dans les stations étudiées et sont classés prioritaires sur la proposition de décision du parlement Européen et du Conseil établissant la liste des substances prioritaires dans le domaine de l'eau.

2.4. Etude de l'adsorption des composés organostanniques

La construction et donc la détermination du type d'isotherme d'adsorption des composés organostanniques sur les boues de STEP, se déroule en plusieurs étapes :

- détermination du rapport boue/solution,
- détermination du temps d'équilibre,
- tracé des isothermes d'adsorption.

Le résultat de chaque étape est nécessaire à la réalisation de la suivante.

2.4.1. Détermination du rapport boue/solution

2.4.1.1. Protocole

Comme préconisé par l'EPA, une série de mélanges boue/solution compris entre 1/4 et 1/500 est étudiée suivant les recommandations pour la construction des isothermes d'adsorption (1/4, 1/10, 1/20, 1/40, 1/60, 1/100, 1/200 et 1/500). Les rapports boue/solution sont donnés en gramme de boue par volume de solution en millilitre. Ils sont définis à partir de la masse de boue séchée au four. La boue utilisée pour l'étude étant la boue séchée à l'air, les quantités pesées sont donc corrigées de l'humidité résiduelle (cf. Annexe 5 page 204).

La boue pesée est placée dans les tubes à centrifuger. Les solutions contenant les polluants organostanniques (solutions de dopage) sont pipetées et ajoutées dans les tubes. Le volume de solution doit être identique dans tous les tubes.

Les solutions de dopage sont également pipetées et placées dans un tube ne contenant pas de boue. Ceci constitue le blanc et correspond à la concentration du blanc, C_B.

De plus, les solutions dopantes sont analysées afin de connaître exactement les concentrations initiales (C_0) avant contact avec les tubes et l'adsorbant.

Les tubes sont agités durant 24.0±0.5 heures à 29±2 tours /min et à 22±3 °C. Après ouverture des tubes, le pH, la température et tous les changements observables sont relevés avant la centrifugation et l'analyse des surnageants.

Après séparation des phases solide et liquide et analyse des surnageants, il est nécessaire de comparer la concentration initiale de la solution dopante (C_0) et la concentration obtenue dans le tube servant de blanc (C_B). Ceci permet de mettre en évidence des phénomènes d'adsorption ou de désorption engendrés par les parois du tube de centrifugation.

Si la différence entre C_B et C_0 est supérieure à 3%, il est nécessaire de corriger les pertes dues à l'adsorption sur les flacons. L'écart (%D) entre la concentration initiale C_0 et la concentration dans le blanc C_B est déterminé par la formule {27}:

$$\boxed{\%D = 100 * \frac{(C_0 - C_B)}{C_0}} \qquad \{27\}$$

avec : C_0 : concentration initiale (ng(Sn).L^{-1}),

C_B : concentration dans le blanc (ng(Sn).L^{-1})

Pour chacun des autres tubes, le pourcentage de soluté adsorbé (%ads) est calculé selon la formule {28} :

$$\boxed{\%ads = 100 * \frac{(C_0 - C_e)}{C_0}} \qquad \{28\}$$

avec : - C_0 : concentration initiale (ng(Sn).L^{-1}),

- C_e : concentration à l'équilibre (ng(Sn).L^{-1})

A cette étape de l'étude, le protocole de l'EPA préconise de choisir un rapport boue/solution engendrant **un pourcentage d'adsorption supérieur à 10%. En effet, un pourcentage inférieur ne permet pas la construction d'isothermes d'adsorption.**

De plus, il est nécessaire que le pourcentage de composés organostanniques adsorbés ne soit pas trop élevé afin que la concentration dans le surnageant soit supérieure à la limite de détection de la méthode analytique.

2.4.1.2. Résultats

Neuf rapports boue/solution ont été étudiés avec des poids de boues variables compris entre 0.05 et 12.5 g) et un volume de solution contenant les composés organostanniques fixe de 50 mL (la correspondance entre les rapports et les masses de boues pesées est donnée en Annexe 5 page 204).

Vingt tubes ont donc été préparés :

- dix avec la solution A contenant 1000 ng(Sn).L^{-1} (1ppb) de TBT, TPhT et TOcT respectivement,
- dix avec la solution B contenant 1000 ng(Sn).L^{-1} (1 ppb) de MBT, DBT et TBT respectivement.

Après agitation durant 24 heures, les phases solides et liquides sont séparées par centrifugation et le surnageant est analysé par GC-PFPD après éthylation par le $NaBEt_4$.

Les écarts entre la concentration initiale de la solution dopante (C_0) et la concentration obtenue dans les tubes servant de blanc (C_B) sont tout d'abord calculés. Les valeurs obtenues sont inférieures à 3% ce qui montre qu'il n'y a aucun phénomène d'adsorption ou de désorption sur les parois du tube de centrifugation que ce soit pour la solution A ou la solution B.

Deux mesures sont réalisées pour chacun des surnageants. Les résultats obtenus sont donnés dans les Tableau 52 et Tableau 53 :

Tableau 52 : Détermination du rapport boue/solution avec une solution de triorganoétains

		SOLUTION A : Concentration initiale, 1000 ng(Sn).L^{-1}					
		TBT adsorbé		TPhT adsorbé		TOcT adsorbé	
Rapport boue/solution	pH surnageant	Surnageant (ng(Sn).L^{-1})	*%ads*	Surnageant (ng(Sn).L^{-1})	*%ads*	Surnageant (ng(Sn).L^{-1})	*%ads*
1/4	/	-		-		-	
1/10	6.2	0	100	0	100	812±46	19
1/20	6.3	0	100	0	100	609±45	39
1/40	6.3	149±12	85	0	100	590±16	41
1/60	6.2	175±35	82	0	100	587±61	41
1/100	6.3	264±43	74	349±21	65	586±60	41
1/200	6.4	332±40	67	330±10	67	584±12	42
1/500	6.5	310±14	69	317±8	68	858±62	14
1/1000	6.4	926±4	7	988±44	1	879±80	5

Tableau 53 : Détermination du rapport boue/solution avec une solution de butylétains

		SOLUTION B : Concentration initiale, 1000 ng(Sn).L^{-1}					
		MBT adsorbé		DBT adsorbé		TBT adsorbé	
Rapport boue/solution	pH surnageant	Surnageant (ng(Sn).L^{-1})	*%ads*	Surnageant (ng(Sn).L^{-1})	*%ads*	Surnageant (ng(Sn).L^{-1})	*%ads*
1/4	/	-		-		-	
1/10	6.2	186±20	81	90±2	91	107±5	89
1/20	6.4	178±18	82	96±16	90	189±22	81
1/40	6.4	246±2	75	108±10	89	110±9	89
1/60	6.5	306±19	69	158±20	84	140±15	86
1/100	6.4	426±9	57	168±3	83	164±10	84
1/200	6.4	500±40	50	170±10	83	382±35	62
1/500	6.5	450±3	55	170±30	83	156±2	84
1/1000	6.4	985±10	1	947±49	5	555±56	44

Le rapport 1/4 n'a pas permis de récupérer de phase aqueuse même après centrifugation.

Les résultats montrent qu'à partir du rapport 1/500 un pourcentage d'adsorption supérieur à 10% est obtenu pour les trois composés de la solution A et de la solution B. Le meilleur compromis pour la suite de l'étude est d'utiliser un *rapport 1/500* puisqu'il permet d'obtenir une adsorption et une concentration en solution suffisantes.

2.4.2. Détermination du temps d'équilibre

2.4.2.1. Procédure

Le rapport boue/solution précédemment choisi est utilisé pour déterminer le temps d'équilibre. Quatre durées d'agitation au minimum sont nécessaires pour déterminer le temps d'équilibre. Les

durées recommandées sont de 1, 24, 48 et 72 heures et représentent les temps durant lesquels la boue et la solution dopante sont en contact.
La boue pesée est placée dans les tubes à centrifuger. Les solutions de dopage A et B sont pipetées et ajoutées dans les tubes.
Les solutions de dopage sont également pipetées et placées dans un tube ne contenant pas de boue. Celui-ci est agité 72 heures (temps de contact maximum) et constitue le blanc (C_B).
Comme précédemment les solutions dopantes sont analysées afin de connaître les concentrations initiales (C_0) avant contact avec les tubes et l'adsorbant et avant la séparation des phases.

Les tubes sont agités durant 1, 12, 18, 24, 48 et 72 heures à 29±2 tours /min et à 22±3 °C. Le pH, la température et tous les changements observables sont ensuite relevés avant la centrifugation et l'analyse des surnageants. Pour chacun des tubes, la variation de concentration de la solution dopante en fonction du temps est calculée selon l'équation {29} :

$$\boxed{\%\Delta C = 100 * \frac{(C_1 - C_2)}{C_1}} \qquad \{29\}$$

avec : - C_1 : concentration de la solution au temps t (ng(Sn).L^{-1}),
- C_2 : concentration de la solution au temps t+24 heures (ng(Sn).L^{-1})

Le temps d'équilibre est défini comme le temps à partir duquel la variation de concentration de la solution devient inférieure ou égale à 5% par 24 heures.

2.4.2.2. Résultats

Les écarts entre la concentration initiale de la solution dopante (C_0) et la concentration obtenue dans le tube servant de blanc (C_B) agité 72 heures inférieurs à 3% montrent également qu'il n'y a aucun phénomène d'adsorption ou de désorption sur les parois du tube de centrifugation, que ce soit pour la solution A ou la solution B.
De plus, la spéciation de la solution du blanc n'est pas modifiée après 72 heures d'agitation. Ceci signifie donc que les composés organostanniques seuls en solution ne se sont pas dégradés au bout de 72 heures.

Pour les six temps de contact étudiés, les résultats obtenus sont présentés dans la Figure 23 :

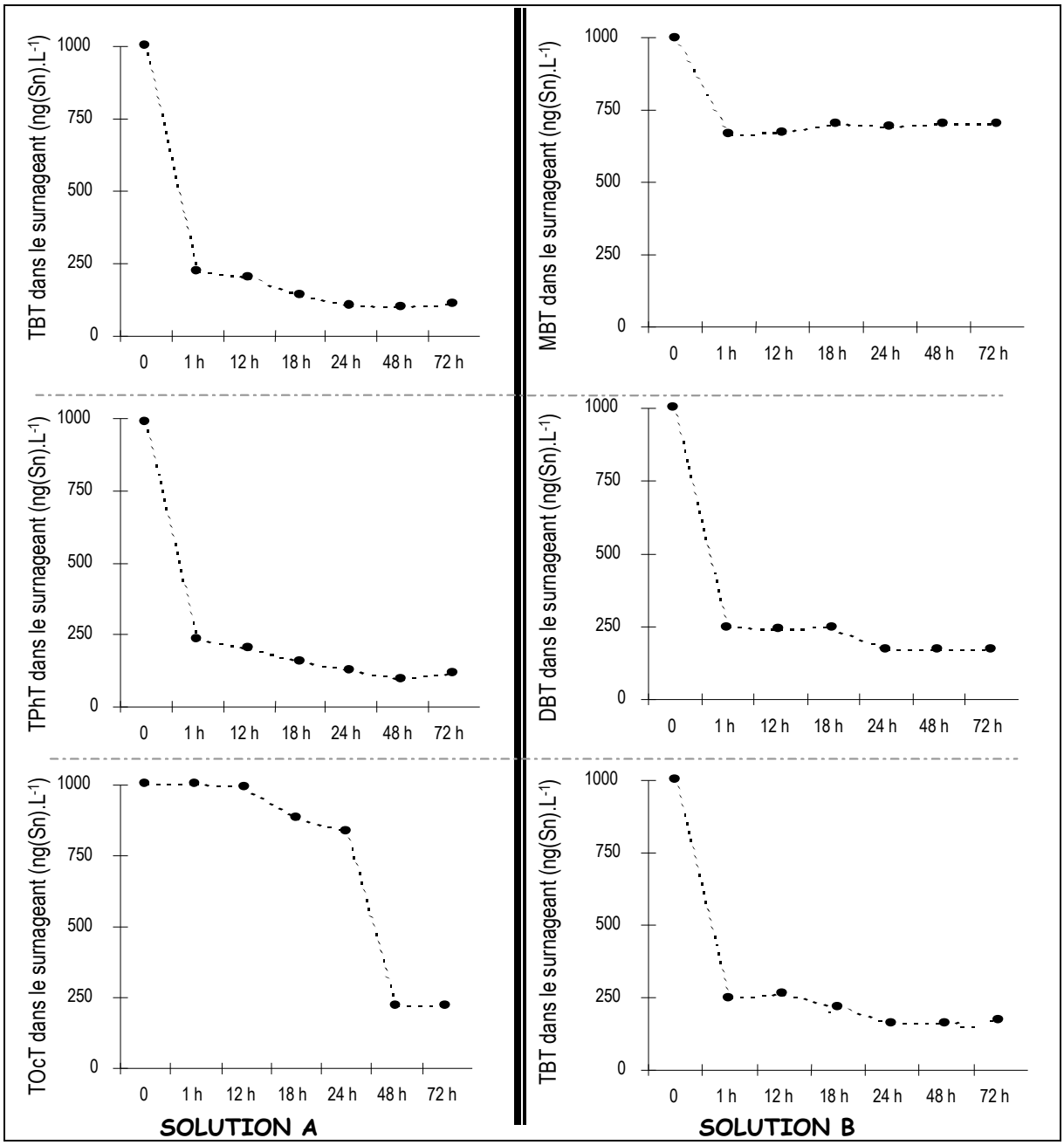


Figure 23 : Concentrations mesurées dans les surnageants (ng(Sn).L^{-1}) en fonction du temps de contact

Plusieurs remarques peuvent être faites :

- **Solution A** : Le TBT et le TPhT s'adsorbent de manière similaire sur la boue alors que le TOcT présente un profil d'adsorption différent.

Si on compare les pourcentages d'adsorption (équation {28}) calculés en fonction du temps de contact entre la boue et la solution on obtient les résultats suivants (Tableau 54) :

Tableau 54 : Pourcentages d'adsorption des triorganoétains en fonction des temps de contact

	Temps de contact					
	1 heure	12 heures	18 heures	24 heures	48 heures	72 heures
TBT	78	70	90	90	93	90
TPhT	76	73	90	90	91	90
TOcT	0	1	17	17	80	78

Au vu de ces premiers résultats il semble que :

- **La boue a une forte capacité d'adsorption pour le TBT et le TPhT (90%)** après 18 heures de contact. L'adsorption se fait **rapidement**.
- **La capacité d'adsorption est moindre pour le TOcT (seulement 80% après 48 heures de contact)** et l'adsorption du TOcT est **lente**.

