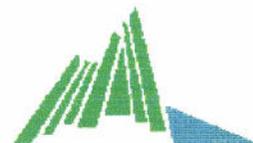




CENTRE NATIONAL  
DE LA RECHERCHE  
SCIENTIFIQUE



Université de Pau et des Pays de l'Adour  
LABORATOIRE DE CHIMIE ANALYTIQUE, BIO-INORGANIQUE ET  
ENVIRONNEMENT CNRS UMR 5034

Chrystelle BANCON-MONTIGNY

Responsables :

Pr. Martine POTIN-GAUTIER,  
Pr. Gaëtane LESPEL



Agence de l'Eau  
Adour Garonne

François SIMONET  
Frank SOLACROUP

**ETUDE DE SPECIATION DES COMPOSES  
ORGANOSTANNIQUES SUR EAUX ET  
SEDIMENTS DU BASSIN ADOUR-GARONNE  
(février-octobre 2001)**

**Rapport final**



Agence de l'Eau



Adour Garonne

SERVICE DOCUMENTATION

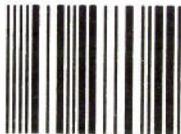
90, rue de Férétra

31078 Toulouse Cedex 4

Tél : 05.61.36.37.38

Fax : 05.61.36.37.28

doc@eau-adour-garonne.fr



400723



CENTRE NATIONAL  
DE LA RECHERCHE  
SCIENTIFIQUE



Université de Pau et des Pays de l'Adour  
LABORATOIRE DE CHIMIE ANALYTIQUE, BIO-INORGANIQUE ET  
ENVIRONNEMENT CNRS UMR 5034

Chrystelle BANCON-MONTIGNY

Responsables :

Pr. Martine POTIN-GAUTIER,  
Pr. Gaëtane LESPES



Agence de l'Eau  
Adour Garonne

François SIMONET  
Frank SOLACROUP

**ETUDE DE SPECIATION DES COMPOSES  
ORGANOSTANNIQUES SUR EAUX ET  
SEDIMENTS DU BASSIN ADOUR-GARONNE  
(février-octobre 2001)**

**Rapport final**

<b>1. INTRODUCTION</b> .....	<b>1</b>
<b>2. LES COMPOSÉS ORGANOSTANNIQUES</b> .....	<b>4</b>
2.1. Utilisations.....	4
2.1.1. Les monoorganoétains.....	4
2.1.2. Les diorganoétains.....	5
2.1.3. Les triorganoétains.....	6
2.1.4. Les tétraorganoétains.....	7
2.2. Aspect toxicologique.....	8
2.2.1. Effets sur les organismes aquatiques.....	9
2.2.2. Toxicité pour les mammifères.....	12
2.2.3. Humains.....	14
2.2.4. Comparaison de toxicité avec d'autres polluants.....	15
<b>3. PRESENCE DANS L'ENVIRONNEMENT : DONNEES DE LA LITTERATURE</b> .....	<b>16</b>
<b>4. ECHANTILLONNAGE DES EAUX DE SURFACE</b> .....	<b>21</b>
4.1. Stratégie d'échantillonnage.....	21
4.2. Plan d'échantillonnage.....	21
4.3. Protocole de prélèvements, de transport et de stockage des échantillons aqueux.....	23
4.4. Protocole de prélèvements, de transport et de stockage des échantillons solides.....	25
<b>5. ANALYSE DES COMPOSÉS ORGANOSTANNIQUES DANS LES EAUX ET SÉDIMENTS DU BASSIN-ADOUR GARONNE</b> .....	<b>26</b>
5.1. Concentrations dans les eaux.....	26
5.1.1. Bassin de l'Adour.....	27
5.1.2. Bassin de la Garonne.....	30
5.1.3. Bassin côtier.....	34
5.1.4. Bassin Tam-Aveyron.....	35
5.1.5. Bassin de la Charente.....	36
5.2. Concentrations dans les sédiments.....	37
<b>6. EXPLOITATION DES RESULTATS</b> .....	<b>39</b>
6.1. Définitions.....	39
6.2. Ensemble des composés organostanniques.....	40
6.3. Répartition des différentes espèces organostanniques.....	41
6.3.1. Bassin de l'Adour.....	41
6.3.2. Bassin de la Garonne.....	47
6.3.3. Bassin côtier.....	53
6.3.4. Bassin Tam Aveyron.....	54
6.3.5. Bassin Charente.....	55
6.4. Concentrations dans les sédiments.....	57
<b>7. ETUDE STATISTIQUE</b> .....	<b>59</b>
7.1. Présentation.....	59
7.2. Principe de la démarche.....	59
7.3. Résultats.....	60
7.4. Synthèse et discussion.....	63
<b>8. CONCLUSION</b> .....	<b>65</b>
<b>ANNEXES</b> .....	<b>67</b>
<b>9. PRINCIPE DE LA MÉTHODE ANALYTIQUE</b> .....	<b>67</b>
9.1. Extraction des composés organostanniques avant analyse.....	67
9.2. Dérivation et analyse : principe, appareillage.....	67
9.2.1. Dérivation des composés organostanniques par le NaBEt <sub>4</sub> .....	67
9.2.2. L'analyse chromatographique par GC-PFPD.....	69
<b>10. METHODE DE DOSAGE</b> .....	<b>71</b>
<b>11. LES PERFORMANCES DE LA TECHNIQUE ANALYTIQUE OPTIMISÉE</b> .....	<b>73</b>
11.1. Exactitude de la méthode de mesure.....	73
11.1.1. Fidélité.....	73
11.1.2. Justesse.....	74
11.2. Limites de détection.....	76
11.3. Limites de quantification.....	78
11.4. Domaine de linéarité.....	79
<b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES</b> .....	<b>80</b>

## Listes des figures

Figure 1 : Concentrations moyennes en composés organostanniques en ng(Sn)/L et pics de concentrations mesurés.....	40
Figure 2 : Concentrations des différentes formes de composés organostanniques selon le mois de prélèvement dans les eaux de l'Adour en amont (AD1) et en aval de la ville de Dax, hors pics de pollution.....	41
Figure 3 : Concentrations des différentes formes de composés organostanniques selon le mois de prélèvement dans les eaux du Gave de Pau en amont (GAP1) et en aval d'Orthez (GAP2), hors pics de pollution.....	44
Figure 4 : Concentrations des différents formes de composés organostanniques selon le mois de prélèvement dans les eaux de la Midouze en amont (MI1) et en aval (MI2) de la ville de Tartas.....	45
Figure 5 : Concentrations des différentes formes de composés organostanniques selon le mois de prélèvement dans les eaux de la Garonne en amont (GA1) et en aval (GA2) de la ville de Toulouse, hors pics de pollution.....	47
Figure 6 : Concentrations des différentes formes de composés organostanniques selon le mois de prélèvement dans les eaux du Dadou en amont (DA1) et en aval (DA2) de la ville de Graulhet, hors pics de pollution.....	49
Figure 7 : Concentrations des différentes formes de composés organostanniques selon le mois de prélèvement dans les eaux du Dropt à Montségur.....	50
Figure 8 : Concentrations des différentes formes de composés organostanniques selon le mois de prélèvement dans les eaux du Trec en amont de Marmande.....	51
Figure 9 : Concentrations des différentes formes de composés organostanniques selon le mois de prélèvement dans les eaux du Tolzac.....	52
Figure 10 : Concentrations des différentes formes de composés organostanniques selon le mois de prélèvement dans les eaux du Gourgue.....	53
Figure 11 : Concentrations des différentes formes de composés organostanniques selon le mois de prélèvement dans les eaux du Thoré en amont (TH1) et en aval (TH2) de la ville de Mazamet.....	54
Figure 12 : Concentrations des différentes formes de composés organostanniques selon le mois de prélèvement dans les eaux de la Charente en amont (CH1) et en aval (CH2) de la ville d'Angoulême.....	55
Figure 13 : Concentrations en composés organostanniques dans les sédiments prélevés en juillet et septembre en fonction du point de prélèvement.....	57
Figure 14 : Cercles des corrélations des variables représentant les différentes concentrations en organoétains.....	61
Figure 15 : Mise en évidence de groupes de rivières en fonction des variations des concentrations en organoétains.....	62
Figure 16 : Cercle des corrélations des variables physico-chimiques (Debit, pH, Oxyg, Teau, Cond) et de la concentration en organoétains (Torg).....	62
Figure 17 : Description de l'étape d'éthylation-extraction.....	68
Figure 18 : Résultats de l'analyse par GC-PFPD avec les filtres Sn-C et Sn-H du PACS 2 dopé.....	75

## Listes des tableaux

Tableau 1 : Les utilisations des composés diorganostanniques.....	5
Tableau 2 : Les utilisations des composés triorganostanniques.....	7
Tableau 3 : Toxicité des tricomposés organostanniques sur certains êtres vivants selon la nature du groupement organique	9
Tableau 4 : Toxicité aiguë des composés organostanniques sur des organismes d'eau douce.....	11
Tableau 5 : Echelle de toxicité de différents polluants sur les crabes.....	16
Tableau 6 : Exemples de concentrations en composés organostanniques rencontrés dans les eaux de surface (lacs et rivières) en ng(Sn)/L.....	17
Tableau 7 : Exemples de concentrations en composés organostanniques rencontrés dans les sédiments d'eau douce (lacs et rivières) ( $\mu\text{g(Sn/kg)}$ ).....	18
Tableau 8 : Localisation des sites de prélèvement et activités environnantes.....	22
Tableau 9 : Concentrations en composés organostanniques dans les eaux de l'Adour (ng(Sn)/L).....	27
Tableau 10 : Concentrations en composés organostanniques dans les eaux du Gave de Pau (ng(Sn)/L).....	28
Tableau 11 : Concentrations en composés organostanniques dans les eaux de la Midouze (ng(Sn)/L).....	29
Tableau 12 : Concentrations en composés organostanniques dans les eaux de la Garonne (ng(Sn)/L).....	30
Tableau 13 : Concentrations en composés organostanniques dans les eaux du Dadou (ng(Sn)/L).....	31
Tableau 14 : Concentrations en composés organostanniques dans les eaux du Dropt et du Trec (ng(Sn)/L).....	32
Tableau 15 : Concentrations en composés organostanniques dans les eaux du Tolzac (ng(Sn)/L).....	33
Tableau 16 : Concentrations en composés organostanniques dans les eaux du Gourgue (ng(Sn)/L).....	34
Tableau 17 : Concentrations en composés organostanniques dans les eaux du Thoré (ng(Sn)/L).....	35
Tableau 18 : Concentrations en composés organostanniques dans les eaux de la Charente (ng(Sn)/L).....	36
Tableau 19 : Concentrations en composés organostanniques dans les sédiments en $\mu\text{g(Sn)/kg}$ de matière sèche – bassins Adour et Garonne.....	37
Tableau 20 : Concentrations en composés organostanniques dans les sédiments en $\mu\text{g(Sn)/kg}$ de matière sèche – bassins côtier, Tarn-Aveyron et Charente.....	38
Tableau 21 : Concentrations moyennes des différentes classes de composés organostanniques dans les eaux de l'Adour.....	43
Tableau 22 : Concentrations moyennes des différentes classes de composés organostanniques dans les eaux du gave.....	45

Tableau 23 : Concentrations moyennes des différentes classes de composés organostanniques dans les eaux de la Midouze .....	46
Tableau 24 : Concentrations moyennes des différentes classes de composés organostanniques dans les eaux de la Garonne.....	48
Tableau 25 : Concentrations moyennes des différentes classes de composés organostanniques dans les eaux du Dadou .	50
Tableau 26 : Concentrations moyennes des différentes classes de composés organostanniques dans les eaux du Dropt ...	50
Tableau 27 : Concentrations moyennes des différentes classes de composés organostanniques dans les eaux du Trec.....	51
Tableau 28 : Concentrations moyennes des différentes classes de composés organostanniques dans les eaux du Tolzac .	52
Tableau 29 : Concentrations moyennes des différentes classes de composés organostanniques dans les eaux du Gourgue .....	53
Tableau 30 : Concentrations moyennes des différentes classes de composés organostanniques dans les eaux du Thoré... 55	55
Tableau 31 : Concentrations moyennes des différentes classes de composés organostanniques dans les eaux de la Charente .....	56
Tableau 32 : Variables physico-chimiques considérées dans les analyses en composantes principales .....	59
Tableau 33 : Statistiques élémentaires sur les concentrations en organoétains.....	61
Tableau 34 : Conditions opératoires retenues pour la spéciation des composés organostanniques.....	70
Tableau 35 : Répétabilité exprimée par les écarts types relatifs (RSD) (n=6).....	73
Tableau 36 : Détermination de la teneur en composés organostanniques dans une eau de rivière dopée .....	76
Tableau 37 : Limites de détection des onze composés organostanniques.....	77
Tableau 38 : Limites de quantification des onze composés organostanniques.....	78
Tableau 39 : Domaine de linéarité.....	79

## 1. INTRODUCTION

Les composés organostanniques présents dans l'environnement sont essentiellement d'origine anthropique. Certains figurent sur la liste noire de la Communauté Européenne en raison de leur grande toxicité: ce sont les sels de di- (DBT) et tributylétain (TBT) et les sels de di- (DPhT) et triphénylétain (TPhT). D'autres composés, tels que les monobutyl- (MBT), monophényl- (MPhT), mono-, di-, tri- octyl- (MOcT, DOcT, TOcT), cyclohexyl- (McHexT, DcHexT, TcHexT) et tétrabutylétains (TeBT), ont également des effets néfastes sur le milieu naturel. Ces composés sont à l'origine de graves pollutions des milieux marins et dulcicoles et 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 de ces composés. 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.

Si les composés butylés ont été largement étudiés en milieu marin, peu de résultats sont reportés dans la littérature concernant plus généralement les composés organostanniques en milieu continental. Or, les données relatives à la production et à l'utilisation de ces composés montrent clairement que la plus grande partie est employée en milieu industriel et agricole (Dauchy, 1993; Simon, 2000). Dans ce dernier cas, l'usage de pesticides, acarides, préparations antifongiques constituent un apport direct dans l'écosystème aquatique. Compte tenu des produits fabriqués (plastiques et verres) ou traités (papiers, textiles, incorporation dans les lessives...), l'usage domestique via les stations d'épuration ou les décharges et les conduites en PVC représentent encore des sources importantes de contamination du milieu naturel (Bancon-Montigny, 2001; Donard *et al.* 1993; Bancon-Montigny *et al.*, 1999; Heninger, 1997).

### Situation actuelle

En France, quelques études ont été menées afin d'établir des bilans de contamination. Ainsi, lors d'un premier travail mené pour de l'Agence de l'Eau Rhin- Meuse, environ 10 à 200  $\mu\text{g}(\text{Sn})/\text{kg}$  des trois espèces butylées, de mono- et de triphénylétains ont été trouvés dans la chair de perches et gardons pêchés dans le Rhin (Carlier-Pinasseau *et al.*, 1997; Carlier-Pinasseau, 1996). Ces concentrations importantes montrent le pouvoir bioaccumulateur de la faune aquatique. Par la suite, un suivi a été réalisé durant 7 mois sur quatre rivières du bassin Rhin-Meuse: Rhin, Moselle, Sarre et Meuse (Lespes

*et al* 1997). Il a permis de mettre en évidence une pollution permanente des eaux et des matières en suspension (MES) par les butylétains. Les niveaux de concentrations étaient identiques dans les 4 rivières: en moyenne environ 20 ng(Sn)/l dans les eaux et 10 µg(Sn)/kg dans les MES pour le TBT. Des pics de pollution ont été détectés dans le Rhin, durant les mois de juillet et août, les concentrations atteignant alors 65 µg(Sn)/l dans les eaux. Des activités ponctuelles (dragage ou nettoyage de bassins) ou un rejet accidentel pourraient en être la cause. Une pollution occasionnelle des eaux par les phénylétains a été également mise en évidence, le TPhT étant systématiquement détecté à des concentrations de l'ordre de 20 à 40 ng(Sn)/l. Le tétrabutylétain (TeBT) a aussi été détecté sur les matières en suspension du Rhin et de la Meuse, à des niveaux de 20 à 30 µg(Sn)/ kg.

Les études ponctuelles ou les suivis réalisés sur les rejets (boues et eaux) de quelques stations d'épuration urbaines montrent encore une contamination par les octyl- et butylétains, la présence de ces derniers composés étant systématique (Bancon-Montigny, 2001; Donard *et al.* 1993; Bancon-Montigny *et al.*, 1999; Heninger, 1997).

Ces résultats sont en accord avec les travaux menés par des équipes de recherche Suisse et Canadienne. Les boues contiennent en moyenne 100 à 500 µg (Sn)/ kg et les effluents de quelques ng(Sn)/L à quelques centaines de µg(Sn)/L. Des algues prélevées en sortie de station d'épuration se sont aussi avérées contaminées par quelques µg(Sn)/ kg de MBT et DBT, confirmant le fort potentiel bioaccumulateur des plantes (Simon, 2000).

Ces quelques résultats montrent que tous les compartiments aquatiques (eau, matières en suspension, sédiment, faune et flore) sont contaminés par les organoétains, à des teneurs plus ou moins importantes pouvant très largement varier au cours du temps. D'autre part, il est reconnu que quelques ng(Sn)/l des composés organostanniques les plus toxiques perturbent la reproduction de certaines espèces aquatiques. Quant au risque pour la santé humaine, s'il est certain, est également difficilement évaluable dans l'état actuel des connaissances.

### Objectif de l'étude

Compte tenu de ces données, un suivi régulier paraît donc indispensable de manière à évaluer et contrôler le niveau de contamination et le risque, non seulement pour l'environnement mais également pour l'homme. A ce jour dans le Bassin Adour- Garonne aucune information n'est disponible concernant la nature et le niveau de contamination organostannique.

**L'objectif général de cette étude est donc d'établir un premier bilan de pollution du Bassin Adour- Garonne par les organoétains. Cette évaluation a été réalisée au travers du suivi**

**analytique d'eaux et de sédiments provenant de onze sites représentatifs, retenus en fonction des activités environnantes: agricoles, urbaines ou industrielles de différentes natures.**

L'ensemble des résultats obtenus a permis de déterminer:

- le niveau de contamination moyen de chaque site,
- le niveau de contamination et sa variabilité en fonction de l'activité propre de chaque site et des variations saisonnières,
- l'existence de pollutions résiduelles, en amont des sites.

L'examen de la répartition des différentes espèces organostanniques présentes peut également confirmer l'origine de la présence de ces composés et le niveau de risque pour l'environnement aquatique.

La comparaison avec les données disponibles dans la littérature (en France et dans d'autres pays européens) a permis enfin de situer la pollution du Bassin, en particulier vis à vis des législations existantes.

## 2. LES COMPOSES ORGANOSTANNIQUES

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 :



- 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 fortement 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<sub>8</sub>H<sub>15</sub>O<sub>2</sub>), un éthanolate (-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O), un hydroxyde (-OH), un laurate (C<sub>12</sub>O<sub>2</sub>H<sub>23</sub>), un méthanolate (CH<sub>3</sub>O), ou un thiolate (-SOH) (Moore *et al.*, 1992).

### 2.1. Utilisations

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

#### 2.1.1. 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

## 2. Les composés organostanniques -Présentation

de construction et les matières cellulosiques et peuvent être apportés dans l'environnement aquatique lors des processus de bioalkylation (de Stephano *et al.*, 1999).

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 monoocylétain (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).

### 2.1.2. 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 dicomposés organostanniques sont spécifiques (Tableau 1).