- **Solution B** : Le MBT ne s'adsorbe pas de la même façon que le DBT et le TBT.

Le Tableau 55 présente les pourcentages d'adsorption calculés en fonction du temps de contact entre la boue et la solution :

Tableau 55 : Pourcentages d'adsorption des butylétains en fonction des temps de contact

	Temps de contact					
	1 heure	12 heures	18 heures	24 heures	48 heures	72 heures
MBT	32	32	30	30	30	29
DBT	76	76	76	83	83	83
TBT	74	74	79	84	84	83

Ces résultats semblent montrer que :

- **la boue a une forte capacité d'adsorption pour le DBT et le TBT (83%)**. L'adsorption se fait **rapidement**.
- **La capacité d'adsorption pour le MBT (30%) est faible** et l'adsorption est **très rapide**.

L'équilibre d'adsorption de tous les composés n'est pas atteint pour les mêmes temps de contact, la majorité des composés ayant toutefois un temps d'équilibre maximum de 24 heures. Si cette durée est retenue l'équilibre d'adsorption du MBT est largement atteint, seul celui du TOcT n'est pas atteint.
Ainsi compte tenu de l'ensemble des résultats, nous avons choision choisit un temps de contact de 24 heures pour la construction des isothermes.

2.4.3. Construction des isothermes d'adsorption

2.4.3.1. Procédure

Les isothermes d'adsorption ont été tracées pour un rapport boue/solution constant appelé CSI (Constant Soil:Solution Rapport Isotherm). Ce CSI a été précédemment fixé à 1/500 à partir de la première étape du protocole expérimental (cf. §2.4.1.2 page 160). La boue pesée est placée dans les tubes à centrifuger. Huit solutions diluées sont préparées à partir des solutions de dopage A et B. Dans la solution la plus diluée, la concentration doit être suffisante pour que la quantité restant en solution, après contact avec l'adsorbant, soit supérieure aux limites de détection de la méthode analytique.
Immédiatement après dilution, les solutions sont pipetées et placées dans les tubes contenant l'adsorbant. Chaque solution est placée dans un tube différent et le volume de solution dans chaque tube est le même.Les tubes sont agités durant 24.0±0.5 heures à 29±2 tours/min et à 22±3 °C. Le pH, la température et tous les changements observables sont ensuite relevés avant la centrifugation et l'analyse des surnageants.

Un minimum de cinq points est nécessaire à la construction des isothermes d'adsorption. Les données obtenues grâce à la procédure de détermination du rapport boue/solution permettent de déterminer la quantité de soluté adsorbé par masse d'adsorbant.

Cette quantité est calculée selon l'équation {30} :

$$\boxed{x/m = \frac{(C_0 - C)}{m} * V} \qquad \{30\}$$

avec :

- x/m : quantité de soluté adsorbé par unité de masse d'adsorbant (ng(Sn).g^{-1}),
- m : masse d'adsorbant en grammes ajoutée dans le tube de réaction (g),
- C_0 : concentration initiale de la solution (déterminée analytiquement) avant contact avec l'adsorbant (ng(Sn).L^{-1}),
- C_e : concentration à l'équilibre de la solution après contact avec l'adsorbant (ng(Sn).L^{-1}),
- V : volume de solution ajouté dans le tube de réaction (mL)

Les solutions diluées suivantes ont été préparées : 750, 350, 500, 250, 125, 75 et 50 ng(Sn).L^{-1} de chaque composé pour la solution A d'une part et pour la solution B d'autre part.

Remarque : Les concentrations utilisées sont très faibles ($4{,}2.10^{-10}$ à $8{,}4.10^{-9}$ mol.L^{-1}) et la force

ionique dans la solution varie entre (12.6 et 25).10^{-9} mol.L^{-1}. Les variations de force ionique sont donc négligeables et la force ionique a été considérée comme constante.

2.4.3.2. Construction des isothermes : solution A (trisubstitués)

Les résultats des analyses des surnageants (C_e) et le calcul des quantités x/m de soluté adsorbé par unité de masse d'adsorbant sont présentés en Annexe 5 page 204. Les différents modèles sont testés à partir de ces données.

❖ Isotherme linéaire (Kd)

Les coefficients de distribution Kd ont été calculés pour les différents composés organostanniques dans les deux types de solutions étudiées. Les graphiques suivants représentent les quantités de composés organostanniques adsorbées sur la boue x/m en fonction des concentrations dans les surnageants à l'équilibre (C_e); les pentes de ces droites donnent alors Kd (en L.kg^{-1}).

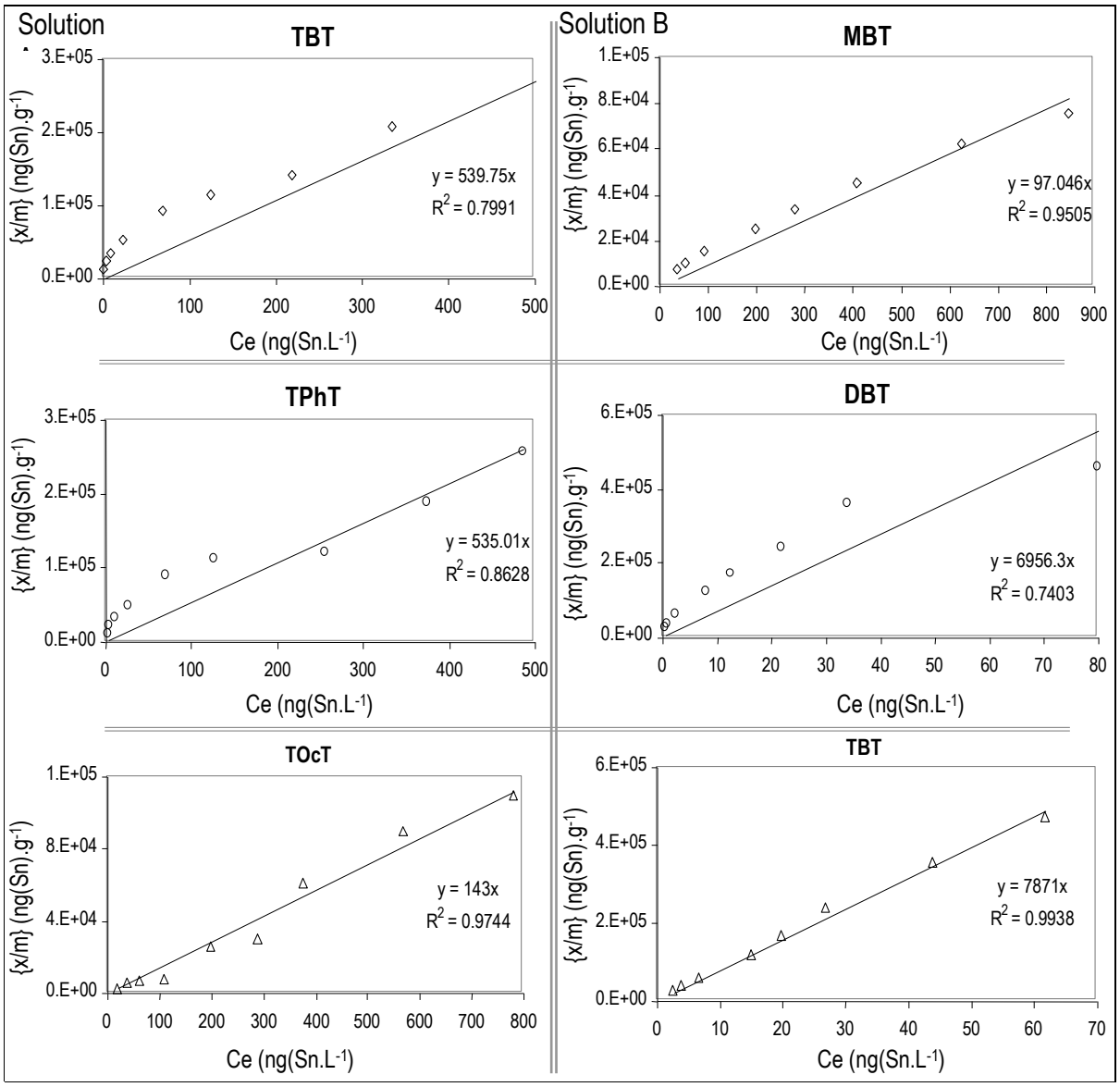


Figure 24 : Représentations {x/m}=f(Ce) pour les solutions A et B

Mis à part pour le TBT dans la solution B, la concentration éliminée de la solution n'est pas proportionnelle à la concentration restant en solution, ce qui correspond à une situation d'isotherme non linéaire.

❖ Isotherme de Langmuir et Freundlich

Seuls les résultats des isothermes de type Freundlich sont présentés ici. En effet, les deux types d'isothermes ont été tracés. Les coefficients de corrélation obtenus sont moins satisfaisants avec l'équation de type Langmuir, le modèle de Freundlich a donc été retenu. Ceci laisse donc supposer que l'adsorption des différents composés organostanniques étudiées s'effectue sur différents types de sites de la boue.

A partir de l'expression logarithmique de l'équation de Freundlich, la détermination des paramètres empiriques K_f et n est faite par simple régression linéaire.

Les droites d'équation log x/m=log K_f +n log C_e ont été tracées pour chaque composé des solutions A et B.

- Solution A :

Les valeurs des paramètres de Freundlich obtenus à partir de ces droites sont présentés dans le Tableau 56 suivant :

Tableau 56 : Paramètres d'équation de Freundlich obtenus pour un mélange de composés trisubstitués

	TBT	TPhT	TOcT
n (pente)	0.51	0.50	1.08
$\log K_f$ (Ord. Origine)	1.00	0.99	-1.09
Coefficient de corrélation (R^2)	0.997	0.979	0.950
K_f	10.08	9.80	0.08
Equation de Freundlich	$x/m=10.08\ [TBT]^{0.51}$	$x/m=9.80\ [TPhT]^{0.50}$	$x/m=0.08\ [TOcT]^{1.08}$

La Figure 25 donne la représentation des isothermes d'adsorption :

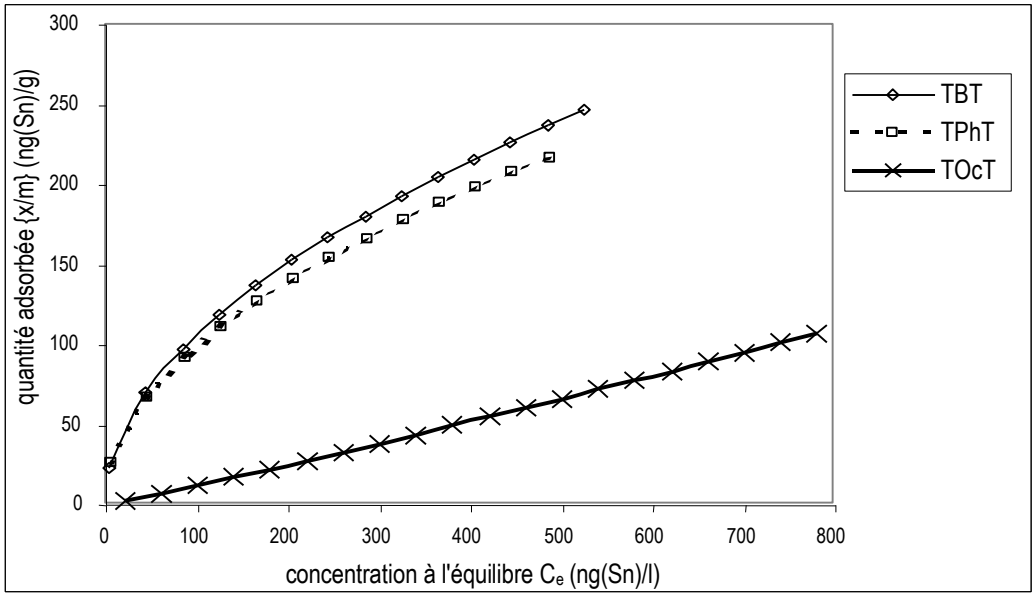


Figure 25 : Quantité de TBT, TPhT et TOcT adsorbée en fonction de la concentration à l'équilibre

- La constante de Freundlich (K_f) peut être assimilée à la capacité (ou affinité) d'adsorption de la boue. Son affinité est la même pour le TBT et le TPhT alors qu'elle est plus faible pour le TOcT. Le temps d'équilibre du TOcT (48 heures) n'est pas atteint dans les conditions de l'étude (24 heures), il est donc logique d'obtenir cette valeur faible.

- Le terme exponentiel (n) peut être un indicateur de l'intensité de l'adsorption c'est à dire de la variation de la capacité d'adsorption en fonction de la concentration du soluté à l'équilibre.
  - Pour le TBT et le TPhT : on observe quasiment le même phénomène. L'intensité d'adsorption de la boue varie approximativement comme la racine carrée de la concentration à l'équilibre.
  - Pour le TOcT : L'intensité d'adsorption de la boue varie linéairement en fonction de la concentration à l'équilibre.

Quelques hypothèses quant aux différences d'affinité et d'intensité d'adsorption relatives aux composés trisubstitués peuvent être faites.

- n représente également le degré de non linéarité par rapport à une isotherme de Langmuir (reflétant une adsorption sur un seul type de site). Ceci signifie donc que plus n sera différent de 1, plus on aura de sites d'adsorption de nature différente pour chaque espèce considérée. Ainsi, d'après les résultats que nous avons obtenus, **le TBT et le TPhT (n=0.5) sont susceptibles de s'adsorber sur plusieurs types de sites** contrairement au TOcT (n=1). Ceci pourrait alors expliquer pourquoi

ils sont plus adsorbés que le TOcT.

- les composés de la solution A sont des cations ne comportant qu'une charge. Il n'existe donc pas a priori de compétitions liées à la charge. Cependant, les tailles des molécules sont différentes, le TOcT étant le composé comportant le plus d'atomes de carbone. Le fait que les sites d'adsorption du TOcT soient identiques à ceux du TBT et du TPhT n'est pas à écarter. Ainsi des **compétitions d'adsorption** se produiraient alors et du fait de l'**encombrement stérique**, l'adsorption du TOcT serait plus faible.