**Tableau 1 : Les utilisations des composés diorganostanniques**

COMPOSES	UTILISATIONS
<b>Dibutylétain</b> (DBT)	<ul style="list-style-type: none"><li>- vermifuge dans les élevages de volaille (antihelminthique)</li><li>- imperméabilisant</li><li>- stabilisateur de PVC</li><li>- agent stabilisant pour les opérations de vulcanisation des silicones à température ambiante pour la synthèse des mousses en polyuréthane</li></ul>
<b>Diméthylétain</b> (DMT)	<ul style="list-style-type: none"><li>- précurseur de la formation de film SnO<sub>2</sub> dans l'industrie du verre</li><li>- utilisé dans les enduits hydrofuges</li><li>- catalyseur</li><li>- agent stabilisant des tuyaux en PVC conduisant l'eau potable</li></ul>
<b>Dioctylétain</b> (DOcT)	<ul style="list-style-type: none"><li>- catalyseur</li><li>- utilisé dans les polyesters ininflammables</li><li>- agent stabilisant de PVC et des emballages plastiques alimentaires (nourriture, boissons)</li></ul>
<b>Diphénylétain</b> (DPhT)	<ul style="list-style-type: none"><li>- antioxydant ou inhibiteur de corrosion</li><li>- catalyseur</li><li>- agent stabilisant</li></ul>

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).

### 2.1.3. Les triorganoétains

Depuis la découverte en 1950 de leurs propriétés biocides, les tricomposés organostanniques 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, 1994).

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

Tableau 2 : Les utilisations des composés triorganostanniques

COMPOSES	UTILISATIONS
<b>Tributylétain</b> (TBT)	<ul style="list-style-type: none"> <li>- pesticide</li> <li>- composant des peintures anti-salissures pour les coques de bateau, les appointements, les bouées, les casiers de crabe, les filets...</li> <li>- composant de certaines peintures à l'eau</li> <li>- désinfectant et biocide dans les tours de réfrigération et les centrales électriques et pour les bougies, les cires, les vaporisateurs et les lessives blanchisseuses</li> <li>- produit antimoisissure dans l'industrie du papier et du textile, les circuits de refroidissement, le traitement du bois et des pierres</li> <li>- répulsif pour rongeur</li> <li>- anti parasitaire dans la brasserie et la maçonnerie</li> </ul>
<b>Tricyclohexylétain</b> (TcHexT)	<ul style="list-style-type: none"> <li>- catalyseur</li> <li>- 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 cyhèxatin), antimite (poires, citrons et pommes)</li> </ul>
<b>Triméthylétain</b> (TMT)	<ul style="list-style-type: none"> <li>- catalyseur</li> <li>- biocide</li> <li>- utilisé dans les enduits hydrofuges</li> </ul>
<b>Trioctylétain</b> (TOcT)	<ul style="list-style-type: none"> <li>- non directement utilisé mais souvent présent comme impureté dans le dioctylétain vendu dans le commerce (Yamada et al., 1993)</li> </ul>
<b>Triphénylétain</b> (TPhT)	<ul style="list-style-type: none"> <li>- molluscicide : composant des peintures anti-salissures pour les coques de bateau</li> <li>- 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)</li> <li>- additif pour pellicule photographique</li> <li>- antioxydant ou inhibiteur de corrosion</li> </ul>

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

#### 2.1.4. Les tétraorganoétains

Ces composés ont plusieurs utilisations et sont notamment employés comme stabilisants pour les huiles, comme catalyseurs de polymérisation des oléfines ainsi qu'en tant qu'intermédiaires de

fabrication des oléfines et pour la synthèse des autres organostanniques (Maguire, 1991).

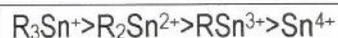
Le **tétraphénylétain (TePhT)** est souvent ajouté dans les condensateurs, transformateurs et câbles, pour éviter la corrosion en jouant le rôle de capteur de l'acide chlorhydrique qui se forme lors d'un court-circuit (A.F.E.E., 1976).

Le **tétrabutylétain (TeBT)** est employé pour ses propriétés biocides. On l'utilise en tant que catalyseur, solvant, additif pour essence, dans la soudure et comme 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 tétraorganoétains peuvent être employés comme solvant comme le **tétraoctylétain (TeOCT)** et le **tétraméthylétain (TeMT)**. Ce dernier est également utilisé comme catalyseur.

## 2.2. Aspect toxicologique

La toxicité des composés organométalliques est souvent plus forte que les composés inorganiques d'un même métal parce que les groupements organiques leurs confèrent une solubilité plus forte vis à vis des lipides (De Stephano, 1999a). Si l'étain, sous sa forme inorganique n'est donc 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):



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 3 montre les

## 2. Les composés organostanniques -Présentation

variations de toxicité chronique des composés triorganostanniques selon la nature du groupement organique, pour différents êtres vivants (de + : peu toxique à ++++ : très toxique).

**Tableau 3 : Toxicité chronique des tricomposés organostanniques sur certains êtres vivants selon la nature du groupement organique**

	COMPOSES					
	TPrT	TBT	TPhT	TcHexT	TtEtT	TMT
<b>Mammifères</b>	++	+++	++	?	++++	+++
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 alkyle (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.

### 2.2.1. 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 du Bassin d'Arcachon. 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 au delà de laquelle des effets néfastes peuvent être

observés serait de 20 ng/L 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 également suscité un intérêt croissant. Les différentes études menées ont démontré que des biomolécules et des structures cellulaires vitales, dont certaines enzymes participant à la détoxification des organismes vivants peuvent être endommagées. L'absence de ces enzymes peut donc avoir de graves conséquences pouvant aller jusqu'à la mort. Sur le système immunitaire, des effets chroniques apparaissent pour des concentrations inférieures au  $\mu\text{g/L}$ , voire proches de quelques ng/L. Pour la plupart des organismes d'eau douce, l'échelle de toxicité des composés butylés et phénylés est la suivante :  $\text{R}_3\text{SnX} > \text{R}_2\text{SnX} = \text{R}_4\text{SnX} > \text{RSnX} > \text{Sn(IV)}$

Le Tableau 4 ci-après rassemble quelques données sur la toxicité aiguë des composés organostanniques sur des organismes d'eau douce.

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  $\text{DMTCI}_2$  inhibant 50% des fonctions vitales 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. Wong *et al.* ont montré que la toxicité des composés organostanniques sur les algues varie directement en fonction des coefficients de partition octanol-eau (Wong *et al.*, 1982).

En ce qui concerne les algues, grenouilles et truites, la toxicité aiguë est atteinte pour quelques  $\mu\text{g/L}$  en étain trisubstitué dans le milieu aquatique.

Bien que les concentrations en TBT susceptibles de perturber les écosystèmes aquatiques soient 67 et 2600 fois plus importantes que celles mesurées dans l'environnement (Maguire, 1991), le risque conduisant à 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.

**Tableau 4 : Toxicité aiguë des composés organostanniques sur des organismes d'eau douce**

ESPECES	Composés	Concentrations mg(Sn)/L	Effets	Références
<b>ALGUES</b>				
<i>Ankistrodesmus falcatus</i>	MMTCl <sub>3</sub>	20	EC50 (c)	Wong <i>et al.</i> (1982)
	DMTCl <sub>2</sub>	17		
	MBTCl <sub>3</sub>	17		
	DBTCl <sub>2</sub>	3.5		
	TBTCl	0.01		
	TPhTCl	0.0007		
	TPrTCl	0.0067		
	TEtTCl	0.057		
<i>Scenedesmus obliquus</i> <i>Algues du lac Ontario</i>	TMTCl	0.41		
	DBTCl <sub>2</sub>	0.0033	EC50 96 heures	Huang <i>et al.</i> (1993)
	DBTCl <sub>2</sub>	2.65	EC50 4 heures	Wong <i>et al.</i> (1982)
<i>Scenedesmus quadricauda</i>	TBTCl	0.001		
	TMTOH	0.14	LD100-30jours	Wong <i>et al.</i> (1982)
	TMTAc	0.07	LD100-30jours	
TMTCl	1.88	EC50 (fv)-4heures		
AMPHIPHODE	TBTOH	0.0015	LC50-96 heures	Brooke <i>et al.</i> (1986)
<b>BACTERIES</b>				
<i>Microtox</i>	DBTCl <sub>2</sub>	19	EC50-30 min	Liu et Tompson (1986)
	TBTCl	1.4		
	MMTCl <sub>3</sub>	8.9	EC50	Dooley et Kenis (1987)
	DMTCl <sub>2</sub>	2.1		
	MBTCl <sub>3</sub>	8.8		
	DBTCl <sub>2</sub>	0.5		
<b>LEVURES</b>				
	MMTCl <sub>3</sub>	0.4-12.4	EC50(c)-48h	Cooney <i>et al.</i> (1989)
	DMTCl <sub>2</sub>	2.4-8.8		
	MBTCl <sub>3</sub>	3.4-11.5		
	DBTCl <sub>2</sub>	1.88-11.2		
<b>DIATOMEES</b>				
	MMT	0.07	EC50	Maguire (1991)
	DMT	0.06	EC50	
<b>GRENOUILLES EUROPEENNES</b>				
	TBTOH	0.006	LC40 -5jours	Laughlin et Linden (1982)
<b>PUCES D'EAU</b>				
<i>Daphnia Magna</i>	MMTCl <sub>3</sub>	79	EC50 (c)	Vighi et Calamari (1985)
	DMTCl <sub>2</sub>	70	EC50 (c)	
	MBTCl <sub>3</sub>	33	EC50 (c)	
	DBTCl <sub>2</sub>	0.45	EC50 (c)	Steinhauser <i>et al.</i> (1985)
	DOcTCl <sub>2</sub>	0.0017	EC50 (c)	
	TMTCl	0.72	LC100-28heures	
	TMTCl	0.04	LC100-17jours	
<b>POISSONS</b>				
Truite arc en ciel	TBTO	0.0072	LC50	Moore <i>et al.</i> (1992)
	TBTCl	0.002	LC100-10 à 12jours	Sienen <i>et al.</i> (1981)
(alevin)	TPhTOH	0.005	LC50-96heures	Tooby <i>et al.</i> (1975)
Carpe	TEtTCl	0.57	LC100-7 à 8jours	Putintsev et Gameza (1981)
	TMTCl	0.36	LC50-45jours	
<b>MOUSTIQUES (Larves)</b>				
	MBTCl <sub>3</sub>	3.4	EC50 (c)	Maguire (1991)
	DBTCl <sub>2</sub>	0.19	LC50-24 heures	Gras et Rioux (1965)
	DOcTCl <sub>2</sub>	0.85	LC50-24 heures	
Zooplancton	MBTCl <sub>3</sub>	3.4	EC50 (c)	Maguire (1991)

*Toxicité aiguë : E.C. et L.C. (Lethal Concentration ou Dose Léthale)*

*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.*

Au vu des récentes études menées, il semble que les dérivés du triphénylétain exercent également des effets délétères sur les organismes aquatiques à très faible concentration. Par exemple, on a observé le phénomène d'imposex chez des gastéropodes japonais au delà d'une concentration d'environ 1 ng. L<sup>-1</sup> (Kortland et Stonkhorst, 1998) et des effets toxiques ont été notés chez les larves de vairon, *Pimephales promelas*, à la concentration de 0,23 µg. L<sup>-1</sup> (concentration la plus faible produisant un effet ou LOEC) (IPCS, 1999a). De même que pour le TBT, on estime que le triphénylétain perturbe les fonctions endocriniennes, l'apparition d'organes sexuels mâles chez les gastéropodes femelles étant probablement due à un trouble hormonal.

Plus généralement, on a constaté expérimentalement que le triphénylétain avait une activité du même ordre que celle du tributylétain vis-à-vis des gastéropodes 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 concentration sans effet observé (ou NOEC) du triphénylétain doit être de quelques ng. L<sup>-1</sup> tout au plus. Cependant, dans l'environnement, le triphénylétain est souvent présent en même temps que le tributylétain, aussi est-il difficile d'évaluer leur contribution respective aux différents phénomènes observés.

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

**L'ensemble de ces données confirment que les organoétains sont néfastes pour l'ensemble des espèces vivant dans le milieu aquatique, les composés trisubstitués apparaissant comme extrêmement toxiques.**

### 2.2.2. 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, publiées en Suisse et au Canada, sur la toxicité des composés organostanniques pour les mammifères 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<sub>50</sub> sont respectivement de 94 à 234 et 44

à 230 (en mg/kg 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 a également été étudié. Ainsi, administrés *per os*, les **dérivés du triphénylétain** ne sont pas aisément résorbés et ils sont excrétés principalement dans les matières fécales et dans les urines. Par métabolisation, ils sont transformés en diphénylétain, en monophénylétain. Une fois absorbés, 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.P.C.S., 1999a).

Parmi les effets sur la reproduction et le développement des mammifères, on peut citer les études réalisées sur le lapin et le rat (I.C.P.S., 1999a). Ainsi, une augmentation importante du nombre d'avortements, la réduction du nombre des fœtus vivants, de la taille des portées et du poids des petits ont été observées, après gavage par du TPhT des adultes durant une à deux générations. Les doses administrées variaient de 0,9 à 1,5 mg d'hydroxyde de triphénylétain par kg de poids corporel par jour. Une étude faite sur des chiens durant 52 semaines a également permis d'établir que la dose sans effet nocif de ce même hydroxyde est de 0,21 mg par kg de poids corporel par jour. Au delà de cette dose, on peut observer une réduction du foie des femelles soumises à traitement.

Les dérivés du triphénylétain peuvent également affecter le système immunitaire. Une diminution de la concentration des immunoglobulines a été observée chez le rat (même à la dose la plus faible, soit 0.3 mg d'hydroxyde de TPhT par kg de poids corporel par jour). 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 de rats 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

ont été constatées chez des rats après une exposition à 20 mg/kg de **DBT** ou de **DOcT**.

### 2.2.3. 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 montrent 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 CSTE 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).

- **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 dermatites de contact eczématiformes, très prurigineuses" ainsi que "des urticaires". La manipulation régulière de composés organostanniques "peut se traduire par une encéphalopathie a minima (type psychosyndrome organique) avec asthénie, anorexie, céphalées, troubles du sommeil et de la mémoire, baisse de la libido... **Les effets à long terme (cancérogénèse et tératogénèse) dans l'espèce humaine sont inconnus**".

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 utilisation et leur rejet.

### 2.2.4. 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 5 ci-après présente les échelles de toxicité obtenues pour les différents phénomènes étudiés.

Tableau 5 : Echelle de toxicité de différents polluants sur les crabes

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

Les embryons soumis à une exposition chronique de TBT ou de mercure à des concentrations de 1 mg/L meurent en totalité. La totalité des larves meurent pour des concentrations supérieures à 1 mg/L de TBT et 100 mg/L pour le mercure ((C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Hg).

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.

### 3. PRESENCE DANS L'ENVIRONNEMENT : DONNEES DE LA LITTERATURE

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 6) et dans les sédiments (Tableau 7).

Tableau 6 : Exemples de concentrations en composés organostanniques rencontrés dans les eaux de surface (lacs et rivières) en ng(Sn)/L

Lieu	MBT	DBT	TBT	MPhT	DPhT	TPhT	MMT	DMT	TMT	Références
<b>ALLEMAGNE</b>										
Rhin	0.7-2.3	0.5-2	1-2	-	-	-	-	-	-	Schebek <i>et al.</i> (1991)
Elbe (1993)	15-36	4.6-51	< LD-4.3	-	-	-	< LD-3.7	< LD-8.5	< LD-11	Shawky et Emons (1998)
<b>ANGLETERRE</b>										
Rivières Bure & Yare	< LD-77	< LD-113	< LD-1337	-	-	-	-	-	-	Waite <i>et al.</i> (89)
<b>FRANCE</b>										
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)
<b>PAYS-BAS</b>										
canaux	< LD	1.1-4.3	< LD	< LD	< LD	Stab <i>et al.</i> (1994)				
Eaux de pluie	< LD	5-16	< LD	< LD	< LD	Stab <i>et al.</i> (1994)				
<b>SUISSE ET FRANCE</b>										
Lacs Geneva	-	< LD-124	< LD-442	-	-	-	-	-	-	Becker <i>et al.</i> (1992)
<b>SUISSE</b>										
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)
<b>CANADA</b>										
Lacs et rivières Ontario	< LD-5800	< LD-3700	< LD-1190	-	-	-	-	-	-	Maguire <i>et al.</i> (1982)
Canada (rivières)	< LD-1900	< LD-1400	< LD-17.8	-	-	-	-	-	-	Maguire (1986)
<b>ETATS-UNIS</b>										
Floride	-	-	-	-	-	-	< LD-12	< LD-7.5	< LD-7.7	Moore <i>et al.</i> (1992)
Lac Michigan	9.2-512	3.6-611	< LD	-	-	-	3-8.9	< LD-34.1	< LD	Moore <i>et al.</i> (1992)
Rvières sud-est	-	-	-	-	-	-	< LD-1.4	< LD-3.1	< LD-1.7	Moore <i>et al.</i> (1992)
<b>Eau de pluie</b>										
Californie	-	-	-	-	-	-	< LD-5	-	-	Moore <i>et al.</i> (1992)
Floride	-	-	-	-	-	-	0.6-22	< LD-4.8	< LD-1.1	Moore <i>et al.</i> (1992)

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

### 3. Présence dans l'environnement : données de la littérature

Tableau 7 : Exemples de concentrations en composés organostanniques rencontrés dans les sédiments d'eau douce (lacs et rivières) ( $\mu\text{g}(\text{Sn}/\text{kg})$ )

Lieu	MBT	DBT	TBT	MPht	DPht	TPht	Références
<b>ALLEMAGNE</b>							
Rhin, Allemagne	< LD -60	10-50	< LD-40	-	-	-	Schebek <i>et al.</i> (1991)
<b>CANADA</b>							
rivières et lacs Ontario	< LD-404.7	< LD-178.3	< LD-216	-	-	-	Moore <i>et al.</i> (1992)
<b>FRANCE</b>							
Rhin (Iffezheim)	15.2	13.5	8	-	-	< LQ	Carlier-Pinasseau (1996a)
<b>JAPON</b>							
Rivières Osaka	< LD	180	420	-	-	-	Hattori <i>et al.</i> (1984)
<b>PAYS-BAS</b>							
lacs	7-100	6-96	6-520	2-39	2-31	2-24	Stab (1996)
<b>ROYAUME-UNI</b>							
Rivière Hamble	< LQ	396-2000	184-2293	-	-	-	Moore <i>et al.</i> (1992)
<b>SUISSE ET FRANCE</b>							
Lac Léman	186	295	627	319	142	158	Carlier-Pinasseau (1996a)
	< LD	4-441	14-1046	-	-	-	Becker <i>et al.</i> (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 en Europe et sont plus élevées au Canada et aux Etats Unis (500 à 6000 ng(Sn)/L). Le TBT peut être détecté à faible concentration 0.4 à 20 ng(Sn)/L comme à des concentrations très importantes (plus de 1000 ng(Sn)/L).

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  $\mu\text{m}$ ) (Maguire *et al.*, 1982) : la concentration la plus élevée en TBT ainsi mesurée est de 36000 ng(Sn)/L 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 résiduelles municipales (Fent, 1996c), étant donné ses multiples utilisations et donc sa présence dans les produits de la vie quotidienne (WHO, 1990).