Afin de confirmer ces hypothèses une étude plus complète devra être réalisée. La détermination des isothermes d'adsorption de chaque composé seul en solution, et non en mélange comme réalisé dans ce travail, pourrait permettre de mieux comprendre les phénomènes de compétition.

- Solution B :

Le Tableau 57 contient toutes les données nécessaires à la construction des isothermes d'adsorption.

Tableau 57 : Equations de Freundlich obtenues pour un mélange de butylétains

	MBT	DBT	TBT
n (pente)	0.75	0.61	0.95
$\log K_f$ (Ord. Origine)	-0.31	1.55	0.98
Coefficient de corrélation (R^2)	0.999	0.995	0.999
K_f	0.49	35.41	9.48
Equation de Freundlich	$x/m=0.49\ [MBT]^{0.75}$	$x/m=35.41\ [DBT]^{0.61}$	$x/m=9.48\ [TBT]^{0.95}$

La Figure 26 donne la représentation des ces équations :

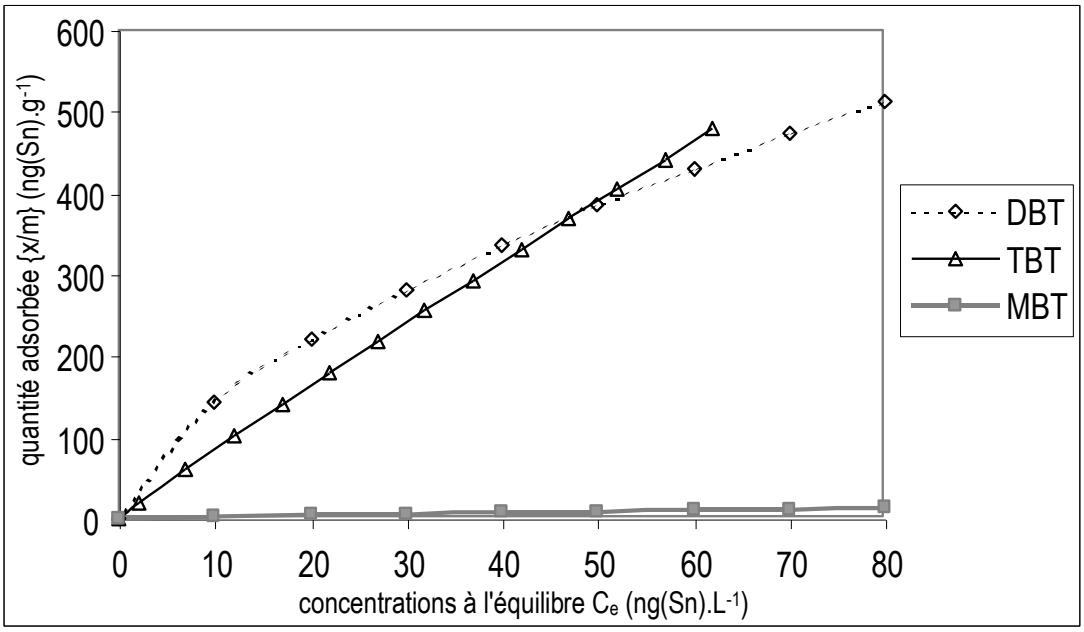


Figure 26 : Quantité de MBT, DBT et TBT adsorbée en fonction de la concentration à l'équilibre

- Les K_f obtenus permettent de confirmer que *la boue a une forte affinité pour le DBT*. La capacité d'adsorption pour le TBT est également importante. La boue a une moins grande affinité pour le MBT. Ce phénomène a déjà été remarqué lors de l'étude des temps d'équilibre.
  Ces résultats confirment les travaux de Fent qui a montré que le MBT est associé dans une moindre mesure avec les particules de plus de 1 à 2 µm. Ce composé est le plus soluble dans l'eau, le DBT et le TBT étant plus lipophiles (Fent, 1991b).
- La capacité d'adsorption (n) de la boue en fonction de la concentration des composés à l'équilibre varie différemment pour les trois composés. L'intensité de l'adsorption est plus importante pour le TBT que pour le MBT et le DBT (Figure 26). Mais du fait de la faible affinité du MBT, la capacité de la boue à adsorber le MBT reste faible devant celle du DBT et du TBT quelle que soit la concentration à l'équilibre.

Les différences d'affinité et d'intensité d'adsorption relatives aux composés butylés peuvent avoir plusieurs origines :

- d'après les résultats que nous avons obtenus, le nombre de sites d'adsorption du DBT (n=0.61) serait supérieur à celui du MBT (n=0.75) lui même supérieur à celui du TBT (n=0.95) ce qui pourrait expliquer la plus forte adsorption.
- les trois composés de la solution B sont des cations différents de par leur taille mais également leur nombre de charges positives. On peut donc supposer qu'il existe entre eux des compétitions liées à la taille et à la charge.

Le MBT est le cation le plus petit, il se fixe donc très rapidement sur les sites de la boue. Du fait de leur charge plus élevé, les autres cations présents dans le milieu (DBT et TBT) entrent ensuite en compétition avec le MBT et vont venir se fixer préférentiellement sur la boue.

On peut alors supposer que le DBT et le TBT adsorbés sur la boue empêchent ensuite l'adsorption du MBT soit à cause de l'encombrement stérique soit parce qu'ils sont adsorbés sur les sites où aurait du se fixer celui-ci.

Cela ne constitue que des hypothèses qui, comme pour la solution A, demandent à être confirmées par une étude d'adsorption de chaque composé seul en solution.

- CAS du TBT

Le TBT a été étudié dans le mélange A (mélange de composés trisubstitués) et dans le mélange B (mélange de composés butylés).

- La constante de Freundlich est du même ordre de grandeur dans les deux cas de figures :
  - solution A : Kf = 10.08
  - solution B : Kf = 9.48

L'affinité de l'adsorbant pour le TBT est la même quelle que soit la nature des autres composés présents dans la solution dans nos conditions expérimentales.

- Les coefficients n sont différents dans les deux types de solution étudiées. Dans le mélange de trisubstitués n= 0.51 alors que dans le mélange de butylétains n=0.95. Si l'on compare le tracé des isothermes d'adsorption du TBT on obtient la Figure 27 :

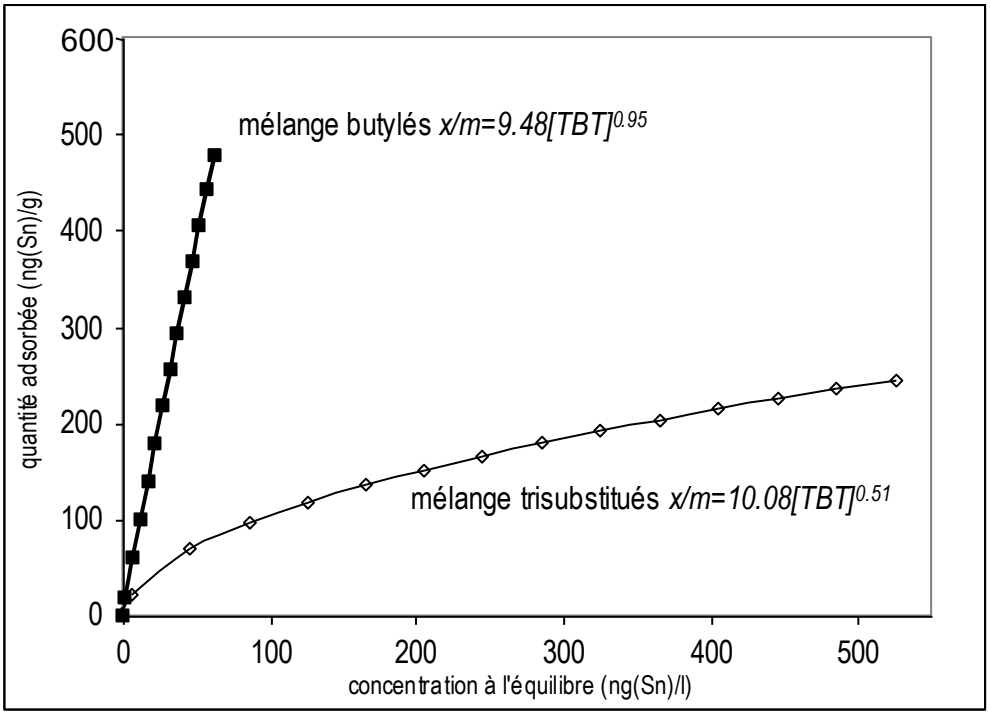


Figure 27 : Isothermes d'adsorption de Freundlich du TBT en fonction de la composition de la solution mise en contact avec la boue.

La quantité de TBT adsorbée sur la boue est moins importante avec un mélange de composés trisubstitués qu'avec un mélange de composés butylés. Ainsi, bien que la boue ait une certaine capacité d'adsorption pour un composé, l'intensité de cette adsorption peut être variable selon les constituants du mélange. Ceci confirme qu'il existe des compétitions d'adsorption propres à chaque mélange. La présence de TPhT et/ou de TOcT dans le milieu diminue la quantité de TBT adsorbée sur la boue. Les composés trisubstitués se fixent donc probablement sur les mêmes sites.

Les différentes étapes de l'étude d'adsorption réalisée permettent de mieux comprendre le comportement des composés organostanniques présents dans les boues de stations d'épuration. Grâce à la réalisation des isothermes d'adsorption, des hypothèses ont été émises.

Les phénomènes d'adsorption peuvent être décrits par l'équation de Freundlich ($x/m=K_fC^n$) pour les deux types de solutions étudiés ce qui confirme les résultats obtenus lors du tracé des isothermes linéaires, mettant en évidence des adsorptions de type multi-sites. Les équations de Freundlich établies servent à mieux comprendre le comportement des composés organostanniques dans les stations d'épurations. Toutefois, elles ne pourront en aucun cas être utilisées pour prévoir les quantités de composés organostanniques susceptibles de s'adsorber sur les boues. En effet, une station d'épuration est un système dynamique dans lequel les composés organostanniques sont apportés de manière continue et irrégulière.

3. REPARTITION DES COMPOSES ORGANOSTANNIQUES DANS LES STATIONS D'EPURATION ETUDIEES

Suite à l'étude d'adsorption précédemment réalisée nous avons tenté d'expliquer comment les composés organostanniques se répartissent dans les différents compartiments des STEP. Les répartitions relatives des composés trisubstitués (les plus toxiques) ainsi que des composés majoritairement présents (butylétains) ont donc été étudiées. La répartition relative, c'est à dire le pourcentage du composé organostannique X, est définie comme le rapport de la concentration de ce composé dans les échantillons analysés par rapport à la concentration totale de composés organostanniques étudiés :

$$\%X = \frac{[X]}{\sum[MBT + DBT + TBT + TPhT + TOcT]} * 100 \qquad \{31\}$$

La figure suivante présente les pourcentages moyens de MBT, DBT, TBT, TPhT et TOcT dans les douze prélèvements les stations de STEP 1 (Figure 28-a) et STEP 2 (Figure 28-b):

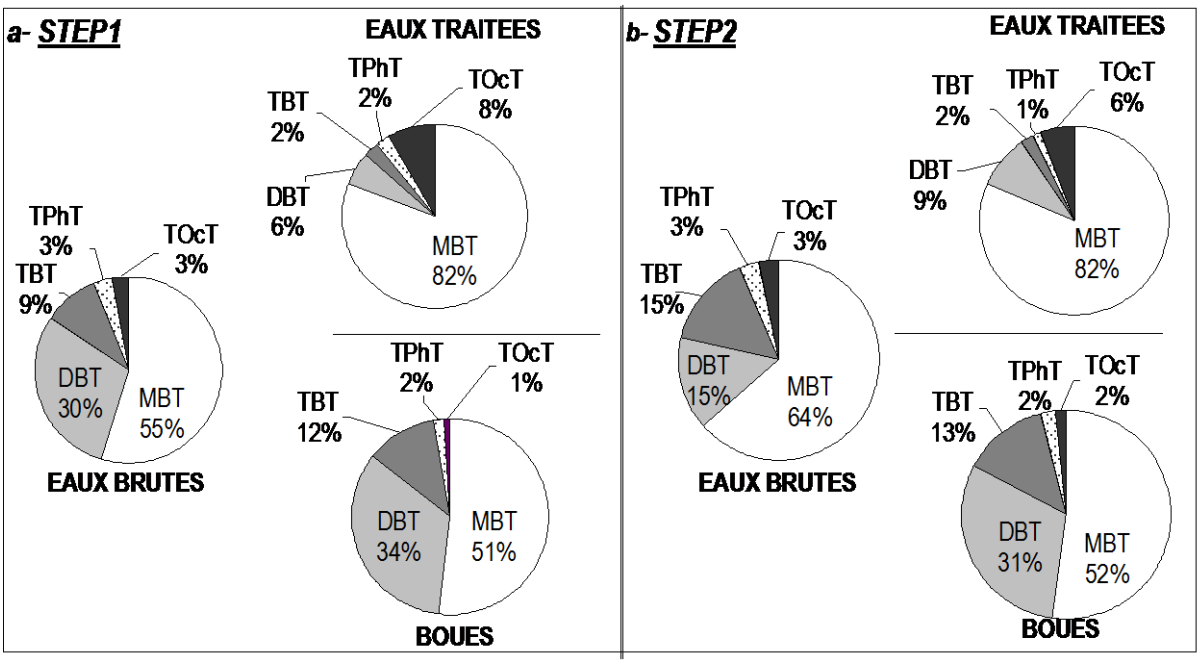


Figure 28 : Pourcentages moyens de butyl- et triorganoétains dans les eaux brutes, traitées et les boues des STEP

Les répartitions des composés étudiés dans les eaux brutes sont quelque peu différentes dans les deux stations. On observe notamment des différences pour les composés butylés. Malgré cela, les compositions des eaux traitées et des boues sont quasiment identiques dans les deux stations.

Les conclusions obtenues lors de l'étude d'adsorption donnent des indications sur la répartition des composés dans les eaux traitées et les boues.

- Nous avons observé que le TOcT est le composé ayant le moins d'affinité pour la boue avec un temps d'équilibre d'adsorption très long (48 heures). Ainsi, on peut supposer qu'il n'a pas le temps de s'adsorber sur les boues au cours de son transfert dans la station. Ceci expliquerait donc le faible pourcentage obtenu dans les boues (1 et 2 %) et le pourcentage plus élevé mesuré dans les eaux traitées (8 et 6%) par rapport aux eaux brutes.
- D'après l'étude d'adsorption, le TBT à l'inverse du TOcT s'adsorbe rapidement et la boue a une forte affinité pour celui-ci. Ainsi, cette forte affinité peut expliquer le plus fort pourcentage obtenu dans les boues, soit de 12 à 13%. Le TBT largement adsorbé sur les boues est donc présent en faibles proportions dans les eaux traitées (1 à 2%).
- Concernant le TPhT, les pourcentages sont trop faibles pour tenter d'expliquer les phénomènes qui se produisent.
- L'étude d'adsorption a également montré que la capacité d'adsorption de la boue est la plus forte pour le DBT. Ainsi, 30% de DBT sont adsorbés et un pourcentage plus faible (6 et 9%) est alors présent dans les eaux traitées par rapport aux eaux brutes.

  Le MBT est le composé majoritaire dans les eaux brutes. Il représente également la plus large proportion dans les eaux traitées (80%). Ceci signifie qu'une grande partie n'a pas été adsorbée sur les boues du fait de leur faible affinité pour le MBT.

4. CONCLUSIONS

Cette étude a permis de montrer que les composés organostanniques s'adsorbent considérablement sur les boues de station d'épuration. Cependant, ils ne s'adsorbent pas tous de la même manière, les cinétiques d'adsorption étant plus ou moins rapides et les affinités différentes. Ces paramètres pris en compte permettent d'expliquer en partie la répartition de certains composés dans les boues et les eaux traitées.

En terme de pollution environnementale, la station ne permet pas la dégradation des composés organostanniques les plus toxiques même si le MBT est majoritairement présent. Un pourcentage assez élevé de di- et triorganoétains est rejeté dans le milieu naturel via les eaux traitées d'une part et les boues d'épuration d'autre part. La capacité d'adsorption variable selon les composés engendre la contamination des boues et/ou des eaux. Considérant les pourcentages en entrée de STEP, les cas du TOcT et du DBT sont les plus marquants. Le TOcT s'adsorbant très peu sur les boues est rejeté des STEP via les eaux traitées. Inversement le DBT, ayant une forte affinité pour la boue, est en grande partie éliminé des STEP via les boues plutôt que les eaux.

5. PERSPECTIVES

La contamination des eaux et des boues de stations d'épuration urbaines est désormais incontestable. Les concentrations mesurées dans les eaux traitées, rejetées dans le milieu naturel, sont parfois préoccupantes pour les écosystèmes aquatiques. La présence de concentrations parfois élevées dans les eaux et les boues montre la nécessité de réaliser des contrôles réguliers qui deviendront à terme indispensable compte-tenu des normes en cours d'élaboration.

La diminution de la pollution en composés organostanniques à la source paraissant très difficile, à l'avenir, il serait nécessaire d'effectuer une étude de risque. Elle pourrait comprendre deux étapes :

1. réalisation de modélisations afin d'évaluer et comprendre les phénomènes d'adsorption permettant d'éliminer les composés organostanniques des eaux traitées qui sont rejetées dans le milieu naturel.
2. études de désorption des composés organostanniques des boues lors de leur épandage.

5.1. Modélisation : Adsorption en colonne

Après l'étude d'adsorption en batch réalisée ici, une étude d'adsorption en colonne apporterait beaucoup d'informations quant aux mécanismes se produisant au sein de ces stations. Dans un premier temps, les variations des concentrations en composés organostanniques arrivant à la station au cours d'une journée devraient être estimées grâce à des prélèvements rapprochés.

Afin de rendre compte de la réalité, cette étude en colonne devrait être réalisée avec :

- des concentrations proches de celles entrant dans la station,
- des concentrations respectant les répartitions des différents composés organostanniques.

Cette méthode pourrait permettre de créer des modèles retraçant les phénomènes se produisant dans un système dynamique tel qu'une station d'épuration.

5.2. Adsorption / Désorption

Les boues d'épuration sont dans le cas des stations étudiées essentiellement utilisées comme engrais agricole par épandage. Deux points seront particulièrement à surveiller :

- La forte aptitude des composés les plus toxiques (DBT, TBT et TPhT) à s'adsorber sur les boues puisque ces composés pourraient rejoindre les nappes phréatiques via les eaux de ruissellement ou contaminer les sols agricoles lors d'épandage de boues. Des contrôles de pollution devraient être effectués régulièrement avant et après épandage.
- La faible affinité du TOcT à s'adsorber sur les boues puisque cela conduit à son élimination des stations via les eaux traitées, un contrôle de pollution serait nécessaire au point de rejet des effluents des stations dans les rivières.

De plus, des études devraient être menées afin de déterminer leur désorption :

- par simple lessivage avec l'eau de pluie ou l'arrosage.
- par des extractants spécifiques, permettant d'estimer la mobilité de ces composés dans les sols mais également dans quelle mesure ils sont mobilisables par les plantes poussant sur les champs où ces boues sont épandues.

Il serait également intéressant de réaliser d'autres études dans des stations d'épuration utilisant des modes de traitement différents et notamment des traitements chimiques.

CONCLUSION GENERALE

L'objectif de ce travail était de réaliser des suivis des composés organostanniques dans des eaux de ressources, des eaux potables et des stations d'épuration afin de mieux comprendre leur comportement dans le cycle hydrologique. La toxicité étant variable selon le composé considéré, il était indispensable de réaliser la spéciation dans les échantillons. En amont de l'analyse, la préservation de la spéciation dans les eaux est un point crucial. Grâce à la méthodologie des plans d'expériences, les conditions opératoires permettant de contrôler la décomposition des composés organostanniques dans les échantillons aqueux lors du stockage ont été déterminées. L'acidification à pH=4 avec de l'acide nitrique ou chlorhydrique et le stockage à 4°C dans l'obscurité permettent de préserver la spéciation durant 20 à 100 jours selon le type d'eau considérée.
Compte tenu des seuils de toxicité des composés (<ng(Sn).L^{-1}) et des projets de normes européennes, il était nécessaire d'améliorer la technique de spéciation chromatographie en phase gazeuse-détection par photométrie de flamme (GC-FPD) après éthylation par le $NaBEt_4$. Ainsi grâce à l'utilisation d'un photomètre de flamme pulsée, les concentrations dans les eaux, proches de la limite de détection des techniques analytiques jusque là utilisées, sont désormais accessibles. Cette technique optimisée permet de réaliser un suivi en routine de onze composés organostanniques dans les eaux, à des concentrations inférieures au ng(Sn).L^{-1}. Elle s'est révélée très intéressante tant sur le plan de la justesse, la fiabilité, la rapidité et du faible coût des analyses pour le contrôle de la pollution environnementale.

Des suivis de pollution dans des eaux de ressources superficielles et souterraines ainsi que dans des eaux traitées (potables ou de stations de réutilisation) ont été réalisés. L'ensemble des résultats obtenus démontre l'existence d'un "bruit de fond de contamination" de l'ordre de quelques ng à quelques dizaines de ng par litre d'eau. Si le MBT est omniprésent dans ces eaux, les autres composés sont également largement présents. Dans quelques échantillons, les concentrations mesurées peuvent atteindre quelques centaines de ng.L^{-1}. Les multiples utilisations des composés organostanniques, notamment en tant que stabilisants, engendrent un relargage permanent suffisamment important pour qu'ils puissent être détectés malgré les phénomènes de dilution liés au volume d'eau et aux débits. De plus, ces composés se sont révélés très persistants puisqu'ils sont présents dans les eaux traitées malgré les traitements appliqués ainsi que dans l'environnement puisque la pollution de surface se retrouve dans les nappes.

Un suivi de pollution de deux stations d'épuration urbaine a ensuite été réalisé pendant une année. La présence des composés organostanniques dans les eaux brutes, les eaux traitées et les boues est incontestable. Les résultats obtenus ont montré que les deux stations d'épuration reçoivent les

composés organostanniques sous les mêmes formes et les éliminent de la même façon dans les eaux et les boues.

La quantité moyenne de composés organostanniques arrivant aux stations via les eaux usées est très variable pouvant parfois atteindre des valeurs élevées (de 70 à 240 ng(Sn).L^{-1}). La nature des composés le plus souvent rencontrés (butyl- et octylétains) tend à indiquer que les tuyaux en PVC et les produits ménagers sont la source principale de contamination. La présence saisonnière des phénylétains semble démontrer une contamination d'origine agricole.

Les composés organostanniques ne sont que partiellement dégradés dans les stations d'épuration étudiées, et de façon peu constante. En effet, un pourcentage assez élevé de di- et triorganoétains est rejeté dans le milieu naturel via les eaux traitées et les boues d'épuration. Les concentrations moyennes rejetées sont similaires dans les deux stations, de l'ordre de 60 ng(Sn).L^{-1} dans les eaux et 500 µg(Sn).kg^{-1} dans les boues. Les concentrations mesurées dans les eaux traitées, rejetées dans le milieu naturel, sont parfois préoccupantes pour les écosystèmes aquatiques.

Afin de mieux comprendre les phénomènes qui se produisent au sein des stations d'épuration, une étude préliminaire d'adsorption des butylétains et des triorganoétains sur les boues de stations d'épuration a été réalisée. Cette étude a permis de montrer que les composés organostanniques s'adsorbent considérablement sur les boues de stations d'épuration. La capacité et la cinétique d'adsorption sont variables selon les composés et permettent d'expliquer la répartition de certains composés dans les boues et les eaux traitées.

La présence systématique des composés organostanniques dans le réseau hydrologique, à des concentrations parfois élevées, nécessite la réalisation de contrôles réguliers qui deviendront à terme indispensables ompte-tenu des normes en cours d'élaboration. Des contrôles devraient également être effectués régulièrement dans les boues avant et après épandage ainsi qu'au point de rejet des effluents des stations dans les rivières. La diminution de la pollution par les composés organostanniques à la source parait très difficile, la recherche de traitements appropriés est à prévoir, notamment lors des réalimentations de nappes souterraines.

A l'avenir, d'autres suivis et études seraient à envisager pour terminer le cycle des composés organostanniques dans le réseau hydrologique. Il serait également nécessaire d'effectuer une étude de risque et notamment celle de la désorption des composés organostanniques des boues lors de leur épandage. De plus, il serait intéressant de réaliser une étude complète permettant de modéliser les phénomènes d'adsorption se produisant au sein des stations.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

1) Alzieu, C. (1986) TBT detrimental effects on oyster culture in France - Evolution since antifouling paint regulation. *Oceans 86* **4,** 1130-1134.

2) A.F.E.E. –Association Française pour l'Etude des Eaux (1976) Les micropolluants minéraux dans les eaux superficielles continentales- Rapport n°**3** : Le plomb et l'étain, 107-110.

3) Amirav, A. et Jing, H. (1995) Pulsed flame photometer detector for gas chromatography. *Anal. Chem.* **67**: 3305-3318.

4) Amirav, A. et Jing, H. (1998) Simultaneous PFPD and MS detection for enhanced pesticide analysis capabilities. *J. Chromatog. A* **814**, 133-150.

5) Arnold, C. G., Berg, M., Muller, S.R., Domman, U. et Schwarzenbach, R. P. (1998) Determination of organotin compounds in water, sediments and sewage sludge using perdeuterated internal standards, accelerated solvent extraction, and large-volume-injection GC/MS. *Anal. Chem.*, **70, n°2** : 3094-3101.

6) Attar, K.M. (1996) Analytical methods for speciation of organotins in the environment, *Appl. Organomet. Chem.* **10**, 317-337.

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

8) Aue, W. A., Sun, X.Y. et Miller, B. (1992) Inter-elemental selectivity, spectra and computer-generated specificity of some main-group elements in the flame photometric detector. *J. of chromatogr*. A **606**: 73-.

9) Bancon-Montigny, Ch., Lespes G. et Potin-Gautier, M. (1999) Optimisation using experimental designs of the sample pretreatment : Application to the control of the organotins in sewage sludge by GC-FPD. *Analyst* **124**, 1265-1270.

10) Becker, K., Merlini, L., de Bertrand, N., de Alencastre, L.F.et Tarradellas, J. (1992) Elevated levels of organotins in lake Genave : bivalves as sentinel organism. *Bull. Environ. Contam. Toxicol*., **48**, 37-44.

11) Becker, G., Colmsjo, A., Janak, K., Nilsson, U. et Ostman, C. (1996) Gas chromatographic determination of organometallic compounds with atomic emission détection. *J. microcolumn separations* **8,** 345-351.

12) Becker, G., Janak, K., Colmsjo, A. et Ostman, C. (1997) Speciation of organotin compounds released from poly(vinyl chloride) at increased temperature by gas chromatography with atomic emission détection. *J. Chromatogr. A*, **775,** 295-306.

13) Becker-van Slooten, K. et Studer, C. (1993) Pollution des eaux par les organoétains : Situation encore inchangée malgré l'interdiction. *Bulletin de l'office fédéral de l'environnement des forêts et du paysage* - Protection de l'Environnement en Suisse, 11-18.

14) Becker Van Slooten, K., Merlini, L., Stegmueller, A-M., de Alencastre, F. et Tarradellas, J. (1994). Contamination des boues de stations d'épuration suisses par les organoétains. *Gaz Wasser. Abswasser.* **2,** 104-110.

15) Blunden, S.J. et Chapman, A. (1982) The environmental degradation of organotin compounds: a review, *Env. Technol. Letter* **3,** 267-272.

16) Blunden, S.J. et Chapman, A. (1986) Organotin compounds in the environment. In: *Organometallic compounds in the environment. Principles and reactions*; Craig, P.J., ed ; Longman, London, 111-159.

17) Boettner, E. A., Ball, G.L., Hollingsworth, Z. et Aquino, R. (1982) Organic and organotin compounds leached from PVC and CPVC pipe. *Environmental Protection Agency* **600/51-81-062**.

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

19) Bryan, G. W., Gibbs, P.E., Burt, G.R. et Hummerstone, L.G. (1987). The effects of tributyltin (TBT) accumulation on adult dog-whelks, nucella lapillus : long-term field and laboratory experiments. *J. Mar. Biol. Ass. U.K.* **67,** 525-544.

20) Bueno, M. (1999) Etude dynamique des processus de sorption-désorption du tributylétain sur un milieu poreux d'origine naturel Thèse de doctorat de l'Université de Pau et des Pays de l'Adour 183 p.