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). Le vent peut également favoriser le transfert de ces composés dans les cours d'eau proches des champs de cultures. 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). Ces résultats sont notamment confirmés par une étude menée par Bueno pour comprendre le comportement du TBT à très faibles concentrations (10nM à 2µM) lors de sa migration à travers un milieu poreux saturé en eau (Bueno, 1999). Les résultats obtenus conduisent à des constantes de formation de complexes de surfaces entre le TBT et le sable de quartz d'origine naturel. Il semble possible d'évaluer le risque de contamination d'une nappe par une rivière polluée ou le lessivage de matériaux de dragage portuaire en tenant compte de la composition chimique de la phase aqueuse ou de la composition des surfaces des phases solides en présence. Le TBT semble se fixer préférentiellement sur une fraction fine de type colloïdale qui peut être facilement remobilisée lors de perturbations de la force ionique ou du pH du milieu (Bueno *et al.*, 1999). Aux Pays-Bas, l'utilisation de TPhT comme fongicide pour les plantations de pommes 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). D'autres auteurs l'ont évaluée entre 15 et 50 jours

dans des eaux de surface (Moore et al., 1992). 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 y être jusqu'à 1000 fois plus importantes (de l'ordre du mg/kg) que celles mesurées dans la colonne d'eau (de l'ordre du  $\mu\text{g/L}$ ) (Chau, 1997b). Ainsi, des concentrations de 3.5 mg(Sn)/kg 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.

**Les diverses données de la littérature attestent donc de l'omniprésence des organoétains dans les différents compartiments environnementaux, les activités anthropiques constituant une source d'apport continu. Le cycle de l'eau a un rôle prépondérant dans la diffusion de ces composés, en particulier vers les nappes souterraines et les sédiments où ils s'accumulent. Les différents temps de demi-vie montrent que ces composés peuvent être considérés comme persistants dans l'environnement.**

## 4. ECHANTILLONNAGE DES EAUX DE SURFACE

### 4.1. Stratégie d'échantillonnage

Elle a été définie afin de pouvoir répondre aux objectifs de l'étude :

- estimation des teneurs moyennes en composés organostanniques dans les rivières du Bassin-Adour Garonne,
- mise en évidence de tendances temporelles et spatiales.

La stratégie d'échantillonnage adoptée tient donc compte des facteurs suivants : caractéristiques hydrologiques, sources potentielles de contamination et effets saisonniers.

### 4.2. Plan d'échantillonnage

Il est basé sur les informations générales intéressant l'étude y compris les caractéristiques du milieu, les paramètres à déterminer, le type/nombre de points d'échantillonnage, la fréquence d'échantillonnage, la méthodologie.

- Site d'échantillonnage

Onze cours d'eau du bassin ont été retenus. Pour certains cours d'eau des prélèvements en amont et en aval d'une ville ont été effectués. Dix-huit sites représentatifs ont ainsi été retenus par l'Agence de l'Eau Adour-Garonne en fonction des activités environnantes : agricoles, urbaines ou industrielles de différentes natures.

Le tableau 8 page suivante présente ces différents sites : localisation géographique et activités situées immédiatement en amont.

Tableau 8 : Localisation des sites de prélèvement et activités environnantes

BASSIN	Cours d'eau	Département	Localisations	CODES	Station d'épuration	Bois- Pate a papier	Cuir	Agro- Alimentaire	
ADOUR	Adour	Landes	amont	AD1	3			2	
			aval de la ville de Dax	AD2	12	2		1	
	Gave de Pau	Pyrénées Atlantiques	amont	GAP1	6	1		1	
			aval de la ville d'Orthez	GAP2	3				
Midouze	Landes	amont	MI1	4	1				
		aval de la ville de Tartas	MI2	1	1		1		
GARONNE	Garonne	Haute-Garonne	amont	GA1	-	1		1	
			aval de la ville de Toulouse	GA2	9				
	Dadou	Tarn et Garonne	amont	DA1	1		42		
			aval de la ville de Graulhet	DA2	1		1		
	Dropt	Gironde	à Montségur		DR	-			2
						1			
	Trec	Lot-et-Garonne	amont de la ville de Marmande	TRE	-				
Tolzac	Lot-et-Garonne	au pont de Fauillet	TO	1					
COTIERS	Gourgue	Landes	à Sanguinet	GOU	-	1			
TARN-AVEYRON	Thoré	Tarn	amont	TH1	3		16		
			aval de la ville de Mazamet	TH2	1		4		
CHARENTE	Charente	Charente	amont	CHA1	7	2		3	
			aval de la ville d'Angoulême	CHA2	3	1		2	

- Fréquence

Un prélèvement mensuel d'eau a été effectué en chacun des dix-huit points. Neuf campagnes de prélèvement ont été réalisées :

HIVER	PRINTEMPS	ETE	AUTOMNE
① février (3 au 16/02/2001)	③ avril (17 au 20/04/2001)	⑥ juillet (10 au 18/07/2001)	⑨ octobre (15 au 17/10/2001)
② mars (2 au 16/03/201)	④ mai (14 au 22/05/2001)	⑦ août (17 au 22/08/2001)	
	⑤ juin (11 au 14/06/2001)	⑧ septembre (18 au 20/09/2001)	

Des échantillonnages de sédiments ont également été réalisés en juillet et septembre.

- Collecte de l'échantillon

Des procédures incorrectes de collecte d'échantillons peuvent sérieusement affecter la qualité des résultats finaux, en particulier à de basses teneurs. De nombreux auteurs ont identifié les sources potentielles de contamination permettant de déterminer des procédures d'échantillonnage contrôlant d'éventuelles sources d'erreurs (cf. § suivant).

#### 4.3. Protocole de prélèvements, de transport et de stockage des échantillons aqueux

Afin de minimiser les dégradations et les pertes des composés organostanniques et ainsi respecter la spéciation initiale dans le milieu, des précautions doivent être prises entre la prise de l'échantillon et son analyse. Différents paramètres doivent être considérés :

⇒ 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).

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; Mailhot *et al.*, 1999), 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.

Une étude a été réalisée au laboratoire a permis de déterminer les conditions opératoires (acidification et température de conservation) permettant de contrôler la décomposition des composés

organostanniques dans les eaux naturelles (Bancon-Montigny *et al.*, 2001). Au vu de ces résultats et des données bibliographiques, le protocole suivant a été utilisé pour l'étude :

**Les eaux sont prélevées dans des flacons en polyéthylène, puis sont acidifiées sur le site à pH=4 avec de l'acide nitrique. Le transport au laboratoire est effectué en glacière. Dès réception les échantillons sont placés à une température de 4°C dans l'obscurité.**

De cette façon la spéciation des composés organostanniques dans une eau naturelle est préservée de façon satisfaisante (c'est-à-dire avec une décomposition inférieure à 10%) durant vingt à cent jours. Ce temps de conservation est largement suffisant pour permettre le transport et l'analyse d'eaux naturelles.

Au moment du prélèvement, les données suivantes sont relevées sur chaque site :

- la date, l'heure, le lieu de prélèvement,
- la présence : d'hydrocarbures sur l'eau, de mousses (détergents), de bois ou feuilles, boues surnageantes, d'autres corps
- la couleur, la limpidité, l'odeur
- la météorologie

Les paramètres suivants sont également mesurés : la température de l'air et de l'eau, le pH, la conductivité à 25°C ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ ), la concentration d'oxygène dissous (mg/L).

#### **4.4. Protocole de prélèvements, de transport et de stockage des échantillons solides**

Les sédiments sont prélevés dans des flacons en polyéthylène et placés dans une glacière pour le transport jusqu'au laboratoire. Dès réception, ils sont lyophilisés et conservés à -20°C au congélateur avant analyse.

Pour ces échantillons solides, plusieurs analyses ont été effectuées afin de les caractériser. Ainsi, les teneurs en soufre et en carbone organique totale ainsi que la granulométrie ont été déterminés à l'université de Bordeaux 1 au département de géologie et d'océanographie. La détermination de la répartition granulométrique a été effectuée par granulomètre laser MALVERN. Le résultat des analyses donne la distribution des particules, en utilisant l'ensemble des classes granulométriques issues de la conception du détecteur. Plusieurs paramètres sont obtenus dont le diamètre moyen des particules en volume (appelé D[4,3]) et le span qui est la mesure de la largeur de la distribution. Plus cette dernière valeur est faible, plus la distribution est étroite.

## **5. ANALYSE DES COMPOSES ORGANOSTANNIQUES DANS LES EAUX ET SEDIMENTS DU BASSIN-ADOUR GARONNE**

Les tableaux suivants donnent les concentrations en composés organostanniques (mono-, di-, tri-butyl-, phényl- et octylétains) mesurées dans les eaux et les sédiments prélevées dans les rivières du bassin Adour-Garonne.

Les concentrations sont exprimées en ng(Sn)/L pour les échantillons aqueux et en µg(Sn)/kg pour les échantillons solides.

Les paramètres supplémentaires décrits précédemment sont également donnés pour chaque eau.

### ***5.1. Concentrations dans les eaux***

## 5. Résultats d'analyses dans les eaux et sédiments

### 5.1.1. Bassin de l'Adour

Tableau 9 : Concentrations en composés organostanniques dans les eaux de l'Adour (ng(Sn)/L)

	MBT	DBT	TBT	MPhT	DPhT	TPhT	MOcT	DOcT	TOcT	météo	température de l'air (°C)	pH	température de l'eau (°C)	conductivité à 25°C µS/cm	oxygène dissous mg/L	
AD1	①	1.42±0.07	0.24±0.02	0.27±0.04	2.4±0.8	-	0.35±0.03	-	-	-	1	10	7.9	10.2	262	11
	②	4.46±0.05	1.00±0.02	0.23±0.02	0.50±0.05	0.36±0.01	0.24±0.01	-	0.43±0.02	-	1	18	7.6	12	208	8.9
	③	7.6±0.7	-	14±2	20±5	1.7±0.5	2.06±0.03	-	6.54±0.52	-	1	12	8	12.4	281	9.4
	④	157±48	60±8	61±9	74±3	-	-	-	-	-	1	20	8	18.4	276	9.4
	⑤	17.3±0.7	-	-	-	-	-	-	-	-	1	27	7.6	19.7	277	8
	⑥	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1	23	7.6	20.1	31	7
	⑦	25.9±2.3	-	-	-	0.4±0.1	-	1.0±0.1	-	-	1	23	7.5	22.5	310	6.5
	⑧	11.0±1.7	10.8±1.9	8.2±1.4	6.0±1.1	-	-	4.4±0.8	2.4±0.4	-	1	25	7.3	15.4	269	7.8
	⑨	4.6±1.0	0.77±0.30	-	2.5±0.5	-	-	-	-	-	2	23	7.5	17.5	284	7.4
AD2	①	3.8±0.6	1.2±0.2	0.54±0.02	2.6±0.1	0.30±0.03	0.83±0.06	1.2±0.4	0.35±0.12	-	1	8	7.8	10.1	265	10.8
	②	0.67±0.04	0.33±0.01	0.20±0.01	0.86±0.07	0.20±0.01	0.40±0.01	0.25±0.02	-	0.45±0.01	1	19	7.6	13	208	7.9
	③	8.4±1.9	0.20±0.09	3.15±0.36	-	-	-	-	1.42±0.07	-	1	14	8	12.7	285	9.2
	④	90.1±1.7	52.3±2.1	10.5±0.3	522±20	3.2±0.2	14.8±1.6	8.2±0.8	-	-	1	23	8	18.5	281	8.3
	⑤	13.7±0.6	1.3±0.1	1.34±0.07	7.5±1.9	0.82±0.03	0.54±0.09	5.48±0.05	1.9±0.5	3.7±0.3	1	25	7.6	19.3	277	7.9
	⑥	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1	21	7.6	21.5	307	6.7
	⑦	24.9±0.8	-	-	4.3±0.1	-	-	1.9±0.2	-	-	1	23	7.2	22.6	320	5.6
	⑧	15.9±0.9	0.88±0.06	5.02±0.07	28.9±1.4	-	-	0.59±0.06	1.66±0.03	9.46±0.08	1	25	7.3	16	283	7.9
	⑨	5.9±0.9	8.6±0.1	-	6.36±0.04	-	0.32±0.03	1.6±0.2	0.55±0.14	0.76±0.05	2	22	7.4	17.5	318	7

- : concentrations inférieures à la limite de détection de la technique analytique; météorologie : soleil : 1, couvert : 2, humide : 3, pluie : 4, orage : 5, neige : 6

## 5. Résultats d'analyses dans les eaux et sédiments

**Tableau 10 : Concentrations en composés organostanniques dans les eaux du Gave de Pau (ng(Sn)/L)**

	MBT	DBT	TBT	MPhT	DPhT	TPhT	MOcT	DOcT	TOcT	météo	température de l'air (°C)	pH	température de l'eau (°C)	conductivité à 25°C µS/cm	oxygène dissous mg/L	
GAP1	①	-	-	-	-	-	-	-	-		7	8.2	8.5	238	11.5	
	②	6.08±0.03	-	-	-	-	-	-	2.6±0.9	2	12	8	10.5	260	10.9	
	③	3.3±0.2	0.97±0.06	0.50±0.01	5.75±0.20	0.81±0.02	-	1.5±0.1	1.01±0.04	1.08±0.01	1	14	8.4	9.5	243	11.2
	④	161±10	32.7±0.2	50±5	590±23	13.7±1.2	2.1±0.3	8.04±0.09	9.7±1.5	13.1±1.8	1	19	8.2	13.8	209	11
	⑤	23±1	1.12±0.04	-	-	0.40±0.07	0.55±0.01	-	1.9±0.1	3.6±0.6	2	20	8	15.8	174	10
	⑥	2.2±0.3	-	-	3.7±0.4	-	-	-	-	-	2	18	8	16.2	21	9.6
	⑦	15±4	0.23±0.01	2.2±0.1	4.2±1.0	0.50±0.01	-	1.0±0.2	-	-	1	26	8.3	22	268	9
	⑧	1.8±0.5	-	29±7	-	-	-	-	8.6±1.2	-	1	19	7.9	16.8	244	9.7
	⑨	3.6±0.9	1.22±0.02	3.3±0.2	-	-	-	-	-	-	1	24	7.7	17.5	244	9.3
GAP2	①	4.21±0.03	4.9±0.5	0.67±0.01	4.56±0.08	-	1.1±0.01	3.27±0.05	1.72±0.05	3.05±0.03	2	7	8.3	8.8	243	11.2
	②	2.0±0.1	2.3±0.8	0.33±0.04	3.9±0.9	0.6±0.03	0.45±0.09	0.32±0.02	-	0.61±0.02	1	12	8.1	11.3	265	10.8
	③	5.2±0.8	-	3.1±0.2	-	-	-	0.62±0.02	3.11±0.01	0.52±0.06	1	14	8.4	9.8	251	10.8
	④	87±7	25±4	21±1	722±12	12±1	-	4.3±0.4	8.2±0.9	-	2	23	8.4	14.5	214	10
	⑤	8.5±0.2	0.47±0.05	1.4±0.2	4.4±0.9	2.0±0.2	0.47±0.02	5.9±0.2	1.20±0.07	2.2±0.7	2	20	7.9	17.2	189	9.4
	⑥	2.45±0.08	2.07±0.05	-	3.9±0.4	-	0.65±0.09	-	-	-	2	24	8.4	17.9	218	9.4
	⑦	18±7	1.6±0.3	5.2±0.8	6.4±0.1	-	-	1.2±0.4	-	-	1	25	7.6	22.5	273	7.3
	⑧	3.7±0.6	-	-	-	12.9±0.6	-	-	-	-	1	20	7.9	17.3	254	8.9
	⑨	5.14±0.03	-	1.44±0.01	-	-	-	0.35±0.02	0.68±0.04	1.83±0.06	2	22	7.7	18	257	8.2

- : concentrations inférieures à la limite de détection de la technique analytique;

météorologie: soleil : 1, couvert : 2, humide : 3, pluie : 4, orage : 5, neige : 6

## 5. Résultats d'analyses dans les eaux et sédiments

**Tableau 11 : Concentrations en composés organostanniques dans les eaux de la Midouze (ng(Sn)/L)**

	MBT	DBT	TBT	MPhT	DPhT	TPhT	MOcT	DOcT	TOcT	météo	température de l'air (°C)	pH	température de l'eau (°C)	conductivité à 25°C µS/cm	oxygène dissous mg/L	
MI1	①	-	-	-	-	-	-	-	-	1	12	7.9	10	221	11.1	
	②	1.90±0.04	3.57±0.02	3.1±0.05	8.9±0.4	2.7±0.8	2.8±0.8	1.6±0.4	9.1±0.4	3.2±0.3	1	17	7.9	11.7	170	9.1
	③	8.8±0.2	-	-	-	-	-	-	-	-	1	12	8.2	11.4	239	9.8
	④	3.1±0.2	0.82±0.08	2.7±0.8	3.9±0.4	-	-	-	-	-	1	12	8.2	11.4	230	8
	⑤	6.1±0.7	0.86±0.09	0.98±0.09	2.89±0.06	0.4±0.2	2.4±0.2	1.4±0.6	0.8±0.2	1.4±0.2	1	26	7.8	16.8	211	8.9
	⑥	2.9±0.1	-	1.08±0.02	7.7±0.5	-	-	-	-	-	2	22	7.5	18.3	329	7.5
	⑦	18±4	1.2±0.2	2.2±0.5	4.5±0.1	-	-	1.7±0.1	-	-	1	21	7.8	18.7	267	8.1
	⑧	35±1	-	8.0±1.5	-	-	-	-	-	-	1	20	7.6	13	206	9.4
	⑨	4.4±0.1	-	-	-	-	-	-	1.5±0.1	0.43±0.01	2	22	7.6	15.5	220	8.4
MI2	①	-	-	-	-	-	-	-	-	1	12	7.7	10	240	10.5	
	②	2.25±0.04	-	3.1±0.1	3.06±0.06	-	-	0.6±0.4	0.7±0.4	0.5±0.4	1	17	6.5	12.2	295	6.2
	③	2.1±0.2	3.6±0.2	2.6±0.2	7.00±0.06	2.35±0.09	3.6±0.09	-	-	-	1	12	7.7	12.5	266	9.5
	④	1.19±0.01	1.16±0.07	0.90±0.04	19.6±0.5	-	-	-	-	-	1	19	7.8	16	260	9.7
	⑤	3.5±0.3	-	2.07±0.27	4.2±0.2	0.43±0.02	1.32±0.07	1.82±0.02	-	-	2	26	7.5	17.1	256	8.4
	⑥	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2	26	7.5	17.1	256	8.4
	⑦	18.0±2.5	1.1±0.1	1.7±0.1	-	-	-	3.9±0.6	0.60±0.01	0.70±0.01	1	21	7.5	19.2	345	7.2
	⑧	12.1±0.01	-	4.66±0.03	8.1±0.2	5.6±0.3	0.24±0.2	2.17±0.03	3.6±0.4	10.6±0.1	1	20	7.5	13.3	285	8.9
	⑨	6.02±0.12	0.82±0.04	-	-	-	-	0.57±0.01	0.45±0.08	-	2	22	7.5	16	308	7.6

- : concentrations inférieures à la limite de détection de la technique analytique;

météorologie : soleil : 1, couvert : 2, humide : 3, pluie : 4, orage : 5, neige : 6

## 5. Résultats d'analyses dans les eaux et sédiments

### 5.1.2. Bassin de la Garonne

Tableau 12 : Concentrations en composés organostanniques dans les eaux de la Garonne (ng(Sn)/L)