21) Cannizzaro, V., Foti, C., Gianguzza, A. et Marrone, F. (1998) Hydrolysis of trimethyltin(IV) cation in $NaNO_3$ and NaCl aqueous media at different temperatures and ionic strengths. *Annali di Chimica* **88**, 45-54.

22) Carlier-Pinasseau, C., (1996a) Spéciation des organoétains dans le réseau hydrologique en GC-FPD après éthylation par $NaBEt_4$ développement analytique Thèse de doctorat de l'Université de Pau et des Pays de l'Adour n°**348**, 164 p..

23) Carlier-Pinasseau, C., Lespes,G. et Astruc, M. (1996b) Determination of butyltin & phenyltin by GC-FPD following ethylation by $NaBEt_4$. *Appl.Organometal. Chem.* **10**: 505-512.

24) Carlier-Pinasseau, C., Astruc, A., Lespes, G. et Astruc, M. (1996c) Determination of butyl- & phenyltin compounds in biological material by gas chromatography-flame photometric detection after ethylation with sodium tetraethylborate. *J Chromatogr* **750**: 317-325.

25) Carlier-Pinasseau, C., Lespes, G. et Astruc, M. (1997) Validation of organotin compound determination in environmental samples using $NaBEt_4$ ethylation and GC-FPD. *Environmental Technology*. **18**: 1179-1186.

26) Carter, R.J., Turogy, N.J. et Bond, A. (1989) Container adsorption of tributyltin (TBT) compounds: Implications for environmental analysis. *Env. Sci. Technol*., **23**, 615-617.

27) Ceuleumans, M., Szpunar-Lobinska, J., Dirks, W.M.R., Lobinski ,R. et Adams, F.C., (1993) Speciation analysis of organotin in the river Scheldt by capillary gas chromatography atomic emission spectrometry (GC-AED). *Intern J Envirom Anal. Chem.* **52**: 113-125.

28) Chapman, A.H., Duckworth, M.W. et Price, J.W., (1958) *Br. Plastics* **32**: 78.

29) Chau, Y., Zhang, S. et Maguire, R.J. (1992a) Determination of butyltin species in sewage & sludge by gas chromatography-atomic absorption spectrometry. *Analyst* **117**, 1161-1164.

30) Chau, Y. K. (1992b) Occurrence of butyltin species in sewage and sludge in Canada. *The Science of the Total Environment*, **121** : 271-281.

31) Chau, Y., Yang, F et Brown, M (1997a) Evaluation of derivatization techniques for the analysis of organotin compounds in biological tissue. *Analytica Chimica Acta* **338**, 51-55.

32) Chau, Y., Yang, F., Brown, M. et Maguire, R.J. (1997b) Occurence of organotin compounds in the Canadian aquatic environment five years after the regulation of antifouling uses of tributyltin. *Water Qual Res J Canada* **32, n°3,** 453-521.

33) Chau, Y. et Yang ,F. (1997c) A novel technique for direct determination of ionic organotin and alkyl-lead compounds in sediment : simultaneous determination of organotin and alkyl-lead compounds in sediment by Gas Chromatography-Plasma Atomic Emission (GC-AED) dual channel détection. *Applied Organometallic Chemistry* **11**, 851-858.

34) Cheskis, S., Atar, E. et Amirav, A. (1993) Pulse-flame photometer : a novel gas chromatography detector. *Anal. Chem.* **65**: 539-555.

35) Cima, F. et Ballarin, L. (1999) TBT-induced apoptosis in tunicate haemocytes. *Appl. Organomet. Chem.* **13,** 697-703.

36) Colosio, C., Tomasini, M., Cairoli, S., Foa, V., Marinovich, M. et Galli, C.L. (1991) Occupational triphenyltin acetate poisoning: a case report. *British Journal of Industrial Medecine* **48**, 136-139.

37) COM (1999) 706 final Stratégie communautaire concernant les perturbateurs endocriniens, Une série de substances suspectées d'influer sur le système hormonal des hommes et des animaux. *Commission des Communautés Européennes.*

38) COM (2000) 469 final Livre vert : Problèmes environnementaux du PVC. *Commission des Communautés Européennes.*

39) Coony, J.J., et Wuertz, S. (1989) Toxic effects of tin compounds on microorganism. *J. Industr. Microbiol.* **4,** 375-402.

40) Craig, P.J. (1980).The feasibility of environmental methylation for tin : an assessment. *Env. Technol. Letter* **1,** 225-234.

41) Creed, J.T., Martin, T.D., Sivaganesan, M. (1995) Preservation of trace metals in water samples. *J. Am. Water Works Assoc.*, **87, n°2**, 104-117.

42) Dagan, S. (2000) Comparison of gas chromatography-pulsed flame photometric detection-mass spectrometry, automated mass spectral deconvolution and identification system and gas chromatography-tandem mass spectrometry as tools for trace level detection and identification. *J. Chromatog. A.* **868**, 229-247.

43) Dagnall, R.M., Thompson, K.C. et West, T.S. (1968) *Analyst*, **93,** 518.

44) Dauchy, X. (1993) Spéciation des butylétains dans les sédiments marins par couplage chromatographie en phase liquide-plasma à couplage inductif / spectromètrie de masse (HPLC-ICP-MS). *Thèse de doctorat* - Université de Pau et des Pays de l'Adour **n°173**, 260 p.

45) De Mora, S. J. et Pelletier, E. (1997) Environmental tributyltin research : past, present, future. *Environ. Technol.* **18,** 1169-1177.

46) Desauziers,V. (1991) Dosage du tributylétain dans les sédiments marins, étude préliminaires pour l'élaboration d'un matériau de référence international - Université de Pau et des Pays de l'Adour *Thèse de doctorat* n°**105,** p.159.

47) De Stephano, C., Foti, C., Gianguzza, A., Millero, F.J. et Sammartano, S. (1999a) Hydrolysis of $(CH3)_3Sn^+$ in various salt media. *Journal of Solution Chemistry* **28, n°7**, 959-872.

48) De Stephano, C., Foti, C., Gianguzza, A., Marrone, F. et Sammartano, S. (1999b) Hydrolysis of methyltin(IV) trichloride in aqueous NaCl and $NaNO_3$ solutions at different ionic strengths and temperatures. *Appl. Organometal. Chem*. **13**, 805-811.

49) Donard, O. F. X., Randall, L., Rapsomanikis, S. et Weber, J.H. (1989) *Int. J. Env. Anal. Chem*. **27,** 35.

50) Donard, O. F. X., Quevauviller, Ph. et Bruchet, A. (1993) Tin and organotin speciation during wastewater and sludge treatment processes. *Water Research* **27, n°6,** 1085-1089.

51) Dooley, C.A. (1986) Response of bioluminescenct Bacteria to alkyltin compounds. *Organotin Symp. Oceans '87* **4,** 1517-1524.

52) Dowson, P., Bubb ,J.M., Williams, T.P. et Lester, J.N. (1993) Degradation of tributyltin in freshwater and estuarine marina sediments. *Wat sci Tech*, **29, n°8-9**, 133-137.

53) Duhamel, K., Blanchard, G., Dorange, G. et Martin, G. (1987) *Appl. Organomet. Chem*. **1**, 133.

54) Ebdon, L., Hill, S.H. et Rivas, C (1998) Organotin compounds in solid waste : a review of their properties and determination using high-performance liquid chromatography. *Trends in analytical chemistry* **17, n°5**: 277-288.

55) Fargasova, A. (1997). The effects of organotin compounds on growth, respiration rate, and chlorophyll a content of Scenedesmus quadricauda. *Ecotoxicology and environmental safety* **37,** 193-198.

56) Fent, K., Fassbind ,R. et Siegrist, H. (1989a) Organotins in a municipal waswater treatement plant,. *1st conference of ecotoxicology*-Copenhague Ed. H.Lokke, H. Tyle and F. Bio-Rasmussen. The Technical University of Denmark, Lynby, Denmark, 72-80.

57) Fent, K., (1989b) Organotin speciation in municipal wastewater and sewage sludge : Ecotoxicological consequences. *Marine Environmental Research*, **28**: 477-483.

58) Fent, K., Hunn, J., Renggli, D. et Siegrist, H. (1991a) Fate of tributyltin in sewage sludge treatment. *Marine Environmental Research*, **32** : 223-231.

59) Fent, K., Hunn, J., Renggli, D. et Siegrist ,H. (1991b) Fate of tributyltin in sewage sludge treatement. *Mar. Environ. Res*. **32,** 223-231.

60) Fent, K. et Muller, M.D. (1991) Occurence of organotins in municipal waswater & sewage sludge & behaviour in a treatement plant. *Environ. Sci. Technol*. **25** : 489-493.

61) Fent, K. (1992) Embryotoxic effects of tributyltin on the minnow Phoxinus phoxinus. *Environ Pollut* **76**: 187-194.

62) Fent, K. et Buchemi,T.D. (1994) Inhibition of hepatic microsomal monooxygenase system by organotins in vitro in freshwater fish. *Aquat. Toxicol*. **28,** 107-126.

63) Fent, K. et Hunn, J. (1995) Organotins in freshwater harbors and rivers: temporal distribution, annual trends and fate. *Environmental Technology and chemistry* **14, n°7**, 1123-1132.

64) Fent, K. (1996a) Ecotoxicology of organotin compounds. *Critical Reviews in Toxicology* **26(1)**: 1-117.

65) Fent, K. (1996b) Les effets des substances traces. *EAWAG news juillet* 1996, 8-12 & 54.

66) Fent, K. (1996c) Organotin compounds in municipal wastewater and sewage sludge : contamiation, fate in treatement process and ecotoxicological consequences. *The Science of the Total Environment*, **185** : 151-159.

67) Forsyth, D., Jay, B. (1997) Organotin leachates in drinking water from chlorinated poly(vinyl chloride) (CPVC) pipe. *Appl.Organometal. Chem.* **11**: 551-558.

68) Folsvik, N. et Brevik, E.M. (1999) Levels of organotin compounds in Burbot (Lota Lota) from Norvegian lakes. *J. High Resol. Chromatogr*. **22 (3)**, 177-180.

69) Forsyth, D. et Cleroux, C. (1991) Determination of butyltin, methyltin, & tetraalkyltin in marine food products with gas chromatography-atomic absorption spectrometry. *Talanta* **38 n°9,** 951-957.

70) Forsyth , D., Weber, D. et Barlow, L. (1992) The determination of organotin compounds in fruit juices using gas chromatography-atomic absorption spectrometry. *Appl. Organometal. Chem.* **6**, 579-585.

71) Forsyth, D., Weber ,D. et Dalglish, K. (1993) The determination of organotin compouns in edible oils by gas chromatography-atomic absorption spectrometry. *Talanta* **40 n°3**, 299-305.

72) Forsyth, D. et Jay ,B. (1997) Organotin leachates in drinking water from chlorinated poly(vinyl chloride) (CPVC) pipe. *Appl. Organometal. Chem.* **11**: 551-558.

73) Gabrielides, G.P., Alzieu, C., Readman, J.W., Bacci, E., Aboul Dahab, O. et Salihoglu, I. (1990) MED POL survey of organotins in the Mediterranean. *Mar. Pollut. Bull.* **21**, 233-237.

74) Gomez-Ariza, J., Morales, E. et Ruiz-Benitez ,M. (1992) GC-FPD method for the simultaneous speciation of butyltin & phenyltin compounds in waters. *Appl.Organometal. Chem.* **6**: 279-286.

75) Goupy, J. (1988) in : La Méthode des Plans d'Expériences, *Dunod*, Bordas, Paris.

76) Gras, G. et Rioux, J.A. (1965) Relation entre la structure chimique et l'activité insecticide des composés organiques de l'étain. *Arch. Inst. Pasteur Tunis* **42,** 9-22.

77) Harino, H., Fukushima, M., Kurukawa, Y. et Kawai, S. (1998 a) Suceptibility of bacterial populations to organotin compounds and microbial degradation of organotin compounds in environmental water. *Environmental Pollution* **98, n°2**, 157-162.

78) Harino, H., Fukushima, M., Kurukawa, Y. et Kawai, S. (1998 b) Degradation of the tributyltin compounds by the microorganisms in water and sediment collected from the harbour area of Osaka city, Japan. *Environmental Pollution* **98, n°2**, 163-167.

79) Hattori, Y., Kobayashi, A., Takemoto, S., Takami, K., Kuge, Y., Sugimae, A. et Nakamoto, M. (1984) Determination of trialkyltin, dialkyltin, and triphenyltin compounds in environmental waters and sediments. *J. Chromatogr.*, **315**, 341-349.

80) Héninger,I. (1997) Développement de méthodes analytiques pour la spéciation du sélénium et de l'étain dans les stations d'épuration d'eaux résiduaires urbaines. *Thèse* n°**381,** p.243 Université de Pau et des Pays de l'Adour.

81) Héninger, I., Potin-Gautier, M., Astruc, M., Galvez, L. et Vignier, V. (1998), Speciation of selenium and organotin compounds in sewage sludge applied to land. *Chemical speciation and bioavailability* **10(1)**, 1-10.

82) Hill, P.G. et Smith, R. M. (2000) Determination of sulphur compounds in beer using headspace solid-phase microextraction and gas chromatographic analysis with pulsed flame photometric detection. *J. Chromatog. A.* **872**, 203-213.

83) Huang, G., Bai, Z., Dai, S. et Xie, Q. (1993) Accumulation and toxic effects of organometallic compounds on algae. *Appl. Organometal. Chem*., **7**, 373-380.

84) I.P.C.S. (International Programme on Chemical Safety) (1999a) *Concise International Chemical Assessment Document on Triphenyltin compounds* n°13, **ISBN 92 4 153013 8**, 40 p.

85) I.P.C.S. (International Programme on Chemical Safety) (1999b) *Concise International Chemical Assessment Document on Tributyltin compounds* n°14, **ISBN 92 4 153014 6**, 29 p.

86) Itow, T., Loveland, R.E. et Botton, M.L. (1998) Developmental abnormalities in horseshoe crab embryos caused by exposure to heavy metals. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* **35,** 33-40.

87) Itow, T., Igarashi, T., Botton, M.L. et Loveland, R.E. (1998) Heavy metal inhibit limb regeneration in horseshoe crab larvae. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* **35,** 457-463.

88) Iwata, H., Tanabe, S., Mizuno,T. et Tatsukawa, R. (1997), Bioaccumulation of butyltin compounds in marine mammals: The specific tissue distribution and composition. *Appl. Organometal. Chem.* **11**, 257-264.

89) Jacobsen, J., Stuer-Lauridsen, F et Pritzl, G (1997) Organotin speciation in environmental samples by capillary gas chromatography & pulsed flame photometric detection (PFPD) *Appl.Organometal. Chem.* **11**: 737-741.

90) Jiang, G., Ceulemans, M et Adams, FC (1996) Optimization study for the speciation analysis of organotin and organogermanium compounds by on-column capillary gas chromatography with flame photometric detection using quartz surface-indiced luminescence. *J Chromatogr* **727**: 119-129.

91) Jiang, G.B., Xu, F..Z. et Zhang, F.J. (1999) Dioctyltin and tributyltin detection at trace levels in water and beverages by capilary gas chromatography with flame photometric détection. *Fresenius J. Anal. Chem.* **363,** 256-260.

92) Jiang. G-B., et Zhou., Q-F., (2000) Direct Grignard pentylation of organotin-contamined lard samples followed by capillary gas chromatography with flame photometric détection. *J. Chromatogr. A* **886**, 197-205.

93) Jing, H. et Amirav, A. (1997) Pesticide analysis with the PFPD and a novel direct sample introduction device. *Anal. Chem*. **69**, 1426-1435.

94) Jing, H. et Amirav, A. (1998) Pused flame photometric detector-a step forward towards universal heteroatom selective détection. *J. Chromatogr. A* **805**, 177-215.

95) Kabir, H., (1993) Adsorption de mélanges de gaz en lit fixe, modulée en température et en pression. Expériences-modélisation-simulation. – Institut National Polytechnique de Lorraine *Thèse de doctorat* 240 p.

96) Kannan, K., Tanabe, S. et Tatsukawa, R. (1995) Occurence of butyltin residues in certain foodstuffs. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* **55**: 510-516.

97) Kannan, K., Tanabe, S., Iwata, H. et Tatsukawa, R. (1995) Butyltins in muscle and liver of fish collected from certain asian and oceanian countries. *Environmental Pollution* **90**(3): 279-290.

98) Kannan, K. et Falandysz, J. (1997) Butyltins residues in sediment, fish, fish-eating birds, harbor porpoise and human tissues from the polish coast of the baltic sea. *Mar. Poll. Bull*. **34**: 203-207.

99) Kannan, K., Senthilkumar, K. et Giesy, J.P. (1999), Occurence of butyltin compounds in human blood. *Environmental Science & Technology* **33, n°10**, 1776-1779.

100) Kawai, S., Kurokawa, Y., Harino, H. et Fukushima, M. (1998) Degradation of tributyltin by a bacterial strain isolated from polluted river water. *Environmental Pollution* **102**: 259-263.

101) Keijzer, T. J. S. et Loch, J.P.G. (1994) Accumulation of HNO_3-extractable tin in agrucultural and non-agricultural soil by the use of triphenyltinacetate. *Water, Air and Soil Pollution* **84**, 287-301.

102) Kortland, E. et Stonkhorst, J., (1998) An issue to substance : TBT in marine antifouling paints, *National institute for Coastal and Marine Managment/RIKZ*, NL 3-15.

103) Krugh, B. W. et Miles, D. (1996) Monotoring the effects of five nonherbicial pesticide chemicals on terrestrial plants using chlorophyll fluorescence. *Environmental Toxicology and Chemistry* **15, n°4**: 495-500.

104) Laughlin, R. et Linden, O. (1982), Sublethal responses of the tadpoles of the European frog Rana temporaria to two tributyltin compounds. *Bull. Environ. Contam. Toxicol*. **28**, 494-499.

105) Leroy, M.J.F., Quevauviller, P., Donard, O.F.X. et Astruc, M. (1998) Determination of tin species in environmental samples. *Pure & Appl. Chem.* **70, n°10**: 2051-2064

106) Lespes, G. et Montigny, C. (1997) Analyse de composés organo-métalliques sur eaux et matières en suspension sur divers cours d'eau du bassin Rhin Meuse, *Rapport d'étude Agence de l'eau Rhin Meuse/Université de Pau et des Pays de l'Adour* **côte 22304 RM,** 31 p.

107) Lin, T.-J., Hung, D-Z., Kao, C-H., Hu, W-H. et Yang, D-Y. (1998), Unique cerebral dysfunction following triphenyltin acetate poisoning. *Human & Experimental Toxicology* **17**, 403-405.

108) Liu, D. et Thompson, K. (1986) Biochemical responses of bacteria after short exposure to alkyltins. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* **36**, 60-66.

109) Loganathan, B.G., Kanna, K., Senthilkumar, K., Sickel, J. et Owen, D.A., (1999) Occurrence of butyltin residues in sediment and mussel tissues from the lowermost tennessee river and kentucky lake, U.S.A.. *Chemosphere*, 39, n°14, 2401-2408.

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

111) Maguire, R., Carey ,J.H. et Hale, E.J. (1983) Degradation of tri-n-butyltin species in water. *J Agric Food Chem* **31, n°5**: 1060-1065.

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

113) Maguire, R. J. (1986) Review of the occurrence, persistance and dergadation of tributyltin in fresh water ecosystems in Canada. *Proc. Organotin Symp. Oceans'86* Washington, DC, USA, sept 23-25, vol. 4, 1252-1255. IEEE Service center, 445 hoes lane, Piscataway, NJ 08854 USA.

114) Maguire, R. J. (1991) Aquatic enviromental aspects of non-pesticidal Organotin Compounds. *Water Pollution Research Journal of Canada* **26,** 243-360.

115) Maguire, R. J. (1996) Tributyltin : case study of an environmental contaminant. *Cambridge environmental chemistry series* : 8, edited by Stephen J. de Mora, Vol. Cambridge environmental chemistry series, pp 94-129.

116) Mailhot, G., Astruc, M. et Bolte, M. (1999) Degradation of tributyltin chloride in water photoinduced by iron (III). *Appl.Organometal. Chem.* **13**: 53-61.

117) Martin-Landa, I., De Pablos, F. et Marr, I.L. (1989) Determination of organotins in fish & sediments by gas chromatography with flame photometric detection. *Anal. Proceedings* **26**: 16-18.

118) Martin-Landa, I., De Pablos, F. et Marr, I.L. (1991) Speciation of butyltins in fish & sediment by means of gas chromatography with flame photometric detection. *Appl.Organometal. Chem.* **5**: 399-407.

119) Michel, P. et Averty, B. (1991) Tributyltin analysis in seawater by GC-FPD after direct aqueous-phase ethylation using sodium tetraethylborate. *Appl.Organometal. Chem.* **5**: 393-397.

120) Montigny, C., Lespes, G. et Potin-Gautier, M. (1998) Matrix effects and selectivity of the detector in the determination of butyl- and phenyltins by gas chromatography-flame photometric detection. *J. Chromatogr. A* **819**: 221-230.

121) Moore, D. R. J., Noble D.G., Walker S.L., Trotter D.M., Wong M.P. et Pierce R.C. (1992) Recommandations pour la qualité de l'eau au Canada : organoétains. Direction générale des sciences et de l'évaluation des écosystèmes - Direction de la santé des écosystèmes **Etude n°191**, 1-151.

122) Muller, M.D. (1984) Tributyltin detection at trace levels in water and sediments using GC with flame photometric détection and GC-MS. *Fresenius Z. Anal. Chem.* **317,** 32-36.

123) Muller, M.D. (1987) Comprehensive trace level determination of organotin compounds in environmental samples using high resolution gas chromatography with flame photometric detection. *Anal. Chem*. **59,** 617-623.

124) Muller, M., Renberg ,L. et Rippen, G. (1989) Tributyltin in the environment-sources, fate and determination. An assessment of present status and research needs. *Chemosphere* **18, 9/10,** 2015-2042.

125) Navio, J. A., Marchena, F.J. et Cerrillos, C. (1993) UV photolytic degradation of butyltin chlorides in water. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **71**, 97-102.

126) Pannier, F. (1994) Détermination du tributylétain dans les produits de mariculture par génération d'hydrures - chromatographie gazeuse - spectrométrie d'absorption atomique. *Thèse de doctorat* - Université de Pau et des Pays de l'Adour **n°234**, 128 p.**.**

127) Putintsev, A.I. et Gameza, N.A. (1981) Adaptability of fish to increasing temperature under influence of a toxicant. *Moscow Univ. Biol. Sci. Bull.* **36**: 54-...

128) Quevauviller, P. et Donard, O. F. X. (1990) Variability of butyltin determination in water and sediment samples from European coastal environments. *Appl.Organometal. Chem.* **4**: 353-367.

129) Quevauviller, Ph. et Donard, O.F.X. (1990) Organotin stability during storage of marine waters and sediments. *Fresenius' Z Anal. Chem*. **339**: 6-14.

130) Quevauviller, P., Bruchet, A.. et Donard, O.F.X. (1991) Leaching of organotin compounds from poly(vinyl chloride) (PVC) material. *Appl.Organometal. Chem.* **5**: 125-129.

131) Quevauviller, P., de la Calle-Gutinas, M.B., Maier, E.A. et Camara, C. (1995) A survey on stability of chemical species in solution during storage : the BCR experience. *Mikrochim Acta* **118**: 131-141.

132) Quevauviller, P. (2000) Métrologie en chimie de l'environnement. *Ed. Technique et Documentation* **n°424**, ISBN : 2-7430-0424-X 257 p.

133) Rapsomanikis, S., Donard, O.F.X. et Weber, J.H. (1986) Speciation of lead and methyllead ions in water by atomic absorption spectrometry after ethylation with sodium tetraethylborate. *Anal. Chem.* **58**: 35.

134) Sadiki, A.-I., Williams, D.T., Carrier, R. et Thomas, B. (1996) Pilot study on the contamination of drinking water by organotin compounds from PVC materials. *Chemosphere* **32, n°12,** 2389-2398.

135) Sadiki, A.-I. et Williams, D.T. (1999) A study on organotin levels in Canadian drinking water distributed through PVC pipes. *Chemosphere* **38, n°7,** 1541-1548.

136) Sado, G. et Sado, M. C. (1991) in : Les plans d'Expériences, *Afnor*, Afnor Technique, Paris.

137) Sarradin, P-M. (1993) Répartition et évolution du tributylétain dans les sédiments marins. *Thèse de doctorat* - Université de Pau et des Pays de l'Adour **n°188**, 148 p.**.**

138) Skeel, R.T. et Bricker, C.E. (1961) *Anal.Chem*. **33**: 428.

139) Schebek, L. et Andreae, M.O. (1991), Methyl- & butyltin compounds in water & sediments of the Rhine river. *Environ. Sci .& Technol* . **25**, 871-878.

140) Schnaak, W., Kuchler, Th., Kujawa, M., Henschel, K-P., SuBenbach, D. et Donau, R. (1997) Organic contaminants in sewage sludge and their ecotoxiciological significance in the agricultural utilization of sewage sludge. *Chemosphere*, **35, n°1/2**, 5-11.

141) Shawky, S. et Emons, H. (1998) Distribution pattern of organotin compounds at different trophic levels of aquatic ecosystems. *Chemosphere*, **36, n°3**, 523-535.

142) Seinen, W., Helder, T., Vernj, H., Penninks, A. et Leeuwangh, P. (1975) Short term toxicity of tri-n-butyltin chloride in rainbow trout (Salmo gairdneri Richardson) yolk sac fry. *Sci. Total. Environ.*, **19**, 155-166.

143) Senthilkumar, K., Duda, C.A., Villeneuve, D.L., Kannan, K., Falandysz, J. et Giesy, J.P. (1999) Butyltin compounds in sediment and fish from the polish coast of the baltic sea *Environ. Sci. & Pollut. Res.* **6 (4)**, 200-206.

144) Sigg, L., Behra, P. et Stumm, W. (2000) Chimie des milieux aquatiques : Chimie des eaux naturelles et des interfaces dans l'environnement. DUNOD Paris **ISBN 2 10 004739 6**, 567 p.

145) Stab J.A., Traas, T.P., Stroomberg, G., van Kestern, J., Leonards, P., van Hattum, B., Brinkman, U.A.Th. et Cofino, W.P. (1996) Determination of organotin compounds in the foodweb of a shallow freshwater lake in the Netherlands. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 31, 319-328.

146) Stab, J. A., Brinkman, U.A.T., Cofino, W. P. et Van Hattum, B. (1994) Assessment of transport routes of triphenyltin used in potato culture in the Netherlands. *Analytical Chimica Acta* **286**, 335-341.

147) Steinhauser, K.G., Amann, W., Spath, A. et Polenz, A. *et al.* (1985) Investigations on the aquatic toxicity of organotin compounds. *Vom Wasser* **65,** 203-214.

148) Takahashi, S., Mukai, H., Tanabe, S., Sakayama, K., Miyazaki, T. et Masumo, H. (1999) utyltin residues in livers of humans and wild terrestrial mammals and in plastic products. *Environmental Pollution* **106**, 213-218.

149) Templeton, D. M., Ariese, F., Cornelis, R., Danielsson, L-G, Muntau, H., Van Leeuwen, H. P. et Lobinski, R. (2000) Guidelines for terms related to chemical speciation and fractionation of elements. Definitions, structural aspects, and methodological approaches. *Pure Appl. Chem.* **72**, n°8, 1453-1470.

150) Testud, F. (1993) Pathologie en milieu de travail- Edition Alexandre Lacassagne - LYON.

151) Tolosa, I., Merlini, L., de Bertrand ,N., Bayona, J.M. et Albaiges, J. (1992) Occurence & fate of

tributyl-& triphenyltin compounds in western Mediterranean coastal enclosures. *Environ toxicol Chem* **11**: 145-155.

152) Tooby, T.E., Hursey, P.A. et Alabaster, J.S. (1975) The acute toxicity of 102 pesticides and miscellaneous substances of fish. *Chem. Ind.* **21**: 523-...

153) Tsuda, T., Inoue, T., Kojima, M. et Aoki, S. (1995), Daily intakes of tributyltin and triphhenyltin compounds from meals. *Journal of AOAC international* **74, n°4** :941-943.

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

155) Wade, T.L., Garcia-Romero, B., Brooks, J.M. et Wade, T.L. (1988) Tributyltin contamination in bivalves from US coastal estuaries. *Environmental Science and Technology*, 22 n°12, 1488-1493.