	MBT	DBT	TBT	MPhT	DPHT	TPHT	MOcT	DOcT	TOcT	météo	température	température	conductivité	oxygène		
											de l'air (°C)	de l'eau (°C)	à 25°C µS/cm	dissous mg/L		
GA1	①	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2	10	8.4	8.8	260	11.3
	②	1.43±0.01	3.7±0.1	2.9±0.1	22.8±0.7	0.4±0.1	-	-	-	-	1	13.2	8.3	9.6	272	11.7
	③	5.48±0.42	-	1.9±0.2	-	1.9±0.1	1.10±0.07	0.62±0.03	-	1.61±0.05	1	8	8.4	11	280	10.7
	④	4.45±0.15	-	-	-	-	-	2.3±0.1	-	-	1	24	8.5	15.5	208	9.8
	⑤	8.8±1.8	1.1±0.2	1.3±0.5	6.4±0.2	0.25±0.03	0.42±0.06	1.05±0.06	0.80±0.05	7.6±0.5	2	14	7.8	15.4	182	10.5
	⑥	2.3±0.4	1.88±0.01	0.82±0.02	-	3.6±0.5	0.35±0.02	0.63±0.02	-	-	1	20	7.9	19.2	253	8.2
	⑦	15.1±0.7	0.8±0.1	2.3±0.2	1.8±0.6	-	-	0.8±0.2	-	-	1	19	7.8	22	296	8.1
	⑧	26±1	2.2±0.4	2.9±0.6	-	0.7±0.1	-	-	-	-	1	19	7.6	16.5	241	8.9
	⑨	4.2±0.4	-	0.5±0.2	-	-	-	0.47±0.04	0.27±0.07	-	2	16.5	7.9	17	241	8
GA2	①	4.21±0.02	4.96±0.01	0.67±0.03	4.6±0.1	0.03±0.01	1.13±0.1	3.27±0.02	1.72±0.01	3.05±0.02	2	10	8.3	9	289	11
	②	7.49±0.03	1.94±0.01	7.2±0.2	0.82±0.05	5.32±0.11	8.19±0.1	3.29±0.03	12.3±0.4	11.5±0.3	1	13	8.4	9.7	280	11.2
	③	3.4±0.9	2.6±0.4	0.8±0.3	9.8±0.8	0.39±0.01	0.35±0.03	2.59±0.11	0.33±0.02	1.37±0.07	1	8	8.5	10.7	283	10.4
	④	44±6	7.3±0.2	27±5	425±1	2.73±0.02	6.9±0.5	4.4±0.4	6.9±0.6	13.4±0.6	1	24	8.3	16	226	9.9
	⑤	18.1±0.8	-	3.0±0.5	-	0.80±0.07	1.7±0.2	1.02±0.03	0.57±0.07	1.2±0.2	2	15	7.6	15.6	187	9.8
	⑥	-	17.3±0.9	-	46±2	-	-	10.6±0.5	-	-	2	22	7.9	19.9	262	8.6
	⑦	18±2	-	1.9±0.3	5±1	-	-	-	-	-	1	20	7.5	21	313	7.3
	⑧	22±7	0.48±0.01	-	76±5	1.67±0.03	0.39±0.05	1.24±0.10	1.63±0.65	5.76±0.03	1	19	7.8	16.4	239	10
	⑨	7±2	-	-	1.1±0.2	-	-	-	-	-	4	17	7.5	17.5	288	7.5

- : concentrations inférieures à la limite de détection de la technique analytique;

météorologie : soleil : 1, couvert : 2, humide : 3, pluie : 4, orage : 5, neige : 6

## 5. Résultats d'analyses dans les eaux et sédiments

**Tableau 13 : Concentrations en composés organostanniques dans les eaux du Dadou (ng(Sn)/L)**

	MBT	DBT	TBT	MPhT	DPhT	TPhT	MOcT	DOcT	TOcT	météo	température de l'air (°C)	pH	température de l'eau (°C)	conductivité à 25°C mS/cm	oxygène dissous mg/L	
DA1	①	-	-	-	-	-	-	-	-	2	8	8.2	7.8	170	11.6	
	②	1.01±0.06	2.09±0.06	0.29±0.07	5.4±0.4	0.27±0.06	-	0.50±0.08	1.01±0.08	0.93±0.08	2	18	8.1	11	174	11.4
	③	4.5±0.9	0.27±0.05	-	2.5±0.5	-	-	0.20±0.01	-	1.15±0.03	4	7	8.1	9.8	179	10.9
	④	40.1±0.9	-	-	94.6±9.19	-	-	-	-	-	1	20	8.3	15.5	344	10.6
	⑤	28.6±7.5	0.5±0.2	2.7±0.1	-	1.5±0.5	-	-	1.7±0.5	1.5±0.8	1	23.8	7.5	16.5	155	9.8
	⑥	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2	23	7.56	19.1	195	8.1
	⑦	9.5±0.2	-	-	0.8±0.1	0.5±0.1	-	-	-	-	1	27	7.7	19.9	150	9.9
	⑧	5.2±0.9	4.26±0.41	17.9±1.7	1.75±0.17	-	-	-	2.7±0.3	-	2	20	7.7	14	147	9.5
	⑨	4.03±0.45	0.22±0.01	-	7.8±1.0	-	-	-	0.48±0.01	-	1	24	7.8	17.7	156	8.8
DA2	①	-	-	-	-	-	-	-	-	2	8	8.2	8.4	278	11.8	
	②	1.0±0.1	2.4±0.5	-	-	0.25±0.03	0.36±0.03	0.85±0.20	0.39±0.03	-	2	17	8.1	11.5	240	11.3
	③	4.1±0.7	0.6±0.1	2.99±0.01	5.6±0.5	0.26±0.03	-	0.73±0.01	0.75±0.09	-	2	7	8.3	10.5	271	10.7
	④	148 ± 8	29 ± 1	31.5±1.13	131 ± 5	11.3±0.5	54.7±0.3	-	-	-	1	20	8.8	15	220	10.6
	⑤	14.6±0.1	1.9±0.3	2.8±0.8	11.9±3.0	1.2±0.1	0.87±0.07	15.0±2.3	2.0±0.5	8 ± 2	1	24	7.6	16.3	266	9.8
	⑥	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2	23	7.4	21	347	5.9
	⑦	14±3	-	1.1±0.1	11.4±0.6	-	-	-	-	-	1	29	7.6	21.4	186	8.6
	⑧	6.3±0.3	2.54±0.02	9.4±0.8	-	0.71±0.22	-	-	-	-	2	20	7.4	15.5	298	8.5
	⑨	3.7±0.1	-	-	1.2±0.1	-	-	0.35±0.05	-	-	1	18	7.5	16	320	8.5

- : concentrations inférieures à la limite de détection de la technique analytique;

météorologie : soleil : 1, couvert : 2, humide : 3, pluie : 4, orage : 5, neige : 6

## 5. Résultats d'analyses dans les eaux et sédiments

**Tableau 14 : Concentrations en composés organostanniques dans les eaux du Dropt et du Trec (ng(Sn)/L)**

	MBT	DBT	TBT	MPhT	DPhT	TPhT	MOcT	DOcT	TOcT	météo	température de l'air (°C)	pH	température de l'eau (°C)	conductivité à 25°C µS/cm	oxygène dissous mg/L	
DRO	①	-	-	-	-	-	-	-	-	1	13	8.5	9.9	657	10.5	
	②	2.8±0.6	4.5±0.7	-	-	-	-	-	0.81±0.07	1	17	8.3	11.5	477	11.4	
	③	5.6±0.7	1.1±0.1	1.4±0.2	-	7.1±0.7	3.6±0.1	1.7±0.3	0.39±0.06	1	10	8.6	13	704	10.4	
	④	10.85±0.08	9.4±0.3	2.65±0.08	70±5	4.4±0.7	-	-	-	1	20	8.6	17	686	10	
	⑤	9.98±0.03	2.8±0.9	7.4±0.3	10±1	0.46±0.07	0.47±0.06	2.8±0.4	1.7±0.8	12.3±2.3	1	23	7.5	22	543	10.7
	⑥	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1	19	7.9	21	605	7.3
	⑦	6.2±0.6	0.6±0.1	-	-	1.3±0.1	-	1.5±0.5	-	-	1	26	8	25.2	581	6.6
	⑧	7.9±0.6	-	11.7±0.4	-	-	-	-	-	-	2	20	7.8	17	441	8.0
	⑨	4.37±0.08	-	-	-	-	-	0.27±0.01	-	-	2	20	7.8	19.5	462	8.2
TREC	①	-	-	-	-	-	-	-	-	1	13	8.5	9.3	733	11.4	
	②	-	-	-	-	-	-	-	-	1	17	8.2	11.3	582	10.8	
	③	4.4±0.3	-	2.18±0.07	4.2±0.2	-	-	-	-	1.74±0.04	1	9	8.6	12.5	761	11.4
	④	3.18±0.10	1.32±0.06	0.66±0.06	5.1±0.40	0.73±0.030	0.36±0.03	0.80±0.05	0.41±0.05	1.17±0.06	1	19	8.5	16.5	756	9.5
	⑤	28.6±2.7	6.17±0.02	0.75±0.08	4.8±0.9	-	0.33±0.01	3.7±0.4	0.42±0.06	-	1	24	7.8	21	672	12.8
	⑥	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1	19	8.1	20	701	11.3
	⑦	10.3±0.3	1.0±0.1	-	-	1.5±0.1	-	0.4±0.1	0.74±0.08	0.43±0.02	1	26	8.6	17.5	729	17.6
	⑧	14.7±4.8	1.51±0.15	1.2±0.1	9.1±0.1	0.99±0.100	0.42±0.04	1.89±0.01	0.20±0.02	6.7±0.6	3	19	8.2	15.1	629	8.9
	⑨	4.3±0.2	-	-	0.79±0.09	-	-	-	-	-	2	22	8	19	674	9.4

-: concentrations inférieures à la limite de détection de la technique analytique; météorologie : soleil : 1, couvert : 2, humide : 3, pluie : 4, orage : 5, neige : 6

## 5. Résultats d'analyses dans les eaux et sédiments

Tableau 15 : Concentrations en composés organostanniques dans les eaux du Tolzac (ng(Sn)/L)

	MBT	DBT	TBT	MPhT	DPhT	TPhT	MOcT	DOcT	TOcT	météo	température de l'air (°C)	pH	température de l'eau (°C)	conductivité à 25°C µS/cm	oxygène dissous mg/L	
TO	①	-	-	-	-	-	-	-	-	1	13	8.66	9.6	713	11	
	②	-	-	-	-	-	-	-	-	1	17	8.1	11.5	471	11.8	
	③	4.6±0.2	0.99±0.26	9.2±2.8	4.2±0.9	0.37±0.09	0.58±0.08	1.62±0.06	0.41±0.08	0.45±0.03	1	9	8.6	12.5	756	10.2
	④	3.04±0.33	1.05±0.06	0.31±0.01	3.06±0.18	0.30±0.02	-	0.46±0.03	-	0.36±0.03	1	19	8.5	16.5	754	9
	⑤	5.6±1.0	0.29±0.01	0.54±0.02	10.9±1.5	-	-	0.8±0.3	0.6±0.3	-	1	24	7.6	20.1	688	9.8
	⑥	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2	18	8.1	21	669	9.2
	⑦	12.1±1.8	-	0.6±0.1	1.4±0.2	-	-	0.7±0.2	0.52±0.04	-	1	26	8	24.5	565	7.7
	⑧	4.81±0.53	-	1.26±0.16	-	-	-	-	-	-	3	20	8	15.7	447	10.4
	⑨	2.56±0.34	0.37±0.02	0.94±0.08	-	-	-	0.23±0.06	0.21±0.02	0.35±0.05	1	22	7.7	19	620	8.5

- : concentrations inférieures à la limite de détection de la technique analytique;

météorologie : soleil : 1, couvert : 2, humide : 3, pluie : 4, orage : 5, neige : 6

5. Résultats d'analyses dans les eaux et sédiments

5.1.3. Bassin côtier

Tableau 16 : Concentrations en composés organostanniques dans les eaux du Gourgue (ng(Sn)/L)

	MBT	DBT	TBT	MPhT	DPhT	TPhT	MOcT	DOcT	TOcT	météo	température de l'air (°C)	pH	température de l'eau (°C)	conductivité à 25°C µS/cm	oxygène dissous mg/L
①	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1	18	7	10	169	10.2
GOU ②	4.2±0.3	2.99±0.05	-	21.9±5.5	2.6±0.9	1.8±0.7	9.9±1.4	13.0±1.9	2.7±0.6	2	14	6.3	12.8	173	9.5
③	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2	8	6.6	11	188	8.9
④	0.66±0.02	7.35±0.08	3.2±0.5	23.3±0.7	9.1±0.7	0.7±0.2	8.5±0.7	0.6±0.02	4.9±0.1	1	23	7.4	16.3	188	8.2
⑤	15.6±2.5	2.9±0.5	3.8±0.3	14.1±0.9	1.6±0.1	0.57±0.11	5.3±0.9	0.73±0.02	1.12±0.08	1	28.5	6.6	16.9	192	7.5
⑥	4.8±0.4	-	-	9.7±0.5	0.7±0.1	1.32±0.07	3.64±0.02	-	8.04±0.05	1	22	7.2	17.5	178	6.2
⑦	17.1±2.5	-	-	-	-	-	-	-	-	1	24	6.4	17.5	167	5.5
⑧	2.51±0.06	-	18.0±0.9	-	-	-	-	-	-	2	20	6.7	15	129	6.9
⑨	4.7±0.69	0.37±0.03	2.7±0.5	-	-	-	1.03±0.05	-	-	2	17	7.2	18	132	6

- : concentrations inférieures à la limite de détection de la technique analytique;

météorologie : soleil : 1, couvert : 2, humide : 3, pluie : 4, orage : 5, neige : 6

## 5. Résultats d'analyses dans les eaux et sédiments

### 5.1.4. Bassin Tarn-Aveyron

Tableau 17 : Concentrations en composés organostanniques dans les eaux du Thoré (ng(Sn)/L)

	MBT	DBT	TBT	MPHT	DPhT	TPhT	MOcT	DOcT	TOcT	météo	température de l'air (°C)	pH	température de l'eau (°C)	conductivité à 25°C µS/cm	oxygène dissous mg/L	
TH1	①	26.3±1.1	0.4±0.1	-	16.0±0.2	-	-	-	-	4	6.7	7.4	8.5	100	11	
	②	-	-	-	-	-	-	-	-	1	20	7.6	11.2	160	10.6	
	③	6.1±1.5	0.40±0.06	0.79±0.02	-	-	1.84±0.07	1.07±0.01	2.7±0.1	2	7	7.2	8.6	99	11	
	④	6.5±1.8	-	-	-	-	-	-	-	1	22	7.1	15	161	9.5	
	⑤	-	-	-	-	-	-	-	-	1	21	6.8	13.8	131	9.4	
	⑥	5.51±0.06	-	-	-	0.71±0.06	-	1.52±0.02	-	1	25	6.9	20.1	369	7.1	
	⑦	10.2±0.3	0.9±0.1	4.8±0.2	0.96±0.1	-	0.9±0.1	0.85±0.05	-	1	24	7.3	20	127	7.9	
	⑧	-	-	-	-	-	-	-	-	2	19	6.8	14.9	8.2	4.1	
	⑨	9.02±0.16	6.90±0.03	0.47±0.11	-	-	0.34±0.03	0.85±0.07	-	0.45±0.08	1	24	7.2	16.8	590	4.5
TH2	①	-	-	-	-	-	-	-	-	4	7	7.2	7.3	62	11.8	
	②	6.1±0.3	9.5±0.4	2.2±0.2	-	0.70±0.14	0.86±0.14	0.6±0.2	11.9±0.5	0.8±0.2	1	18	7.3	11.5	106	10.8
	③	14.0±5.2	0.98±0.46	2.8±0.2	6.6±0.9	0.50±0.16	0.44±0.05	0.71±0.17	1.7±0.2	1.03±0.03	2	7	7	8.6	67	10.8
	④	6.96±0.86	-	-	3.72±0.09	-	-	-	-	-	1	22	7.3	15	100	9.5
	⑤	21.6±1.0	0.97±0.08	-	9.7±0.4	0.73±0.09	1.2±.9	7.0±0.9	6.04±0.05	1.8±0.5	1	21.5	6.5	13.5	95	9
	⑥	4.5±0.7	-	1.7±0.3	10.8±1.8	-	1.05±0.05	1.70±0.05	-	16.2±0.1	2	21	7.2	18	156	7.9
	⑦	11.7±2.0	-	1.0±0.2	4.7±0.9	-	-	-	-	-	1	23	7.3	16	59	9.3
	⑧	2.98±0.09	-	-	-	-	-	-	-	-	7.5	19	7.5	16.7	131	7.9
	⑨	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1	24	6.9	16.5	229	4.5

- : concentrations inférieures à la limite de détection de la technique analytique; météorologie : soleil : 1, couvert : 2, humide : 3, pluie : 4, orage : 5, neige : 6

5. Résultats d'analyses dans les eaux et sédiments

5.1.5. Bassin de la Charente

Tableau 18 : Concentrations en composés organostanniques dans les eaux de la Charente (ng(Sn)/L)

	MBT	DBT	TBT	MPht	DPht	TPht	MOcT	DOcT	TOcT	météo	température	pH	température	conductivité	oxygène	
											de l'air (°C)	de l'eau (°C)	à 25°C mS/cm	dissous mg/L		
CHA1	①	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1	15	8.4	9.4	449	11.6
	②	0.64±0.04	6.2±0.4	0.28±0.02	4.2±0.4	0.25±0.04	0.49±0.06	0.97±0.07	1.11±0.05	-	4	18	8.3	11.3	450	10.8
	③	7.9±0.2	-	2.9±0.2	-	-	-	-	-	-	1	14	8.5	12.7	475	10.3
	④	2.7±0.7	1.09±0.10	4.6±0.5	3.9±0.5	0.7±0.1	0.70±0.04	0.8±0.1	-	0.92±0.22	1	12	8.3	17	470	9.6
	⑤	9.4±0.2	6.2±0.4	2.2±0.1	34.3±0.2	0.43±0.08	0.33±0.05	2.19±0.05	0.77±0.03	2.77±0.06	1	22	8.1	19.2	459	9
	⑥	1.88±0.16	-	-	-	-	-	-	-	-	1	23	8.8	22	545	8.9
	⑦	13.3±1.5	-	0.26±0.03	3.7±0.9	0.4±0.1	5.8±0.7	-	-	-	1	22	7.8	17.5	381	8.7
	⑧	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2	19	8.2	16.4	347	10.5
	⑨	3.4±0.7	0.26±0.02	1.20±0.13	1.9±0.6	-	-	-	-	-	1	22	7.9	18	391	9.1
CHA2	①	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1	15	8.4	10	450	11.6
	②	2.25±0.60	0.33±0.01	0.16±0.05	3.06±0.08	0.67±0.02	-	0.58±0.02	1.2±0.2	0.71±0.02	4	17	8.2	11.5	467	10.6
	③	8.5±0.9	3.05±0.03	2.8±0.9	16.3±2.0	1.40±0.02	0.4±0.1	1.24±0.07	2.1±0.5	1.9±0.5	2	14	8.5	12.8	481	10.3
	④	2.9±0.2	3.5±0.1	2.4±0.2	19.9±0.2	2.12±0.03	2.9±0.4	1.3±0.2	1.21±0.03	13.8±0.6	1	14	8.4	17	482	9.8
	⑤	7.7±0.2	4.6±0.3	2.98±0.07	8.5±0.1	2.1±0.7	1.82±0.03	9.3±0.3	3.9±0.1	4.4±0.5	1	27	8.1	18.5	442	9.1
	⑥	2.2±0.2	-	-	-	18.8±1.0	1.46±0.09	6.78±0.17	-	-	1	23	8.7	20.2	545	8.7
	⑦	10.2±0.6	-	0.4±0.1	3.5±0.8	-	-	0.6±0.1	0.35±0.02	-	2	18	8	18.7	404	8.5
	⑧	21.4±4.5	9.7±0.7	27.4±0.1	18.3±0.7	0.34±0.03	3.85±0.04	-	3.11±0.01	19.5±1.0	2	19	7.9	15.8	400	8.5
	⑨	3.36±0.16	0.22±0.01	-	-	-	-	0.63±0.09	-	-	2	22	7.8	17.4	423	7.8