156) Waite, M.E., Evans, K.E., Thain, J.E. et Waldock, M.J. (1989) Organotin concentrations in the rivers Bure and Yare, Norfolk broads, Englang *Appl. Organometal. Chem*., **3,** 383-391.

157) Weber, G. (1985) The importance of tin in the environment and its determination at trace levels. *Fresenius' Z Anal. Chem* **321**: 217-224.

158) WHO World Health Organisation (1990) Tributyltin compounds, United Nations Environment Programme- World Health Organisation, environmental Health Criteria **116**, Geneva, Switzerland, 273+pp., ISBN 92-4-157166-0.

159) Wong, P.T.S., Chau, Y.K., Kramar, O. et Bengert, G.A. (1982) Structure-toxicity relationship of tin compounds on algae. (1982) *Can. J. Fish Aquat. Sci.* **39**: 483-488.

160) Wu, W., Roberts, R.S., Chung, Y.C., Ernst, W.R. et Havlicek, S.C. (1989) The extraction of organotin compounds from polyvinyl chloride Pipe. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* **18**, 839-843.

161) Yamada, S., Fujii, Y., Mikami, E., Kawamura, N., Hayakawa, J., Aoki, K., Fukaya, M. et Terao, C. (1993). Small-scale survey of organotins compounds in household commodities. *J. AOAC. Int.* **76, n°2**: 436-441.

162) Yamada, H. ,Takayanagi, K., Tatushi, M., Tagata, H. (1997) Organotin compounds and polychlorinated biphenyls of livers in squid collected from coastal waters and open oceans *Environ. Poll.* **96, n°2**, 217-226.

ANNEXES

Annexe 1 : ABREVIATIONS

Listes des abréviations employées :

- monoorganoétains

MMT	MonoMéthyléTain
MBT	MonoButyléTain
MPhT	MonoPhényléTain
MOcT	MonoOctyléTain
McHexT	MonocycloHexyléTain

- diorganoétains

DMT	DiMéthyléTain
DBT	DiButyléTain
DPhT	DiPhényléTain
DcHexT	DicycloHexyléTain
DOcT	DiOctyléTain

- triorganoétains

TMT	TriMéthyléTain
TBT	TriButyléTain
TPhT	TriPhényléTain
TOcT	TriOctyléTain
TcHexT	TricycloHexyléTain
TPrT	TriPropyléTain

- tétraorganoétains

TeBT	TétraButyléTain

Annexe 2 : REACTIFS UTILISES

❖ Solutions étalons

Des solutions étalons de composés organostanniques à 1000 mg(Sn).L^{-1} sont préparées par dissolution dans le méthanol (Prolabo NORMAPUR) de sels ou de solutions pesés exactement.

La provenance et la pureté des standards utilisés sous forme de chlorure sont répertoriées dans le Tableau 58 :

	PRODUITS	PURETE (%)	PROVENANCE
Butylétains	TeBT	98	Fluka
	TBTCl	96	Merck
	$DBTCl_2$	98	Merck
	$MBTCl_3$	95	Aldrich
Phénylétains	TPhTCl	95	Aldrich
	$DPhTCl_2$	96	Aldrich
	$MPhTCl_3$	98	Aldrich
Octylétains	TOcTCl	100	Fluka
	$DOcTCl_2$	-	Aldrich
	$MOcTCl_3$	-	Aldrich
Héxylétain	TcHexTCl	90	Aldrich
Propylétain	TPrTCl	98	Strem Chemicals

Tableau 58 : Caractéristiques des étalons de composés organostanniques

Ces solutions mères sont stables et peuvent être conservées un an, à 4°C et à l'abri de la lumière sans dégradation apparente (Lespes *et al.,* 1996).

Des solutions filles à 10 mg(Sn).L^{-1} sont préparées hebdomadairement par dilution des solutions mères dans de l'eau suprapure. Enfin, des solutions de travail sont préparées quotidiennement par dilution des solutions filles dans l'eau suprapure. Toutes les solutions (filles et de travail) sont stockées dans l'obscurité à 4°C lors de leur non utilisation.

❖ Tétraéthylborate de sodium ($NaBEt_4$)

Le tétraéthylborate de sodium ($NaB(C_2H_5)_4$) est utilisé comme réactif d'éthylation. Il provient de chez Strem Chemicals et sa pureté est de 98%. Une solution à 2%(m/V) est préparée quotidiennement par dissolution de 0.02g de $NaBEt_4$ dans 1 mL d'eau suprapure et conservée à 4°C avant son utilisation.

❖ Autres réactifs

Tous les réactifs nécessaires pour les analyses sont présentés dans le tableau suivant :

REACTIFS	PROVENANCE
Ethanoate de sodium	Prolabo pour analyse
acide éthanoïque (100%)	Prolabo RP Normapur
Isooctane	Fluka

Tableau 59 : Réactifs utilisés pour le dosage des composés organostanniques

Afin d'éviter tout problème de contamination, la verrerie ainsi que tout le matériel utilisé sont décontaminés avec de l'eau suprapure 18 mΩ (obtenue par un système millipore) acidifiée à 10% par de l'acide nitrique (HNO_3, 65%; Merck Suprapur) et rincés trois fois au moins avec de l'eau suprapure.

Annexe 3 : DEFINITIONS

❖ Efficacité de la colonne

L'efficacité de la colonne est liée aux phénomènes cinétiques et rend compte de la finesse des pics. Elle peut être évaluée, pour un système donné, en calculant le nombre de plateaux théoriques (N). Il définit la capacité d'une colonne à donner des pics étroits et favorables aux séparations. Dans le cas d'une élution linéaire (pic gaussien), Il est donné par la relation {32} :

$$N = 16 * \left(\frac{t_R}{\omega}\right)^2 = 5{,}54 * \left(\frac{t_R}{\omega_{1/2}}\right)^2 \qquad \{32\}$$

avec : - t_R *temps de rétention du pic considéré*

- ω *: largeur du pic à la base*

- $\omega_{1/2}$ *: largeur du pic à mi-hauteur*

Le nombre de plateaux théoriques (ou encore l'efficacité) donne une idée de la qualité de la colonne, plus le nombre de plateaux sera grand, meilleure sera la qualité de l'analyse.

L'efficacité peut être également définie par la hauteur équivalente à un plateau théorique (HEPT ou H) donnée par la formule {33} :

$$H = \frac{L_C}{N} \qquad \{33\}$$

avec : L_C *: longueur de la colonne*

Dans ce cas, plus la hauteur est faible et plus la colonne est efficace.

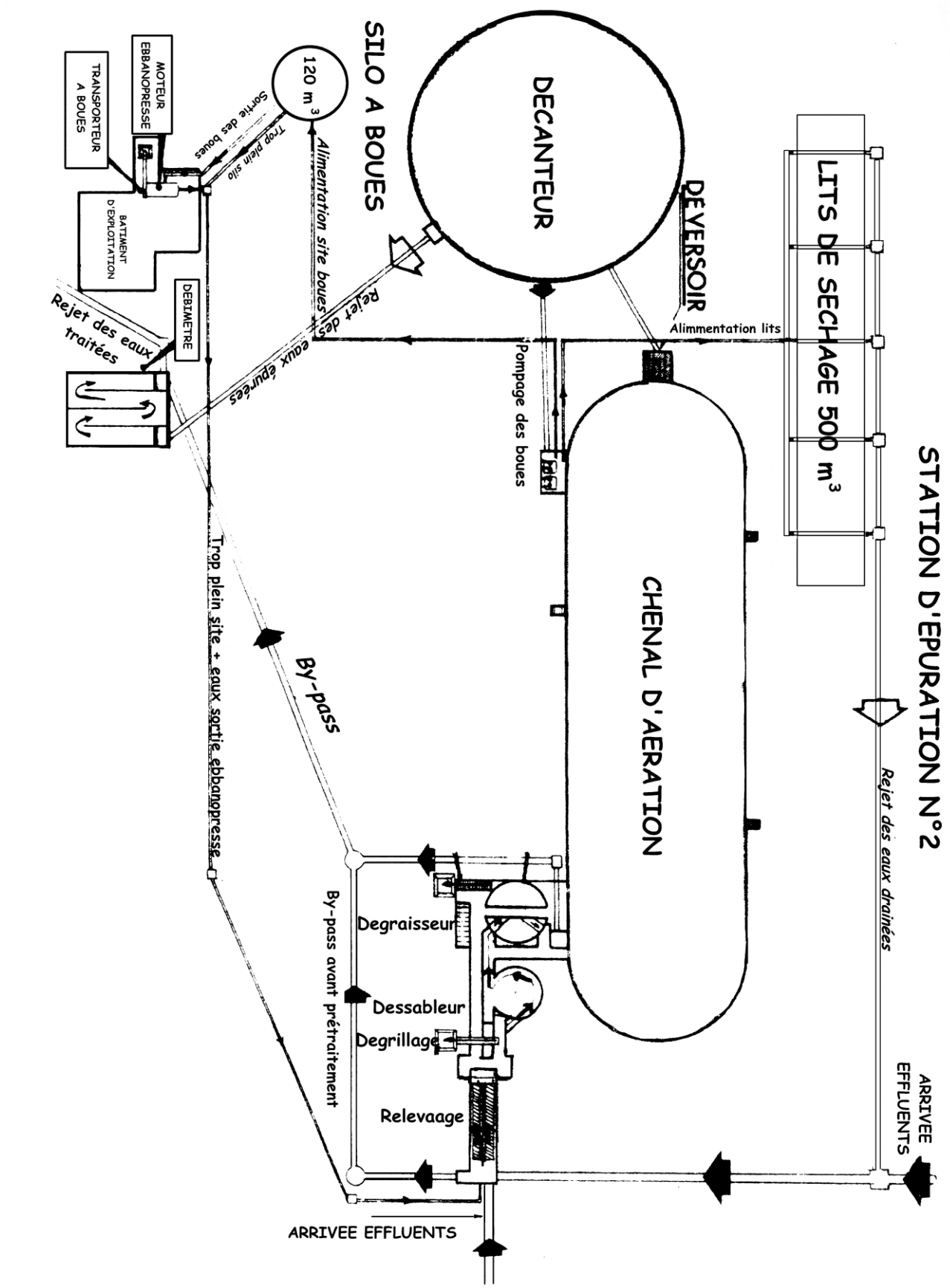
❖ Résolution de deux pics

La résolution est une mesure du degré de séparation de deux pics. Pour deux pics A et B, elle est donnée par la formule {34} :

$$Rs_{A,B} = \left[\frac{2*(t_{R_B} - t_{R_A})}{(\omega_B + \omega_A)}\right] \qquad \{34\}$$

avec : t_{R_A} ,t_{R_B} *les temps de rétention respectifs des pics A et B et* ω_A *et* ω_B *les largeurs des pics A et B à la base.*

Annexe 4 : SCHEMA DE LA STATION D'EPURATION n°2 (STEP 2)



Annexe 5 : ETUDE D'ADSORPTION

A. Rapports boue/solution étudiés :

TUBE n°	Rapports boue/solution (g/mL)	Poids de boue séchée à l'air (g)	Poids équivalents de boue séchée au four (g)	Volume de solution contenant les organoétains (mL)
1	1/4	12.52	12.5	50mL
2	1/10	5.02	5.0	
3	1/20	2.52	2.5	
4	1/40	1.27	1.25	
5	1/60	0.85	0.83	
6	1/100	0.52	0.5	
7	1/200	0.27	0.25	
8	1/500	0.12	0.1	
9	1/1000	0.052	0.05	
10	BLANC	0	0	

B. Concentrations à l'équilibre dans les surnageants et quantités adsorbées sur la boue en fonction de la concentration de la solution dopante

- Solution A

	TBT		TPhT		TOcT	
Conc initiales (ng(Sn).L^{-1}) C_0	Surnageant (ng(Sn).L^{-1}) C_e	**Quantité adsorbée (ng(Sn).g^{-1}) x/m**	Surnageant (ng(Sn).L^{-1}) C_e	Quantité adsorbée **(ng(Sn).g^{-1}) x/m**	Surnageant (ng(Sn).L^{-1}) C_e	**Quantité adsorbée (ng(Sn).g^{-1}) x/m**
1000	525	**238**	487	**257**	781	**110**
750	337	**207**	374	**188**	571	**89**
500	219	**140**	257	**122**	379	**61**
350	125	**113**	127	**112**	290	**30**
250	70	**90**	70	**90**	200	**25**
125	24	**51**	27	**49**	110	**8**
75	10	**33**	11	**32**	63	**6**
50	5	**23**	5	**23**	40	**5**

(volume de solution=0.05 L pour 0.1 g de boue)

- Solution B

Conc initiales (ng(Sn).L^{-1}) C_0	MBT Surnageant (ng(Sn).L^{-1}) C_e	MBT **Quantité adsorbée (ng(Sn).g^{-1}) x/m**	DBT Surnageant (ng(Sn).L^{-1}) C_e	DBT Quantité adsorbée **(ng(Sn).g^{-1}) x/m**	TBT Surnageant (ng(Sn).L^{-1}) C_e	TBT **Quantité adsorbée (ng(Sn).g^{-1}) x/m**
1000	850.0	**75.0**	80.0	**460.0**	62.0	**469.0**
750	626.2	**61.9**	34.0	**358.0**	44.0	**353.0**
500	411.0	**44.5**	22.0	**239.0**	27.0	**236.5**
350	283.0	**33.5**	12.5	**168.8**	19.8	**165.1**
250	200.0	**25.0**	8.0	**121.0**	15.0	**117.5**
125	95.0	**15.0**	2.5	**61.3**	6.8	**59.1**
75	55.0	**10.0**	1.1	**37.0**	4.0	**35.5**
50	36.0	**7.0**	0.6	**24.7**	2.6	**23.7**

(volume de solution=0.05 L pour 0.1 g de boue)