- : concentrations inférieures à la limite de détection de la technique analytique;

météorologie : soleil : 1, couvert : 2, humide : 3, pluie : 4, orage : 5, neige : 6

5. Résultats d'analyses dans les eaux et sédiments

**5.2. Concentrations dans les sédiments**

Les tableaux ci-dessous présentent les concentrations en composés organostanniques mesurées dans les sédiments :

**Tableau 19 : Concentrations en composés organostanniques dans les sédiments en  $\mu\text{g}(\text{Sn})/\text{kg}$  de matière sèche – bassins Adour et Garonne**

		MBT	DBT	TBT	MPhT	DPhT	TPhT	MOcT	DOcT	TOcT	CO%	S%	diametre moyen $\mu\text{m}$	span	
<b>BASSIN ADOUR</b>	AD1	⑥	16±2	1.53±0.02	2.2±0.2	6.6±0.1	-	-	-	-	-	3.35	0.095	62.21	7.966
		⑧	12.9±0.9	1.33±0.06	2.1±0.9	0.50±0.01	dét	0.34±0.08	0.78±0.02	0.49±0.04	0.44±0.02	2.75	0.075	97.71	5.633
	AD2	⑥	29.5±0.2	1.41±0.07	1.43±0.01	1.6±0.1	-	-	1.59±0.08	4.01±0.05	-	2.05	0.055	119.96	1.086
		⑧	13.3±0.7	0.8±0.1	1.6±0.2	0.39±0.07	dét	0.19±0.01	1.08±0.04	2.1±0.9	0.96±0.05	0.20	0.025	308.47	1.119
	GAP1	⑥	28.7±0.3	2.22±0.01	1.3±0.1	-	-	-	1.45±0.1	-	-	1.30	0.025	125.68	3.588
		⑧	16±2	-	2.1±0.6	-	-	-	-	-	-	1.05	0.002	173.87	2.404
	GAP2	⑥	32.9±0.4	1.7±0.1	1.46±0.02	-	-	0.15±0.02	-	-	-	3.35	0.080	52.36	4.729
		⑧	14.5±0.1	-	-	-	-	-	-	-	-	3.25	0.060	55.73	5.999
	MI1	⑥	29.1±0.1	1.5±0.2	1.9±0.1	-	-	-	-	-	-	3.40	0.070	82.31	3.475
		⑧	23±1	7±1	3.6±0.5	-	-	-	-	-	-	9.15	0.230	63.65	3.763
	MI2	⑥	31.7±0.5	1.15±0.01	-	-	-	-	-	-	-	3.00	0.085	105.78	3.26
		⑧	14.0±0.8	0.56±0.03	1.5±0.1	0.38±0.03	0.14±0.02	0.32±0.02	0.48±0.03	0.38±0.01	0.29±0.03	3.20	0.080	120.02	3.24
<b>Côtier</b>	GOU	⑥	38.4±0.4	-	3.2±0.2	-	-	-	-	-	-	22.90	0.340	111.97	5.57
		⑧	14±5	1.8±0.5	5.7±0.1	1.2±0.7	0.06±0.01	0.04±0.01	0.67±0.08	0.96±0.06	0.64±0.01	22.85	0.350	110.18	3.916
<b>CHARENTE</b>	CHA1	⑥	38±1	1.2±0.2	1.4±0.1	5.1±0.1	-	-	-	-	-	4.40	0.110	58.16	5.339
		⑧	21±2	15±3	2.5±0.3	2.9±0.6	dét	0.52±0.02	-	-	1.4±0.2	6.30	0.090	38.07	4.371
	CHA2	⑥	39±3	8.1±0.3	4.3±0.6	3.4±0.2	2.3±0.2	3.9±0.1	4.07±0.01	3.5±0.3	-	7.35	0.155	66.87	4.766
		⑧	48±6	37±4	-	-	-	-	-	-	-	8.15	0.120	89.09	8.048

5. Résultats d'analyses dans les eaux et sédiments

Tableau 20 : Concentrations en composés organostanniques dans les sédiments en  $\mu\text{g}(\text{Sn})/\text{kg}$  de matière sèche – bassins côtier, Tarn-Aveyron et Charente

		MBT	DBT	TBT	MPhT	DPhT	TPhT	MOcT	DOcT	TOcT	CO%	S%	diametre moyen	span	
BASSIN GARONNE	⑥	29.3±0.4	1.02±0.06	1.4±0.1	-	-	-	1.01±0.03	0.89±0.08	-	1.05	0.035	41.03	3.361	
	GA1	⑧	19±1	3.9±0.3	13.7±0.1	0.18±0.03	-	-	0.28±0.04	-	1.90	0.060	115.87	1.498	
	⑥	40±1	3.3±0.4	2.5±0.4	-	-	-	3.5±0.8	3.9±0.1	-	2.00	0.055	89.55	7.44	
	GA2	⑧	23±1	2.1±0.3	3.6±0.1	0.48±0.01	0.16±0.01	0.14±0.01	0.56±0.04	0.57±0.05	-	6.25	0.120	54.36	4.785
	⑥	24.4±0.5	-	-	4.1±0.1	2.9±0.2	2.9±0.1	-	2.7±0.1	-	3.70	0.065	107.06	5.765	
	DA1	⑧	11.4±0.02	0.34±0.04	2.00±0.02	0.65±0.05	-	-	-	-	-	3.95	0.065	92.11	6.849
	⑥	37.7±0.1	2.0±0.2	2.8±0.2	6.9±1.6	-	-	-	-	-	3.35	0.065	50.73	4.987	
	DA2	⑧	16.9±0.9	3.36±0.05	7.1±0.2	0.52±0.06	0.14±0.02	0.10±0.01	0.61±0.01	0.30±0.04	2.2±0.4	3.50	0.080	86.73	6.61
	⑥	40.5±0.1	-	-	-	-	-	-	-	-	2.25	0.045	89.2	9.578	
	DRO	⑧	8.8±0.7	0.7±0.3	1.32±0.04	0.39±0.01	0.09±0.01	0.36±0.02	0.76±0.03	0.5±0.1	0.85±0.05	2.85	0.015	63.06	8.707
TARN-AVEYRON	⑥	30.9±0.9	0.96±0.01	0.64±0.03	1.8±0.2	-	-	-	-	-	0.75	0.020	181.69	3.383	
	TRE	⑧	13.4±0.5	1.3±0.2	3.3±0.6	0.49±0.01	0.09±0.01	0.14±0.02	0.19±0.03	0.60±0.05	1.36±0.01	2.00	0.090	45.19	5.958
	⑥	33.0±0.3	0.56±0.06	1.78±0.02	2.9±0.3	-	-	-	-	-	1.80	0.040	46.26	4.887	
	TO	⑧	11.0±0.3	0.38±0.03	2.8±0.8	0.41±0.01	0.26±0.03	0.45±0.03	1.47±0.03	0.25±0.01	0.6±0.1	2.15	0.045	45.36	5.795
	⑥	48.3±0.9	2.27±0.06	5.31±0.09	13.1±0.1	7.7±0.7	-	4.8±0.6	-	-	19.25	0.490	146.59	8.82	
TH1	⑧	0.93±0.07	15.1±0.1	7.4±0.6	49.6±0.5	0.23±0.05	0.12±0.02	0.20±0.04	0.13±0.01	0.4±0.1	14.85	0.520	61.557	3.522	
⑥	124.7±0.7	87±4	89±9	-	-	-	-	-	-	12.70	0.295	117.94	5.513		
TH2	⑧	33±4	13.2±0.4	20±1	0.49±0.08	0.04±0.01	0.09±0.01	1.38±0.03	0.86±0.07	0.68±0.01	9.60	0.200	138.02	5.452	

- : concentration inférieure à la limite de détection de la méthode analytique

## 6. EXPLOITATION DES RESULTATS

Afin de mieux évaluer la contamination du milieu dulcicole et de tenter de comprendre l'origine des composés organostanniques, nous avons successivement considéré les concentrations en composés organostanniques et leur répartition en fonction de la nature et du degré de substitution.

### 6.1. Définitions

#### ❖ Ensemble des composés organostanniques

L'ensemble des composés organostanniques représente la somme des composés organostanniques mesurés dans les eaux analysées.

$$\Sigma \text{OSn} = [(\text{MBT} + \text{DBT} + \text{TBT}) + (\text{MPhT} + \text{DPhT} + \text{TPhT}) + (\text{MOcT} + \text{DOcT} + \text{TOcT})]$$

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 ( $R_p\text{Sn}^{(4-p)+}$ ), plusieurs paramètres 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 :

$$\Sigma R = [\text{MRT} + \text{DRT} + \text{TRT} + \text{TeRT}]$$

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

Les utilisations des composés organostanniques étant très variables selon la nature des radicaux de substitution, 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 :

$$\Sigma n = [B_n T + Ph_n T + Oc_n T]$$

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

Cette répartition permettra d'estimer la présence plus ou moins marquée des espèces les plus toxiques. Rappelons ici que les composés trisubstitués sont plus toxiques que les disubstitués eux-mêmes plus toxiques que les monosubstitués.

## 6.2. Ensemble des composés organostanniques

La *Figure 1* présente la concentration moyenne en composés organostanniques présents en chaque point de prélèvement ainsi que la plus forte concentration mesurée.

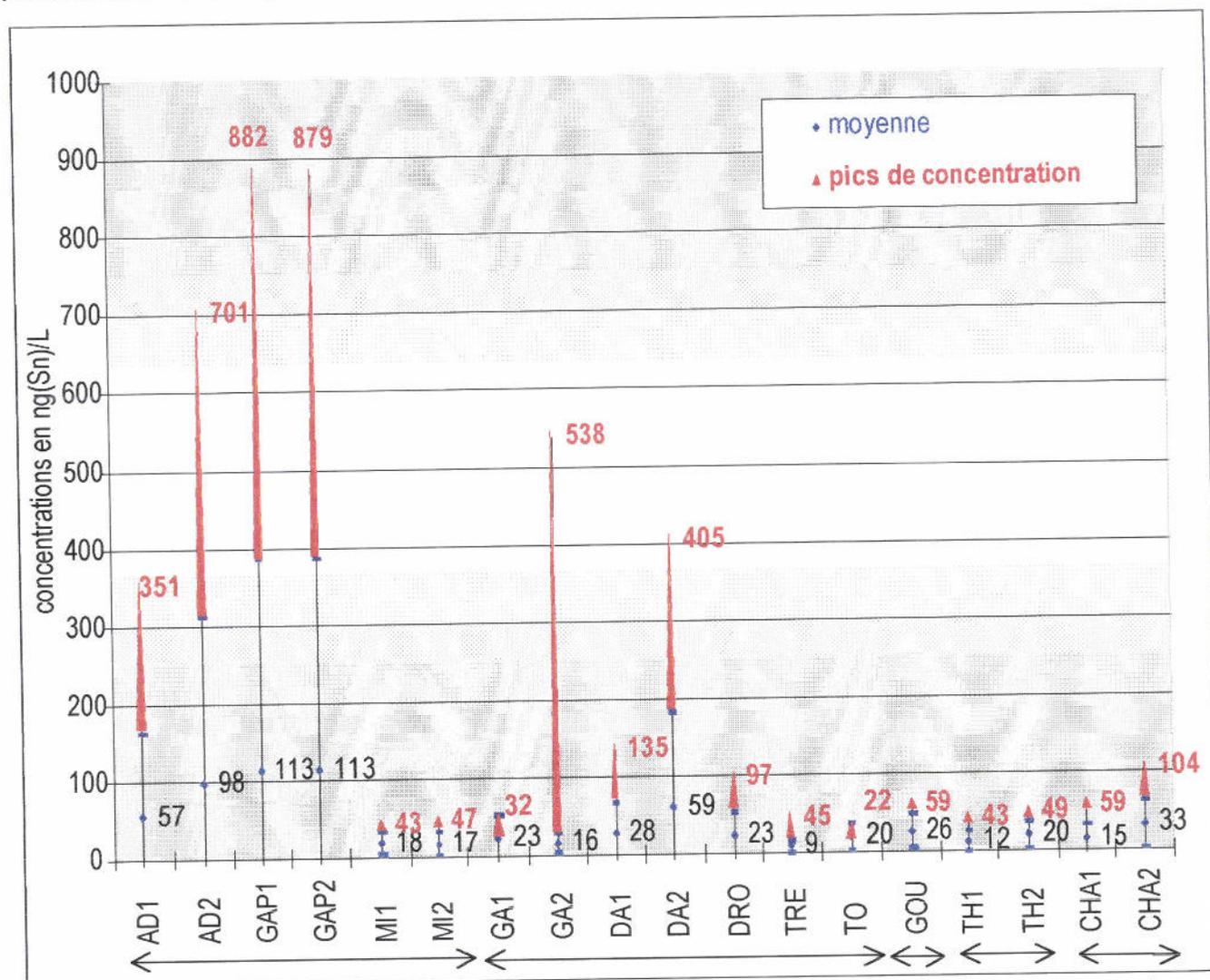


Figure 1 : Concentrations moyennes en composés organostanniques en ng(Sn)/L et pics de concentrations mesurés

Les concentrations moyennes en composés organostanniques obtenues au cours des neuf mois d'étude sont comprises entre 9 et 113 ng(Sn)/L. Les écart-types sont importants ce qui signifie que les concentrations varient beaucoup au cours du temps en un site donné. Les concentrations moyennes les plus élevées sont obtenues dans les eaux du bassin de l'Adour et notamment dans les eaux du Gave de Pau avec des concentrations moyennes supérieures à 100 ng(Sn)/L.

Des pics de concentrations ont également été détectés. Ces pics (symbolisés en rouge sur la *Figure 1*) s'écartent largement des concentrations moyennes généralement rencontrées au cours de cette étude. Pour huit points de prélèvements ces pics restent inférieurs à 100 ng(Sn)/L. Les pics de concentrations les plus hauts ont été obtenus dans les eaux de l'Adour, du Gave de Pau, de la Garonne, du Dadou et du Dropt au mois de mai et sont compris entre 98 et 882 ng(Sn)/L. Ces concentrations sont très largement supérieures à celles déterminées dans des cours d'eau européens (cf. Tableau 6 page 17).

## 6.3. Répartition des différentes espèces organostanniques-

## 6.3.1. Bassin de l'Adour

**ADOUR - AD1 et AD2**

Des composés organostanniques ont été détectés dans huit des neuf prélèvements effectués. Aucun composé n'a été détecté dans les eaux prélevées au mois de juillet. Les concentrations sont très variables au cours du temps. La Figure 2 donne la représentation des différentes classes de composés organostanniques (selon la nature d'une part et le degré de substitution d'autre part) en fonction du mois de prélèvement dans les eaux prélevées en amont (AD1) et en aval (AD2) de Dax, hors pics de concentration.

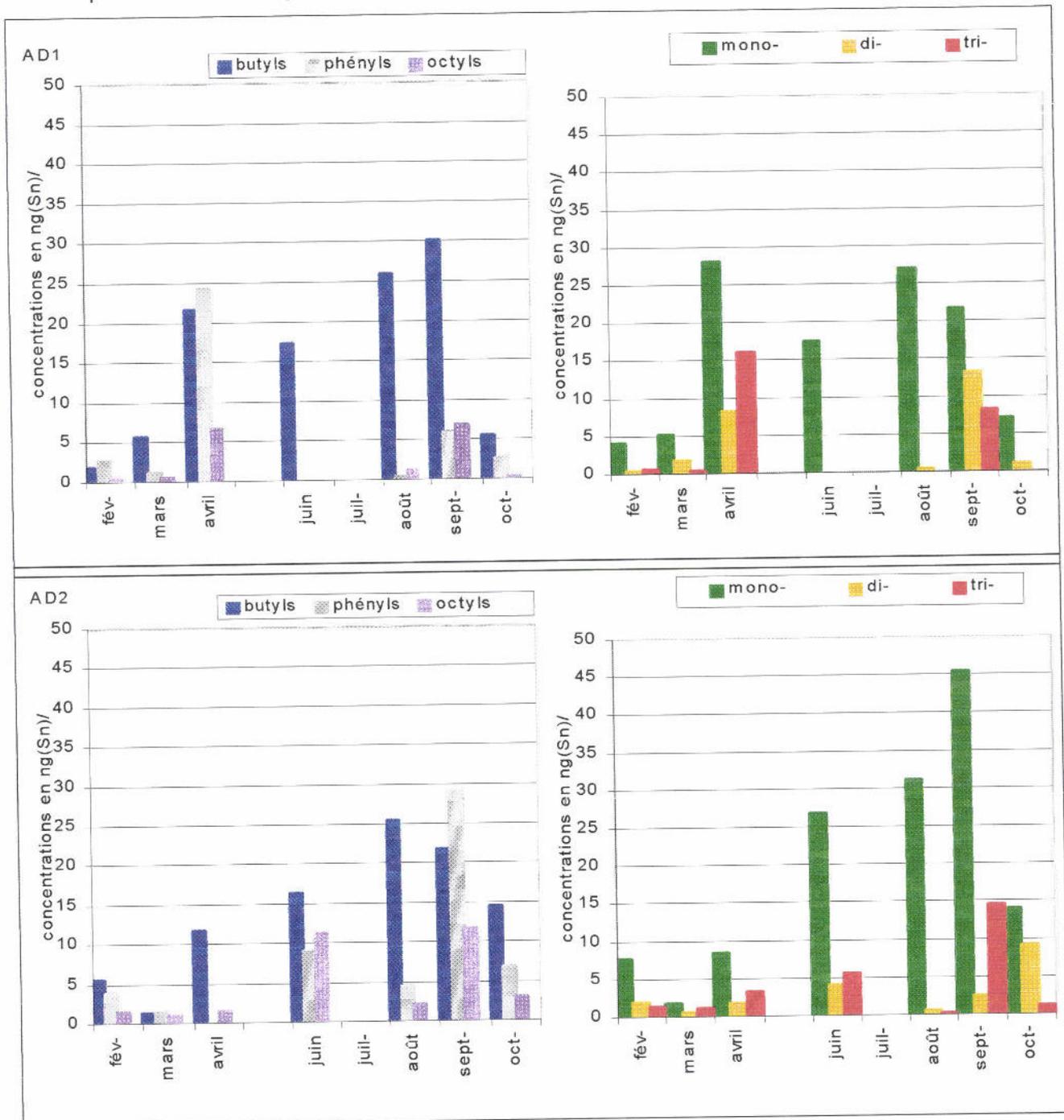


Figure 2 : Concentrations des différentes formes de composés organostanniques selon le mois de prélèvement dans les eaux de l'Adour en amont (AD1) et en aval (AD2) de la ville de Dax, hors pics de pollution

### ↳ AD1

Les composés butylés et phénylés sont présents systématiquement dans les neuf prélèvements réalisés et les composés octylés dans six prélèvements.

Dans six prélèvements, les butylétains sont prépondérants devant les autres composés. En février et en avril, la tendance s'inverse puisque les quantités de phénylétains sont supérieures à celles des butylétains.

### ↳ AD2

Le MBT, DBT, MPhT, et MOcT sont détectés quasi systématiquement dans ces eaux.

Dans 5 prélèvements, les concentrations en butylétains sont supérieures à celles des phényl- et octylétains.

Dans trois prélèvements (mars, mai et septembre) les phénylétains sont prépondérants devant les autres composés.

Pour les deux points AD1 et AD2, les concentrations en composés monosubstitués sont toujours prépondérantes devant les di- et trisubstitués.

Ces résultats montrent qu'il existe un bruit de fond de contamination. Les composés organostanniques sont présents dans les eaux de l'Adour que ce soit en amont ou en aval de la ville de Dax à des concentrations variables et loin d'être négligeables. La prépondérance des composés butylés peut vraisemblablement être liée au relargage de ces composés largement utilisés dans les matières plastiques et qui sont donc rejetés de manière continue dans ce cours d'eau.

De très fortes concentrations sont obtenues au mois de mai en amont et en aval de Dax (ces points ne sont pas présentés sur la Figure 2 pour des raisons d'échelle). Les analyses ont montré la présence de composés butylés et de MPhT à des teneurs supérieures à celles obtenues les mois précédents et suivants. La concentration en MPhT mesurée en aval est extrêmement forte (522 ng(Sn)/L). Ceci pourrait être attribué à l'activité agricole et notamment à l'utilisation d'engrais. Le Tableau 21 donne les concentrations moyennes des différentes classes de composés organostanniques pour lesquelles le pic de concentration du mois de mai n'a pas été pris en compte.

**Tableau 21 : Concentrations moyennes des différentes classes de composés organostanniques dans les eaux de l'Adour**

	AD 1		AD 2	
	Moyenne ng(Sn)/L	Pic de concentration (mai 2001)	Moyenne ng(Sn)/L	Pic de concentration (mai 2001)
Butylétains	0-22	278	0-25	153
Phénylétains	0-6	74	0-29	540
Octylétains	0-6	-	0-12	8
Triorganoétains	0-16	61	0-45	25
Diorganoétains	0-8	60	0-9	55
Monoorganoétains	0-28	231	0-14	620

Les concentrations moyennes des composés butylés sont du même ordre de grandeur dans les eaux de l'Adour en amont et en aval de la ville de Dax. Concernant les autres composés, on constate que la fréquence et les teneurs en octyls et en phénylétains sont généralement plus élevées en aval qu'en amont, ce qui suggère que la ou les sources sont directement liées à l'activité urbaine.

Les pics de concentrations mis à part, les composés trisubstitués, qui sont les composés les plus toxiques sont présents à des concentrations comprises entre 0 et 16 ng(Sn)/L.

Concernant le pic de concentration, il apparaît plus important en aval de Dax qu'en amont, notamment pour les composés phénylés.

#### **Gave de Pau -GAP1 et GAP2**

Aucun composé n'a été détecté dans les eaux prélevées en février à Orthez.

Ce prélèvement mis à part, les butylétains sont systématiquement présents alors que les composés phénylés et octylés sont présents de manière plus ponctuelle.

## 6-Exploitation des résultats

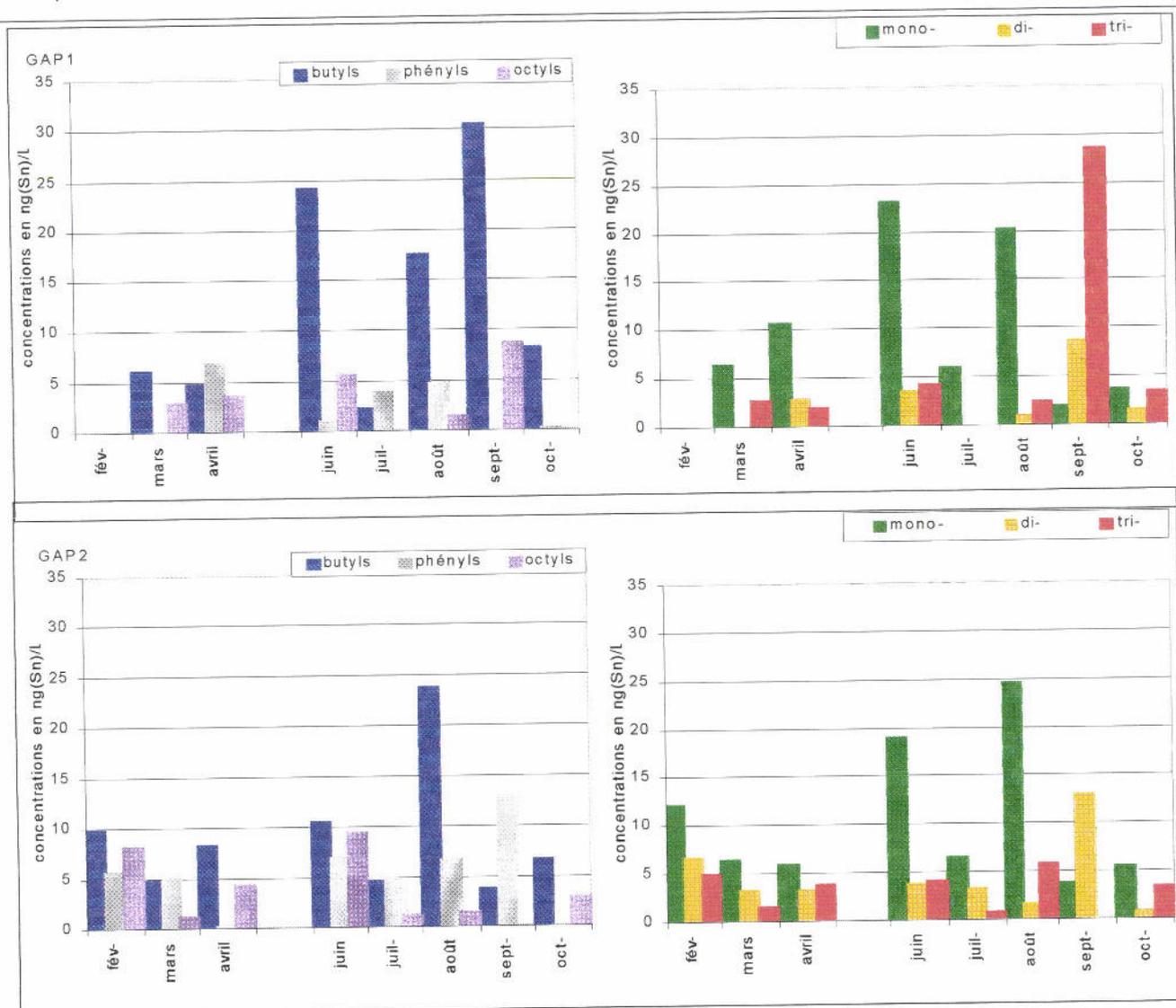


Figure 3 : Concentrations des différentes formes de composés organostanniques selon le mois de prélèvement dans les eaux du Gave de Pau en amont (GAP1) et en aval d'Orthez (GAP2), hors pics de pollution

Les composés majoritairement présents sont les butylétains (Figure 3). Toutefois en avril, mai et juillet pour l'amont et en mars, mai et septembre pour l'aval d'Orthez les phénylétains deviennent prépondérants. Mis à part en septembre, les monosubstitués sont toujours largement prépondérants devant les di et trisubstitués. Durant ce même mois une pollution plus importante en di et trisubstitués (TBT= 29 ng(Sn)/L) en amont et en disubstitués en aval est observée.

Dans l'ensemble, les concentrations obtenues sont du même ordre de grandeur dans les eaux du Gave de Pau en amont et en aval d'Orthez. On observe toutefois que les composés octylés et phénylés sont plus souvent détectés dans les eaux prélevées en aval de la ville.

Comme pour l'Adour, un fort pic de concentration est également obtenu au mois de mai en amont et en aval de la ville d'Orthez (Tableau 22). Ce pic est attribuable à une concentration importante en composés butylés et en MPhT. La concentration en MPhT est cependant plus élevée en aval (722 ng(Sn)/L) qu'en amont (590 ng(Sn)/L). Elle est vraisemblablement liée à l'activité agricole.

Tableau 22 : Concentrations moyennes des différentes classes de composés organostanniques dans les eaux du gave

	GAP 1		GAP 2	
	Moyenne ng(Sn)/L	Pic de concentration (mai 2001)	Moyenne ng(Sn)/L	Pic de concentration (mai 2001)
Butylétains	0-30	244	0-24	133
Phénylétains	0-7	607	0-13	734
Octylétains	0-9	31	0-9	13
Triorganoétains	0-29	67	0-6	21
Diorganoétains	0-9	56	0-13	46
Monoorganoétains	0-23	760	0-25	813

### Midouze

Aucun composé organostannique n'a été détecté dans les eaux prélevées au mois de février (amont et aval), et de juillet en aval de Tartas.

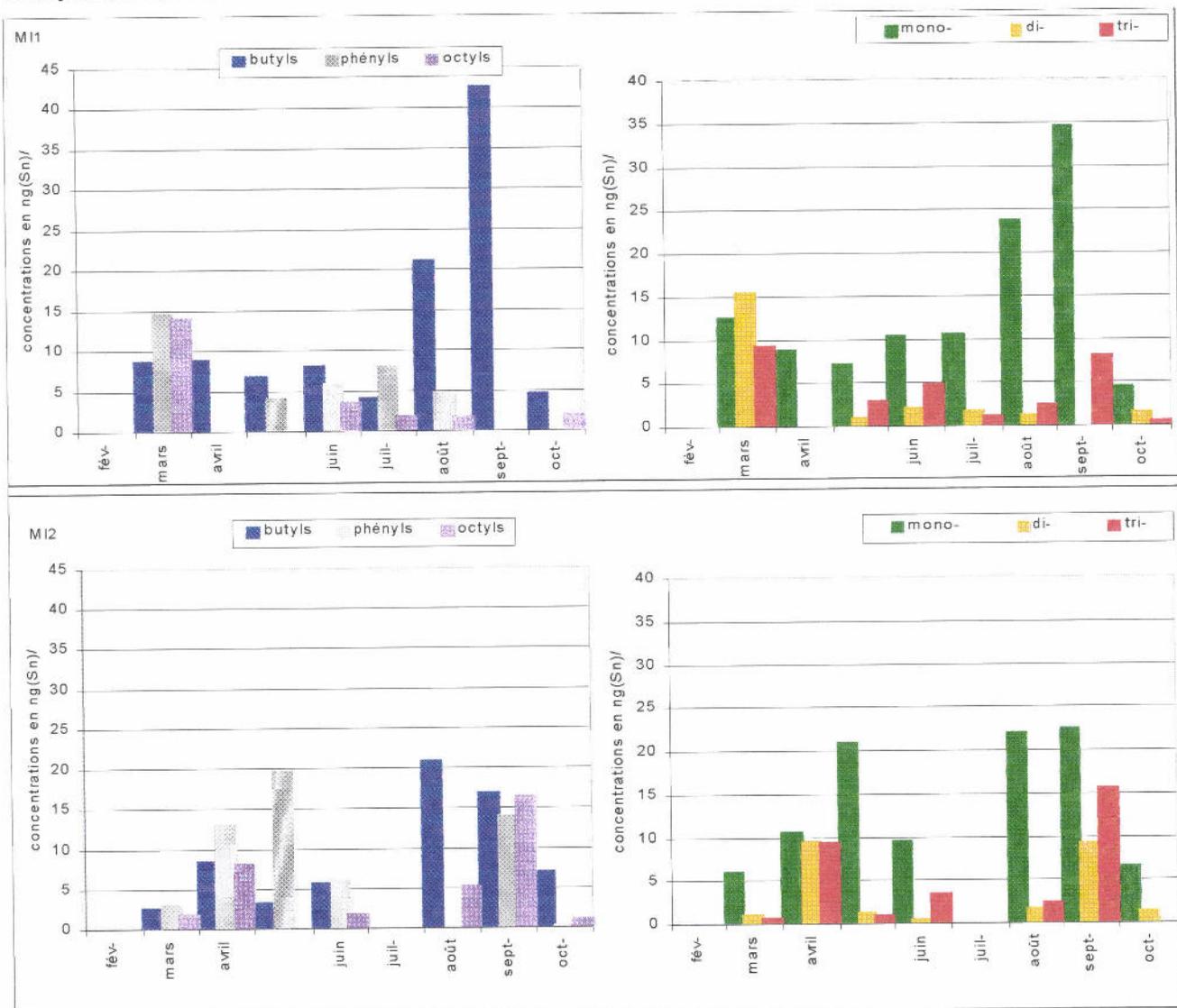


Figure 4 : Concentrations des différents formes de composés organostanniques selon le mois de prélèvement dans les eaux de la Midouze en amont (MI1) et en aval (MI2) de la ville de Tartas

Les composés butylés sont comme dans le cas de l'Adour et du Gave de Pau majoritairement présents dans les eaux de la Midouze (Figure 4). En mars et juillet en amont et de mars à juin en aval, les phénylétains deviennent prépondérants.

Les monosubstitués sont toujours prépondérants devant les di- et trisubstitués.

Aucun pic de concentration aussi important que dans les eaux de l'Adour et du Gave de Pau n'est observé au mois de mai. En amont, la concentration la plus élevée en MPhT est mesurée au mois de mai. Cependant elle est de 20 ng(Sn)/L contre plusieurs centaines de ng(Sn)/L dans les eaux de l'Adour et du Gave.

Le Tableau 23 donne les concentrations moyennes des différentes classes de composés organostanniques

**Tableau 23 : Concentrations moyennes des différentes classes de composés organostanniques dans les eaux de la Midouze**

	MI 1 Moyenne ng(Sn)/L	MI 2 Moyenne ng(Sn)/L
Butylétains	0-43	0-21
Phénylétains	0-15	0-20
Octylétains	0-14	0-16
Triorganoétains	0-9	0-16
Diorganoétains	0-16	0-9
Monoorganoétains	0-35	0-23

Comme pour les autres eaux du bassin de l'Adour, aucune différence significative des niveaux de concentrations n'est observée entre l'amont et l'aval de la ville.

Ces résultats montrent qu'il existe un bruit de fond de contamination. Les composés organostanniques sont présents dans les eaux de l'Adour, du Gave de Pau et de la Midouze que ce soit en amont ou en aval des villes à des concentrations variables et loin d'être négligeables. La prépondérance des composés butylés peut vraisemblablement être liée au relargage de ces composés largement utilisés dans les matières plastiques et qui sont donc rejetés de manière continue dans ce cours d'eau.

De très fortes concentrations sont obtenues au mois de mai dans les eaux de l'Adour et du Gave de Pau correspondent à la présence de butylétains et surtout de MPhT. Ce phénomène n'a pas été observé dans les eaux de la Midouze soit parce que les produits phytosanitaires contenant des composés organostanniques ne sont pas utilisés par les agriculteurs de cette région, soit parce que ces produits ont été épandus après le prélèvement effectué.

## 6.3.2. Bassin de la Garonne

**Garonne**

Aucun composé organostannique n'a été détecté dans les eaux prélevées au mois d'août et octobre ainsi qu'en février en amont de Toulouse.

Les composés butylés sont généralement prépondérants devant les phényl- et octylétains. Cependant en mars en amont et en mai et juillet en aval, les phénylétains deviennent majoritaires (Figure 5). Les monosubstitués sont toujours largement présents devant les di- et trisubstitués. Au mois de septembre une contamination plus importante en MBT (26 ng(Sn)/L) en amont et en MBT (22 ng(Sn)/L) et MPHT (76 ng(Sn)/L) en aval est observée.

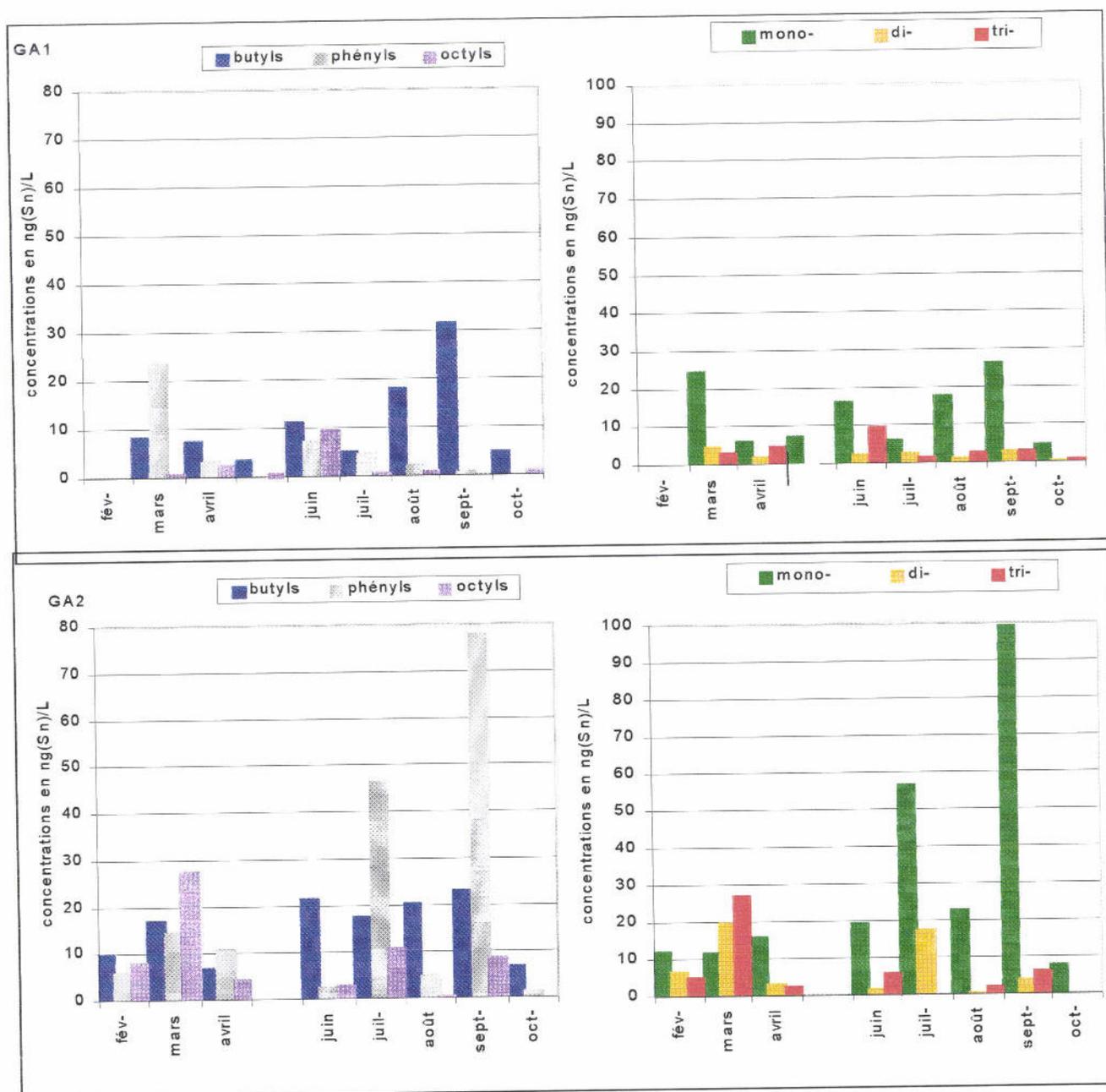


Figure 5 : Concentrations des différentes formes de composés organostanniques selon le mois de prélèvement dans les eaux de la Garonne en amont (GA1) et en aval (GA2) de la ville de Toulouse, hors pics de pollution

## 6-Exploitation des résultats

Dans l'ensemble, les concentrations obtenues sont plus élevées dans les eaux prélevées en aval que dans celles prélevées en amont de la ville de Toulouse (Tableau 24).