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1 : Les utilisations des composés diorganostanniques 11
Tableau 2 : Les utilisations des composés triorganostanniques 13
Tableau 3 : Exemples de concentrations en composés organostanniques rencontrés dans les produits domestiques japonais (µg(Sn).kg^{-1}) 15
Tableau 4 : Exemples de concentrations en composés organostanniques rencontrés dans les eaux de surface (lacs et rivières) en ng(Sn).L^{-1} 17
Tableau 5 : Exemples de concentrations en composés organostanniques rencontrés dans les sédiments d'eau douce (lacs et rivières) (µg(Sn.kg^{-1}) 18
Tableau 6 : Exemples de concentrations en composés méthylés, butylés et phénylés rencontrés dans les 20
Tableau 7 : Exemples de concentrations en composés organostanniques rencontrés chez les mammifères en µg(Sn).kg^{-1} 21
Tableau 8 : Exemples de concentrations en composés organostanniques rencontrés dans les produits alimentaires (ng(Sn).L^{-1} ou µg(Sn).kg^{-1}) 22
Tableau 9 : Exemples de concentrations en composés organostanniques rencontrés dans les eaux de consommation en ng(Sn).L^{-1} 23
Tableau 10 : Exemples de concentrations en composés organostanniques rencontrés chez l'homme en µg(Sn).kg^{-1} ou ng(Sn).L^{-1} 25
Tableau 11 : Exemples de concentrations en composés organostanniques rencontrés dans les STEP (ng(Sn).L^{-1} ou µg(Sn).kg^{-1} de boue sèche) 27
Tableau 12 : Exemples de concentrations en composés organostanniques rencontrés dans les eaux usées industrielles en ng(Sn).L^{-1} 29
Tableau 13 : Niveaux de toxicité sur certains êtres vivants en fonction de la nature du groupement organique des triorganoétains 30
Tableau 14 : Toxicité aiguë des composés organostanniques sur des organismes d'eau douce. 32
Tableau 15 : Echelle de toxicité de différents polluants sur les crabes 38
Tableau 16: Définition du domaine expérimental 56
Tableau 17 : Evaluation des effets : Recherche des facteurs et des interactions influents. 59
Tableau 18 : Optimisation : définition du domaine expérimental 60
Tableau 19 : Effets sur la décomposition: Modélisation 60
Tableau 20 : Conditions optimales de stockage 62
Tableau 21 : Temps de rétention (t_R) et facteur de résolution (Rs) des butyl-, phényl-, octyl et tricyclohéxylétains 68
Tableau 22 : Définition du domaine expérimental 77
Tableau 23 : Réglages optimaux des débits de gaz et conditions opératoires retenues Réglages optimaux 80
Tableau 24 : Débits optimaux pour le fonctionnement du FPD et du PFPD 80
Tableau 25 : Répétabilité exprimée par les écarts types relatifs (RSD) (n=6) 84
Tableau 26 : Détermination de la teneur en composés organostanniques dans une eau de rivière dopée 86
Tableau 27 : Limites de détection des onze composés organostanniques 87
Tableau 28 : Limites de quantification des onze composés organostanniques 89
Tableau 29 : Domaine de linéarité 90
Tableau 30 : Conditions opératoires retenues pour la spéciation des composés organostanniques dans les eaux 93
Tableau 31 : Concentrations en composés organostanniques dans les eaux de Seine brute –LE PECQ (ng(Sn).L^{-1} ±écart-type) 99
Tableau 32 : Concentrations en composés organostanniques dans les eaux de Seine brute -AUBERGENVILLE (ng(Sn).L^{-1} ±écart-type) 100
Tableau 33 : Concentrations moyennes en composés organostanniques dans les eaux du champ captant d'AUBERGENVILLE (ng(Sn).L^{-1} ±écart-type)C 103
Tableau 34 : Concentrations en composés organostanniques dans les eaux de refoulement -AUBERGENVILLE (ng(Sn).L^{-1} ±écart-type) 105
Tableau 35 : Concentrations moyennes et maximales mesurées dans les eaux d'Aubergenville (ng(Sn).L^{-1}) 107
Tableau 36 : Concentrations en composés organostanniques dans les eaux des stations de réutilisation de West Basin et Orange County en ng(Sn).L^{-1}. 113
Tableau 37 : Concentrations en organoétains dans les eaux des sections 1 à 3 de l'aquifère West basin en ng(Sn).L^{-1} 118
Tableau 38 : Concentrations en organoétains dans les eaux des sections 4 & 5 de l'aquifère West basin en ng(Sn).L^{-1} 119
Tableau 39 : Concentrations en composés organostanniques : EAUX BRUTES de la STEP 1 125
Tableau 40 : Concentrations en composés organostanniques : EAUX TRAITEES de la STEP 1 126
Tableau 41 : Concentrations en composés organostanniques dans les boues de la STEP 1 127
Tableau 42 : Concentrations de composés organostanniques : EAUX BRUTES de la STEP 2 (ng(Sn).L^{-1}) 128
Tableau 43 : Concentrations de composés organostanniques : EAUX TRAITEES de la STEP 2 (ng(Sn).L^{-1}) 129

Tableau 44 : Concentrations en composés organostanniques dans les boues pressées de la STEP 2 (µg(Sn).kg^{-1})..... 130
Tableau 45 : Concentrations en composés organostanniques dans les boues activées de la STEP 2 (µg(Sn).kg^{-1})..... 131
Tableau 46 : Gammes de concentrations et concentrations maximales mesurées dans les eaux brutes des deux stations d'épuration en ng(Sn).L^{-1}..... 139
Tableau 47 : Répartitions moyennes en composés organostanniques et concentrations maximales mesurées en ng(Sn).L^{-1} dans les eaux traitées des STEP 1 et 2..... 140
Tableau 48 : Rendement d'épuration dans les STEP 1 et 2 selon les classes de composés organostanniques..... 143
Tableau 49 : Concentrations moyennes en composés organostanniques mesurées dans les boues de la STEP 2 (µg(Sn).kg^{-1})..... 146
Tableau 50 : Concentrations en composés organostanniques mesurées dans les STEP 1 et 2 et STEP 2' à 7' en µg(Sn).kg^{-1}..... 147
Tableau 51 : Caractéristiques moyennes des boues de la STEP 2..... 157
Tableau 52 : Détermination du rapport boue/solution avec une solution de triorganoétains..... 161
Tableau 53 : Détermination du rapport boue/solution avec une solution de butylétains..... 161
Tableau 54 : Pourcentages d'adsorption des triorganoétains en fonction des temps de contact..... 164
Tableau 55 : Pourcentages d'adsorption des butylétains en fonction des temps de contact..... 164
Tableau 56 : Paramètres d'équation de Freundlich obtenus pour un mélange de composés trisubstitués..... 167
Tableau 57 : Equations de Freundlich obtenues pour un mélange de butylétains..... 169
Tableau 58 : Caractéristiques des étalons de composés organostanniques..... 200
Tableau 59 : Réactifs utilisés pour le dosage des composés organostanniques..... 201

LISTE DES FIGURES

Figure 1 : Description de l'étape d'éthylation-extraction 49
Figure 2 : Modélisation de la décomposition du TBT(A-) et du TPhT (B-) en fonction du mode de stockage..... 61
Figure 3 : Décomposition du tributylétain (A-) et du triphénylétain (B-) dans les eaux de rivières en fonction du temps de stockage 64
Figure 4 : Schéma du détecteur à photométrie de flamme pulsée VARIAN 70
Figure 5 : Phases de pulsation de la flamme 70
Figure 6 : Spectre d'émission de l'étain..... 72
Figure 7 : Profil d'émission de l'étain, du soufre et des produits de combustion de la flamme 73
Figure 8 : Optimisation de la détection : courbes d'iso-réponses du facteur de résolution pour l'émission Sn-H (a) et..... 79
Figure 9 : Chromatogramme obtenu par GC-PFPD : solution étalon de composés organostanniques à 100 ng(Sn).L^{-1}..... 81
Figure 10 : Résultats de l'analyse par GC-PFPD avec les filtres Sn-C et Sn-H du PACS 2 dopé 85
Figure 11 : Chromatogramme d'un échantillon d'huître (a- GC-PFPD et b- GC-FPD)..... 91
Figure 12 : Situation géographique des sites de prélèvements 97
Figure 13 : Répartition des différents types de composés organostanniques dans les eaux de Seine, de forages et de refoulement d'Aubergenville 106
Figure 14 : Filières de traitement de l'usine de réutilisation de West Basin 112
Figure 15 : Pourcentage d'élimination des composés organostanniques des affluents de STEP de réutilisation selon la nature du groupement de substitution (a-West Basin et b-Orange County)..... 114
Figure 16 : Localisation des cinq sections de prélèvement dans l'aquifère Silverado..... 117
Figure 17 : Répartition moyenne (en ng(Sn).L^{-1}) des composés organostanniques dans les eaux brutes de la STEP 1..... 133
Figure 18 : Répartition moyenne (en ng(Sn).L^{-1}) des composés organostanniques dans les eaux brutes de la STEP 2..... 133
Figure 19 : Concentrations en TBT et TPhT (ng(Sn).L^{-1}) dans les eaux traitées des stations d'épuration STEP 1 et 2..... 141
Figure 20 : Répartition moyenne en composés organostanniques dans les boues de la STEP 1 (µg(Sn).kg^{-1}) 144
Figure 21 : Répartition moyenne en composés organostanniques dans les boues de la STEP 2(µg(Sn).kg^{-1}) 144
Figure 22 : Concentrations minimales et maximales (en µg(Sn).kg^{-1}) mesurées dans des boues de diverses STEP 148
Figure 23 : Concentrations mesurées dans les surnageants (ng(Sn).L^{-1}) en fonction du temps de contact..... 163
Figure 24 : Représentations {x/m}=f(Ce) pour les solutions A et B 166
Figure 25 : Quantité de TBT, TPhT et TOcT adsorbée en fonction de la concentration à l'équilibre 168
Figure 26 : Quantité de MBT, DBT et TBT adsorbée en fonction de la concentration à l'équilibre 170
Figure 27 : Isothermes d'adsorption de Freundlich du TBT en fonction de la composition de la solution mise en contact avec la boue..... 172
Figure 28 : Pourcentages moyens de butyl- et triorganoétains dans les eaux brutes, traitées et les boues des STEP 173

LISTE DES COMMUNICATIONS ET PUBLICATIONS SUR CES TRAVAUX

COMMUNICATIONS

1. Optimisation par plans d'expériences d'une méthode analytique : application au contrôle des organoétains dans les boues de stations d'épuration.
   G. LESPES, C.MONTIGNY, I.HÉNINGER et M.POTIN-GAUTIER
   Premier congrès sur le thème chimiométrie : Chimiométrie 97 : Expériences et modèles
   Lyon (France), 3-5 décembre 97. (Communication par affiche)

2. Optimization of the sample preparation for the speciation of organotins in sewage sludge.
   C.MONTIGNY, G.LESPES et M.POTIN-GAUTIER
   Workshop on "Sn-compounds in the aquatic environment", EAWAG
   Dübendorf (Suisse), 29-30 janvier 98. (Conférence orale)

3. Matrix effects and selectivity of the detector in the determination of butyl- and phenyltins by gas chromatography-flame photometic detection.
   C. MONTIGNY, G.LESPES et M.POTIN-GAUTIER
   HTC-5, Fith International Symposium on Hyphenated Techniques in chromatography and Hyphenated Chromatographic Analysers
   Bruges (Belgique), 11-13 février 98 (Communication orale)

4. The organotins in human environment : from the optimization of the analytical method to the pollution assessment.
   C.MONTIGNY, G.LESPES, C. PEYCHERAN et M.POTIN-GAUTIER
   The Pittsburgh Conference PITTCON'98
   New Orleans (USA), 1-5 mars 1998. (Communication par affiche)

5. Détermination des conditions de stockage des eaux douces pour la spéciation des composés organostanniques.
   C.BANCON-MONTIGNY, G.LESPES et M.POTIN-GAUTIER
   8ième Journée Chimie Grand Sud-Ouest, Société Française de Chimie
   Pau (France), 27 novembre 98. (Communication par affiche)

6. The pulse flame photometric detector (PFPD) : a significant improvement for routine speciation of organotin compounds in environmental samples.
   C.BANCON-MONTIGNY, G.LESPES et M.POTIN-GAUTIER
   Instrumental Methods of Analysis Modern Trends and Applications
   Chalkidiki (Grèce), 19-22 septembre 1999 (Communication orale)

7. Le détecteur à photométrie de flamme pulsée (P.F.P.D.): Amélioration pour la spéciation en routine des composés organostanniques dans les matrices environnementales.
   G. LESPES, C. BANCON-MONTIGNY, S. AGUERRE et M. POTIN-GAUTIER
   ASFILAB- Journées techniques.
   Paris (France), novembre 1999- (Communication orale)

8. Les plans d'expériences pour la détermination d'éléments-traces : du développement analytique à l'analyse de routine. Exemple des composés organostanniques.
   G. LESPES, C. BANCON-MONTIGNY, S. AGUERRE ET M. POTIN-GAUTIER
   Chimiométrie 99- De la mesure à l'information.
   Paris (France), 2-3 décembre 1999 (Communication orale)

9. Optimisation par plans d'expériences d'une nouvelle génération de GC-FPD pour la spéciation en routine des organoétains dans l'environnement.
   C. BANCON-MONTIGNY, G. LESPES ET M. POTIN-GAUTIER
   Chimiométrie 99- De la mesure à l'information.
   Paris (France), 2-3 décembre 1999 (Communication par affiche)

PUBLICATIONS

1. Optimization of solid-phase microextraction for the speciation of butyl- and phenyltins using experimental designs.
   G. LESPES, V. DESAUZIERS, C. MONTIGNY et M. POTIN-GAUTIER
   J. of Chromatography A, **826** (1998), 67-76

2. Matrix effects and selectivity of the detector in the determination of butyl- and phenyltins by GC-FPD.
   C. MONTIGNY, G. LESPES et M. POTIN-GAUTIER
   J. of Chromatography A, **819** (1998) 221-230

3. Optimisation using experimental designs of the sample pretreatment : Application to the control of the organotins in sewage sludge by GC-FPD.
   C. BANCON-MONTIGNY, G. LESPES et M. POTIN-GAUTIER
   Analyst, **124** (1999) 1265-1270

4. Solid Phase MicroExtraction (SPME) : A new Procedure for the control of butyl- and phenyltin pollution in the environment by GC-FPD.
   S. AGUERRE, C. BANCON-MONTIGNY, G. LESPES et M. POTIN-GAUTIER
   Analyst, **125** (2000) 263-268

5. Improved routine speciation of organotin compounds in environmental samples by pulsed flame photometric detection.
   Ch. BANCON-MONTIGNY, G. LESPES et M. POTIN-GAUTIER
   J. of Chromatography A, **896** (2000) 149-158

6. Optimisation of the storage of natural freshwaters before organotin speciation.
   C. BANCON-MONTIGNY, G. LESPES et M. POTIN-GAUTIER
   Water Research, ***vol. 35, n°1*** (2001) 224-232