**Tableau 24 : Concentrations moyennes des différentes classes de composés organostanniques dans les eaux de la Garonne**

	GA 1	GA 2	
	Moyenne ng(Sn)/L	Moyenne ng(Sn)/L	Concentration max mesurée
Butylétains	0-31	0-23	<b>79</b>
Phénylétains	0-23	0-46	<b>434</b>
Octylétains	0-10	0-27	<b>25</b>
Triorganoétains	0-9	0-27	<b>47</b>
Diorganoétains	0-3	0-20	<b>17</b>
Monoorganoétains	0-26	0-99	<b>473</b>

Comme pour les eaux du Bassin de l'Adour, un pic de concentration est obtenu au mois de mai mais uniquement en aval de la ville de Toulouse. Ce pic est attribuable à une concentration importante en composés butylés et en MPhT. Tous les composés organostanniques sont présents à des concentrations supérieures à celles rencontrées dans les autres prélèvements effectués. Toutefois, c'est le MPhT qui est le composé le plus concentré (400 ng(Sn)/L). Ce composé provenant essentiellement de la dégradation du TPhT, composé le plus toxique pour les organismes aquatiques, cette forte concentration est préoccupante dans la mesure où :

- l'origine de ce composé n'est pas connue,
- la source d'émission est probablement beaucoup plus concentrée.

### **Dadou**

Aucun composé organostannique n'a été détecté dans les eaux prélevées au mois de février et juillet pour les deux points de prélèvement en amont et en aval de Graulhet.

Les quantités de butylétains sont généralement supérieures à celles des autres composés, mais on retrouve encore une prépondérance des phénylétains en période printanière (Figure 6).

## 6-Exploitation des résultats

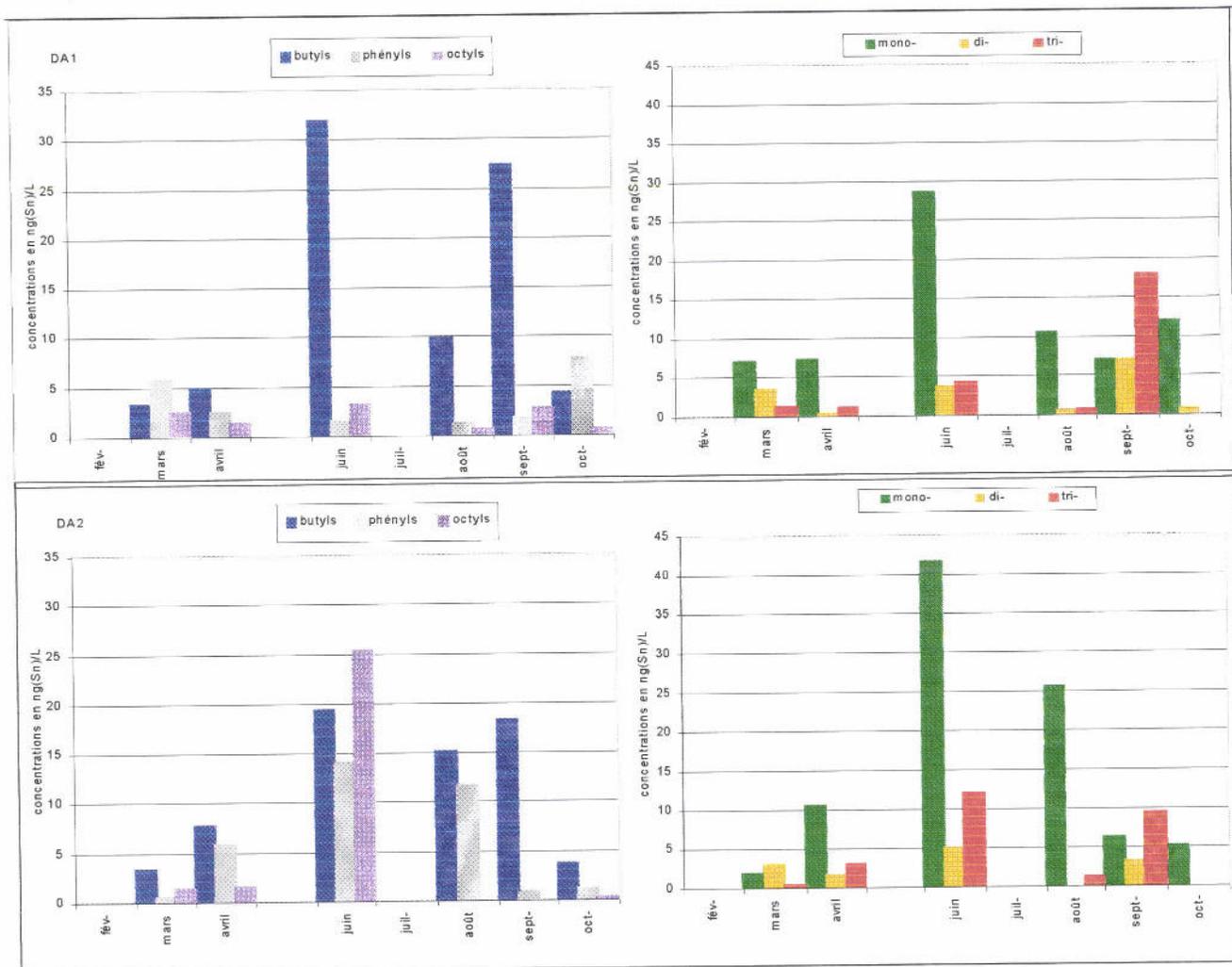


Figure 6 : Concentrations des différentes formes de composés organostanniques selon le mois de prélèvement dans les eaux du Dadou en amont (DA1) et en aval (DA2) de la ville de Graulhet, hors pics de pollution

Dans l'ensemble des eaux analysées les monoorganoétains sont présents en plus large proportion que les di- et triorganoétains. Seules les eaux du mois de septembre présentent des quantités de composés trisubstitués plus importantes que celles des mono- et les disubstitués.

Au mois de mai, un pic de concentration a été observé (Tableau 25). Il est beaucoup plus intense dans les eaux prélevées en aval de la ville de Graulhet. On y retrouve alors des quantités très élevées d'organoétains mono- (279 ng(Sn)/L) et trisubstitués (86 ng(Sn)/L). Cette répartition pourrait laisser suggérer une source d'apport occasionnelle mais importante en TBT et TPhT qui se seraient dégradés partiellement en composés monosubstitués.

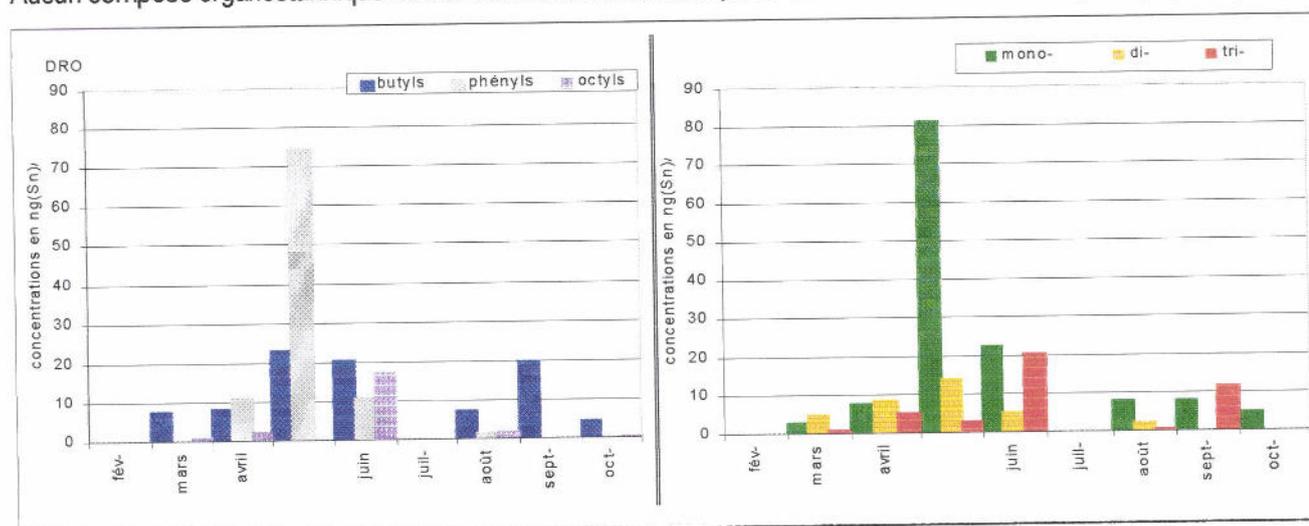
## 6-Exploitation des résultats

**Tableau 25 : Concentrations moyennes des différentes classes de composés organostanniques dans les eaux du Dadou**

	DA 1		DA 2	
	Moyenne ng(Sn)/L	Pic de concentration (mai 2001)	Moyenne ng(Sn)/L	Pic de concentration (mai 2001)
Butylétains	0-32	<b>40</b>	0-19	<b>208</b>
Phénylétains	0-8	<b>95</b>	0-14	<b>197</b>
Octylétains	0-3	-	0-25	-
Triorganoétains	0-18	-	0-12	<b>86</b>
Diorganoétains	0-7	-	0-5	<b>40</b>
Monoorganoétains	0-29	<b>135</b>	0-42	<b>278</b>

### Dropt

Aucun composé organostannique n'a été détecté dans les eaux prélevées aux mois de février et juillet (Figure 7).



**Figure 7 : Concentrations des différentes formes de composés organostanniques selon le mois de prélèvement dans les eaux du Dropt à Montségur**

Comme pour la plupart des rivières, les butylétains sont majoritairement présents, sauf en avril et surtout en mai où les composés phénylés deviennent prépondérants, avec une concentration en MPHT ponctuellement forte, de 70 ng(Sn)/L (Tableau 26).

**Tableau 26 : Concentrations moyennes des différentes classes de composés organostanniques dans les eaux du Dropt**

	DRO	
	Moyenne	Pic de concentration (mai 2001)
Butylétains	0-23	-
Phénylétains	0-11	<b>74</b>
Octylétains	0-17	-
Triorganoétains	0-20	-
Diorganoétains	0-14	-
Monoorganoétains	0-22	<b>81</b>

**Trec**

Les composés organostanniques ont été détectés dans six des neuf prélèvements effectués.

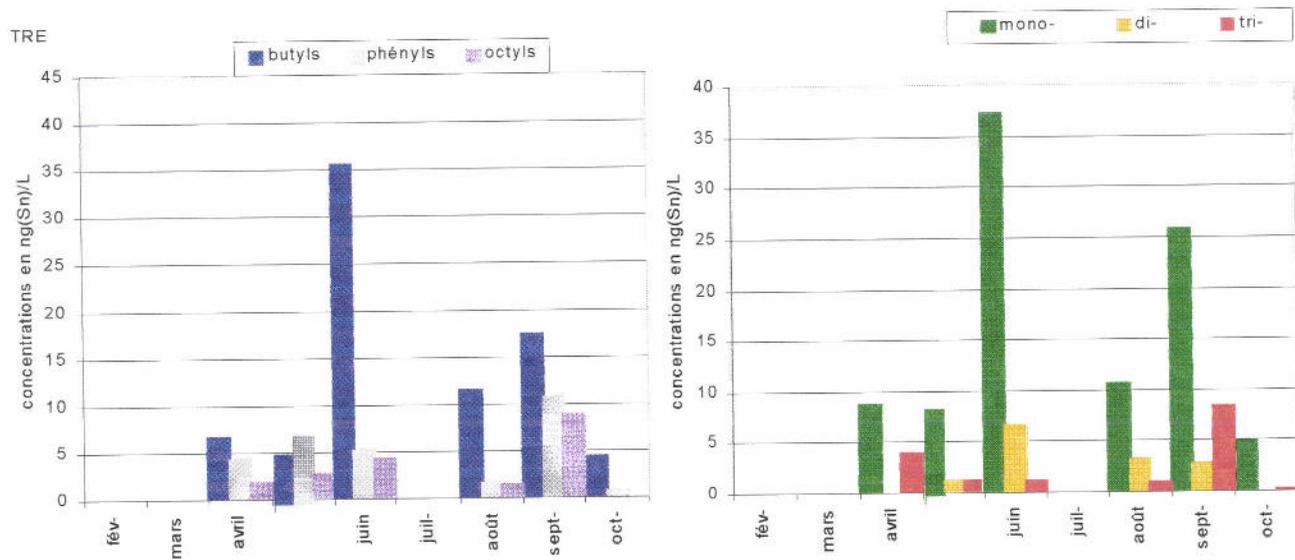


Figure 8 : Concentrations des différentes formes de composés organostanniques selon le mois de prélèvement dans les eaux du Trec en amont de Marmande

Les concentrations totales mesurées sont généralement inférieures à 10 ng(Sn)/L . Des concentrations plus fortes ont été obtenues aux mois de juin et septembre atteignant 45 et 36 ng(Sn)/L respectivement, sur l'ensemble des organoétains. En comparaison avec les autres cours d'eau étudiés, le Trec apparaît donc moins contaminé (Tableau 27).

Tableau 27 : Concentrations moyennes des différentes classes de composés organostanniques dans les eaux du Trec

TREC	
	Moyenne ng(Sn)/L
Butylétains	0-36
Phénylétains	0-11
Octylétains	0-9
Triorganoétains	0-8
Diorganoétains	0-7
Monoorganoétains	0-37

**Tolzac**

Comme dans les eaux du Trec les composés organostanniques n'ont pas été détectés dans trois des neuf prélèvements effectués (Figure 9).

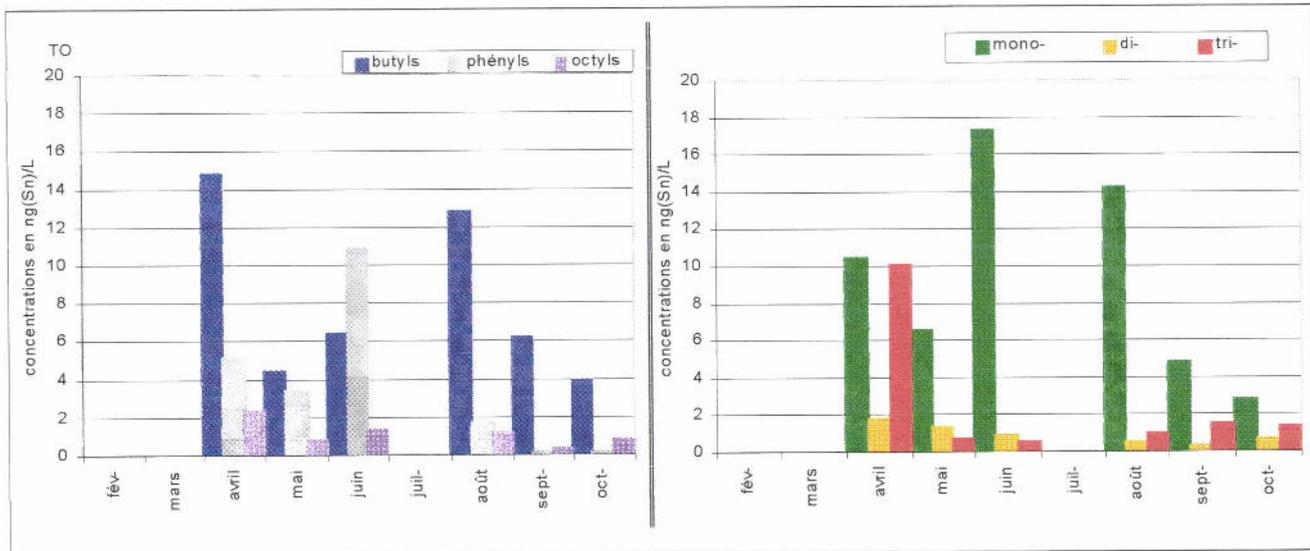


Figure 9 : Concentrations des différentes formes de composés organostanniques selon le mois de prélèvement dans les eaux du Tolzac

Aucun pic de concentration n'est observé dans ces eaux (Tableau 28) qui apparaissent relativement peu contaminées, à des teneurs totales généralement inférieures à 10 ng(Sn)/L. Seul en avril, juin et août ce seuil est légèrement dépassé.

Tableau 28 : Concentrations moyennes des différentes classes de composés organostanniques dans les eaux du Tolzac

	TO Moyenne ng(Sn)/L
Butylétains	0-15
Phénylétains	0-11
Octylétains	0-2
Triorganoétains	0-10
Diorganoétains	0-2
Monoorganoétains	0-17

## 6.3.3. Bassin côtier

## Gourgue

Des composés organostanniques ont été détecté dans sept des neuf prélèvements effectués. Les phénylétains sont plus souvent prépondérants au printemps, et leur concentration moyenne est comparativement un peu plus forte que les valeurs trouvées dans les rivières des bassins de l'Adour et de la Garonne (Figure 10). Une tendance similaire est dégagée pour la concentration moyenne en octylétains.

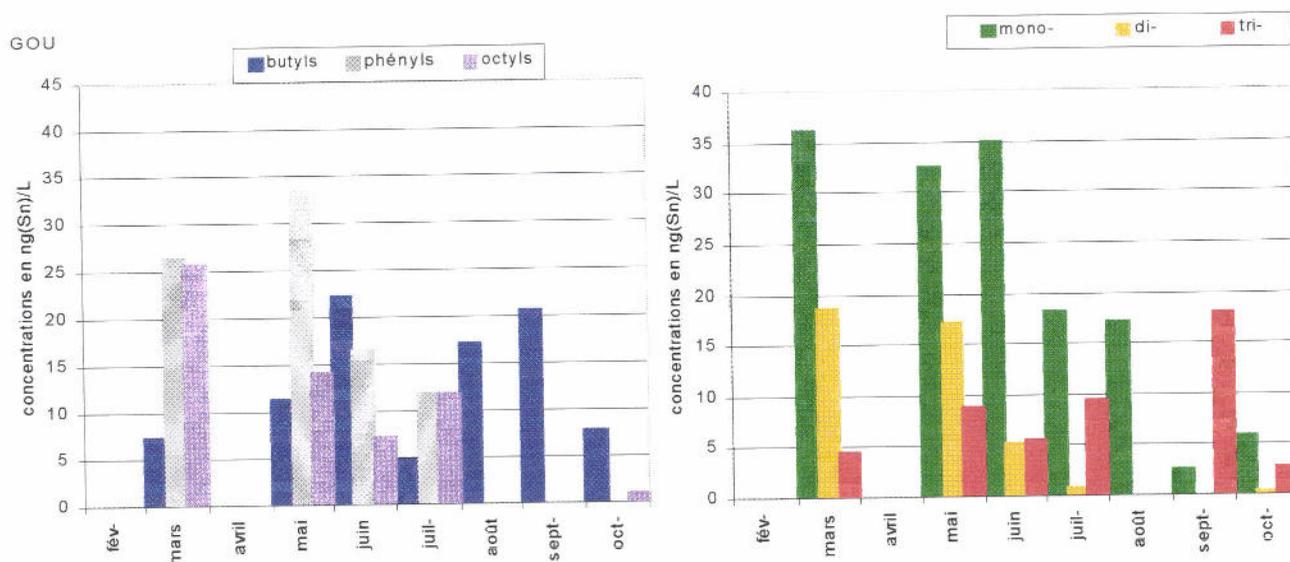


Figure 10 : Concentrations des différentes formes de composés organostanniques selon le mois de prélèvement dans les eaux du Gourgue

Aucun pic de pollution n'est observé dans ces eaux. On peut cependant noter qu'au mois de septembre le TBT apparaît en plus forte concentration.

Tableau 29 : Concentrations moyennes des différentes classes de composés organostanniques dans les eaux du Gourgue

GOU	
Moyenne ng(Sn)/L	
Butylétains	0-22
Phénylétains	0-33
Octylétains	0-26
Triorganoétains	0-18
Diorganoétains	0-19
Monoorganoétains	0-36

## 6-Exploitation des résultats

### 6.3.4. Bassin Tarn Aveyron

#### Thoré

Les composés organostanniques ont été détectés de manière très irrégulière dans les eaux prélevées. De façon générale, les butylétains sont les composés le plus souvent rencontrés. La fréquence et les concentrations en composés octylés sont plus importantes en aval qu'en amont de la ville de Mazamet. On peut supposer que les rejets domestiques ou les activités industrielles spécifiques de cette ville sont des sources significatives d'apport de composés organostanniques dans les eaux du Thoré.

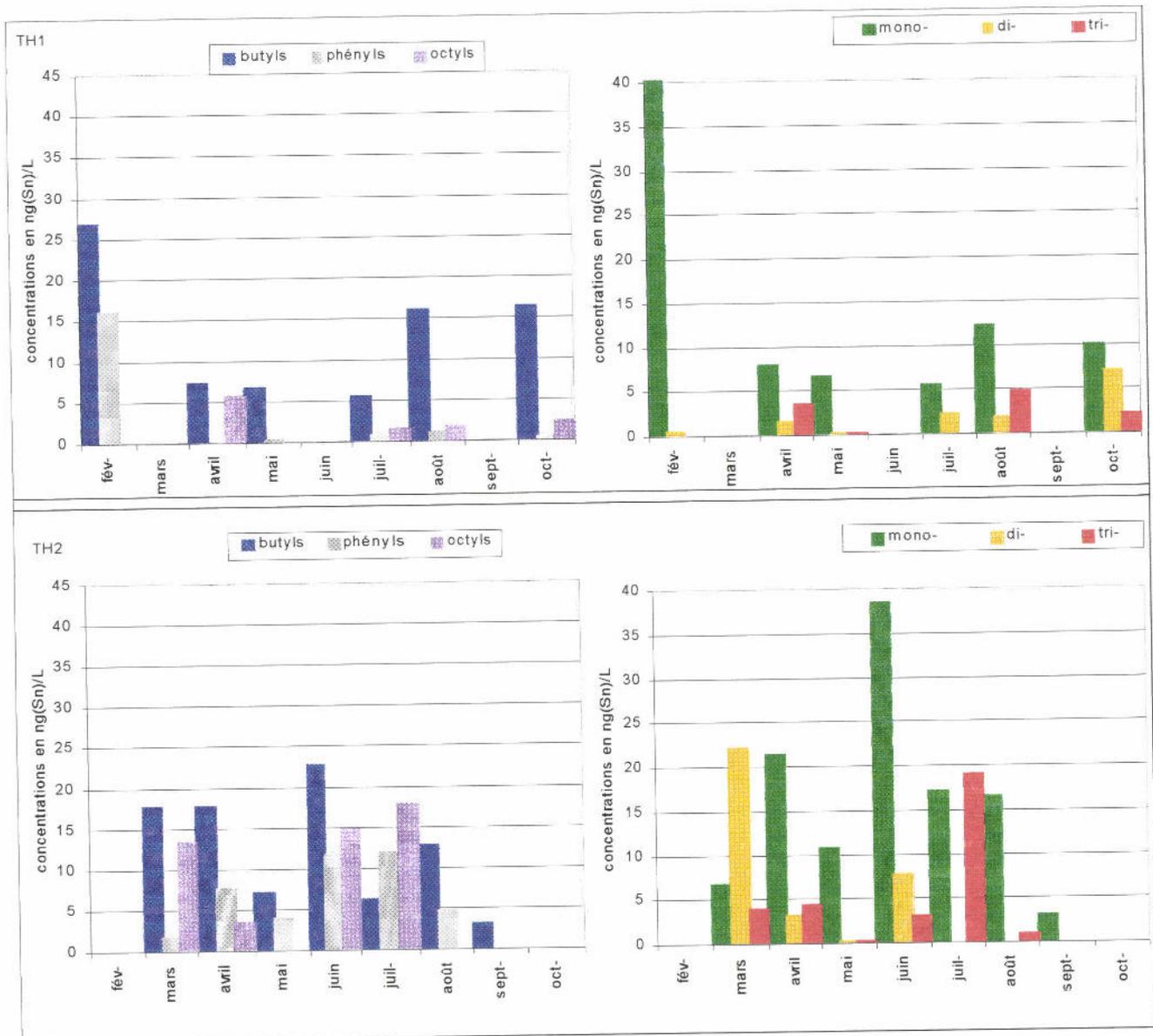


Figure 11 : Concentrations des différentes formes de composés organostanniques selon le mois de prélèvement dans les eaux du Thoré en amont (TH1) et en aval (TH2) de la ville de Mazamet

Aucun pic de concentration n'est observé dans ces eaux. Le Tableau 30 ci-après donne les concentrations moyennes des différentes classes de composés organostanniques.

## 6-Exploitation des résultats

Tableau 30 : Concentrations moyennes des différentes classes de composés organostanniques dans les eaux du Thoré

	TH 1 Moyenne ng(Sn)/L	TH 2 Moyenne ng(Sn)/L
Butylétains	0-27	0-23
Phénylétains	0-16	0-12
Octylétains	0-6	0-18
Triorganoétains	0-5	0-19
Diorganoétains	0-7	0-22
Monoorganoétains	0-42	0-38

### 6.3.5. Bassin Charente

#### Charente

Des composés organostanniques ont été détectés dans tous les prélèvements, mis à part en février pour les deux sites d'échantillonnage et en septembre en amont d'Angoulême.

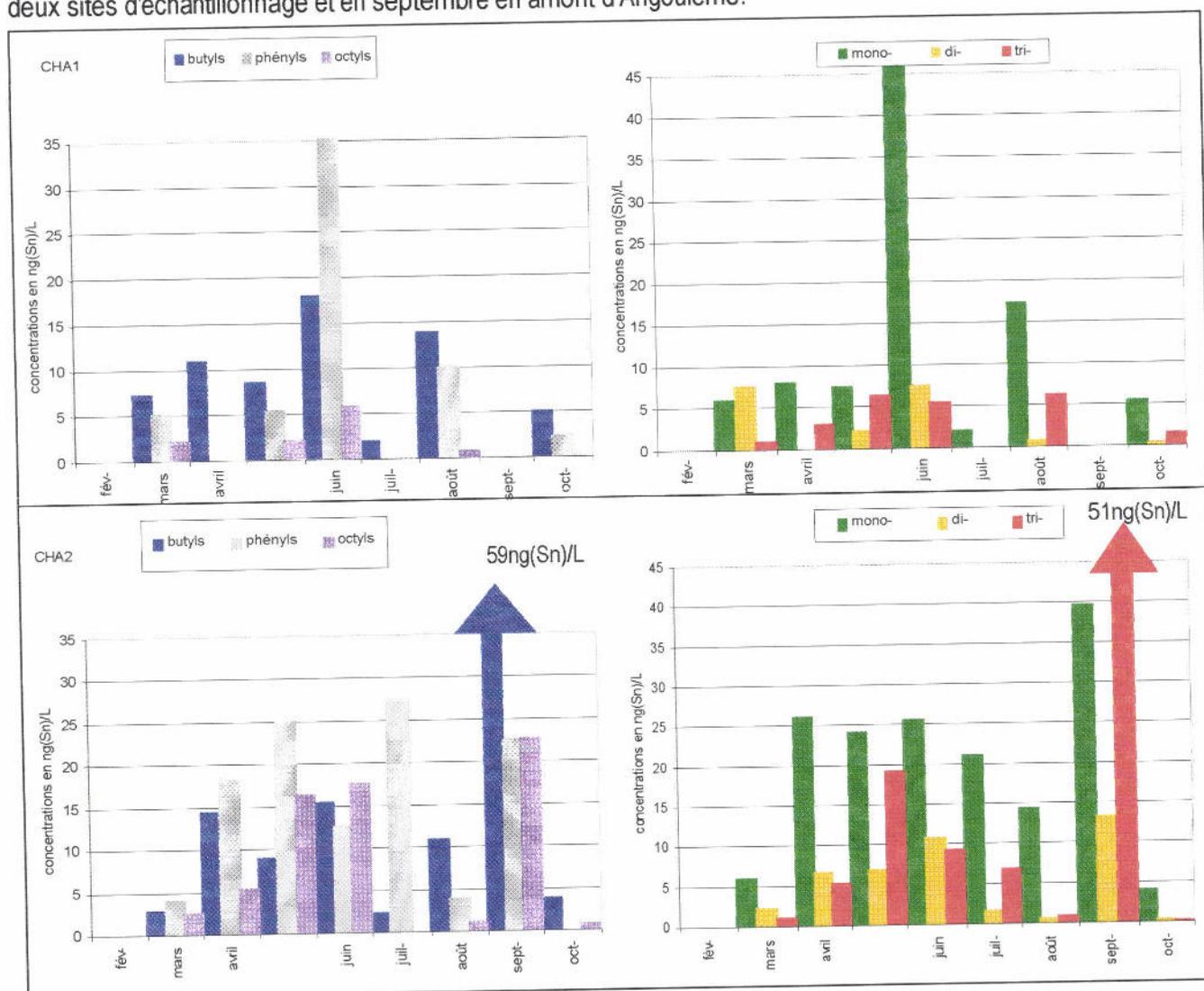


Figure 12 : Concentrations des différentes formes de composés organostanniques selon le mois de prélèvement dans les eaux de la Charente en amont (CH1) et en aval (CH2) de la ville d'Angoulême

Bien qu'aucun pic de concentration n'ait été détecté, des concentrations plus élevées, de 20 à 60 ng(Sn)/L par classe de composés, sont observées en septembre comme le montre le Tableau 31 ci-après.

**Tableau 31 : Concentrations moyennes des différentes classes de composés organostanniques dans les eaux de la Charente**

	CHA 1 Moyenne ng(Sn)/L	CHA 2 Moyenne ng(Sn)/L
Butylétains	0-18	0-59
Phénylétains	0-35	0-27
Octylétains	0-6	0-23
Triorganoétains	0-6	0-51
Diorganoétains	0-8	0-13
Monoorganoétains	0-46	0-40

Les concentrations mesurées en aval de la ville apparaissent plus élevées qu'en amont, avec une présence des composés phénylés et octylés assez marquée. On peut supposer que les activités spécifiques situées dans la ville ou immédiatement en aval engendrent une augmentation de la pollution en composés organostanniques dans le milieu.

#### Bilan sur les eaux

Les concentrations mesurées dans les eaux du Bassin Adour-Garonne sont du même ordre de grandeur que celles mesurées dans les eaux du Bassin Rhin-Meuse lors du suivi sur sept mois effectué en 1997; la concentration totale en composés organostanniques moyenne dans les eaux était alors de quelques dizaines de ng(Sn)/L. Il existe un bruit de fond de contamination des eaux par ces composés qui correspond à l'existence de nombreuses sources de contamination (rejets, décharges...) et à un apport continu.

Des pics de contamination sont détectés en mai et parfois en septembre dans la plupart des cours d'eau étudiés. Les concentrations mesurées peuvent alors atteindre plusieurs centaines de ng(Sn)/L ce qui perturbe probablement fortement les écosystèmes aquatiques, compte tenu des données écotoxicologiques présentées dans le chapitre 2. Ces pics de pollution se superposent au bruit de fond de contamination et apparaissent liés aux activités saisonnières (traitement, entretien d'installation...) ou aux conditions climatiques. Compte-tenu de la dilution, de la fréquence d'échantillonnage et des variations observées au cours de cette étude, il est probable que les organoétains soient à certaines périodes présents dans les eaux à des concentrations encore plus fortes que celles mesurées.

#### 6.4. Concentrations dans les sédiments

La Figure 13 représente les concentrations de l'ensemble des composés organostanniques mesurés dans les sédiments prélevés dans les cours d'eau au mois de juillet et septembre 2001 en  $\mu\text{g}(\text{Sn})/\text{kg}$  de matière sèche.

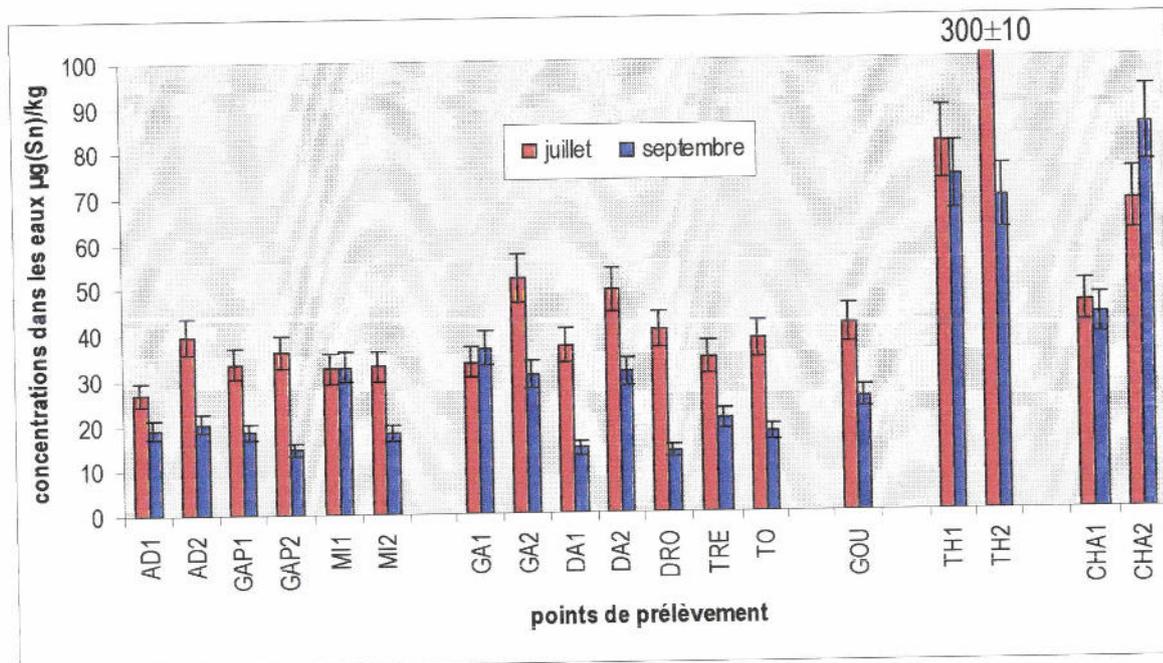


Figure 13 : Concentrations en composés organostanniques dans les sédiments prélevés en juillet et septembre en fonction du point de prélèvement

Les concentrations en composés organostanniques dans les sédiments sont comprises en moyenne entre 14 et 85  $\mu\text{g}(\text{Sn})/\text{kg}$ . Les concentrations mesurées dans les sédiments prélevés au mois de juillet sont généralement plus élevées que celles mesurées dans les sédiments prélevés au mois de septembre. Les sédiments provenant du Thoré (amont et aval de Mazamet) et de la Charente en aval d'Angoulême sont les plus contaminés, sur les deux mois de prélèvement. Ainsi, une teneur importante atteignant 300  $\mu\text{g}(\text{Sn})/\text{kg}$  a été mesurée dans les sédiments prélevés en TH2 (Thoré aval). En amont de Mazamet, les composés phénylés atteignent des teneurs de 50  $\mu\text{g}(\text{Sn})/\text{kg}$ ; en aval, le TBT a été détecté avec une concentration de 90  $\mu\text{g}(\text{Sn})/\text{kg}$ . Il semble que les activités industrielles et les rejets domestiques dans ce secteur engendrent une contamination importante du milieu aquatique et particulièrement du compartiment sédimentaire qui joue le rôle de réservoir.

L'étude granulométrique montre une grande variabilité des diamètres moyens des particules analysées (entre 30 et 308  $\mu\text{m}$ ) et des pourcentages de soufre et de carbone organique (entre 0.002 et 0.52% et 0.2 et 23%, respectivement). Aucune corrélation n'a pu être établie entre ces paramètres et la teneur en composés organostanniques. Toutefois si l'on compare les propriétés physico-chimiques des sédiments prélevés en aval de Mazamet dans le Thoré, on peut observer que ces sédiments ont des caractéristiques très proches. Les

## 6-Exploitation des résultats

---

plus fortes concentrations observées en juillet dans les sédiments ne semblent donc pas dépendre de la granulométrie et de la composition sédimentaire.

Les butylétains représentent 60 à 100% des composés organostanniques présents dans les sédiments. Les concentrations en MBT sont généralement les plus fortes, de l'ordre de 10 à 40  $\mu\text{g}(\text{Sn})/\text{kg}$ . Les sédiments prélevés dans le Thoré apparaissent assez contaminés.

Ces résultats sont en accord avec ceux trouvés dans la littérature. En effet les composés butylés sont fortement adsorbés et bien conservés dans les sédiments. (Lespes *et al.*, 1997; I.P.C.S, 1999a et b )

## 7. ETUDE STATISTIQUE

### 7.1. Présentation

Après avoir mis en évidence les principales tendances des variations des concentrations en organoétains pour chacune des rivières étudiées, nous avons effectué différentes analyses statistiques sur l'ensemble des données, afin de dégager des tendances plus générales au niveau du Bassin Adour-Garonne. Cette démarche a été réalisée par le biais d'Analyses en Composantes Principales (ACP), à l'aide du logiciel STAT-ITCF. Pour ce faire, nous avons considéré les seules rivières pour lesquelles nous disposons de données physico-chimiques, dont les débits. Le Trec et le Tolzac, par ailleurs moins contaminés en organoétains (teneur moyenne < 15 ng(Sn)/L), n'ont donc pas été pris en compte. De même, la Gourgue n'a pas été retenue. Enfin, seules les teneurs en organoétains présents dans l'eau ont été étudiées, les résultats d'analyse dans les sédiments étant trop peu nombreux.

Ainsi, à partir des huit rivières sélectionnées, nous avons considéré comme variables d'étude les différentes concentrations en organoétains et les principaux paramètres physico-chimiques. Ces variables sont répertoriées dans le tableau suivant.

Variables	Dénomination
Concentration en butylétains (ng(Sn)/L)	Butyl
Concentration en phénylétains (ng(Sn)/L)	Pheny
Concentration en octylétains (ng(Sn)/L)	Octyl
Concentration totale en organoétains (ng(Sn)/L)	Torg
Température de l'eau (°C)	Teau
Concentration en Oxygène dissous (mg/L)	Oxyg
Conductivité de l'eau (mS/cm)	Cond
pH	pH
Débit (m <sup>3</sup> /s)	Débit

Tableau 32: Variables physico-chimiques considérées dans les analyses en composantes principales (ACP)

Ces variables ont été prises en compte sur les 9 mois de l'étude pour les huit rivières retenues. L'ensemble de leurs valeurs constituent la base d'individus sur laquelle les différentes analyses statistiques ont été faites.

### 7.2. Principe de la démarche statistique

L'un des objectifs d'une ACP est d'évaluer les ressemblances et les différences entre des variables. Ces corrélations peuvent être représentées graphiquement par le biais du "cercle des corrélations". La démarche calculatoire, associée à des indicateurs numériques caractéristiques tels que la moyenne et l'écart-

type permet de résumer l'information. Cette démarche consiste à transformer les  $p$  variables  $X_i$  étudiées qui sont plus ou moins corrélées entre-elles en  $p$  variables  $F_i$  non-corrélées, appelées composantes principales ou axes principaux. Pour chacune des  $p$  variables, on dispose de  $n$  valeurs ou mesures. Ici,  $n=9$  et correspond au nombre de mois.

La répartition des  $n \times p$  données selon les axes principaux (représentation "en cercle") permet de dégager graphiquement les corrélations. Ainsi, on peut observer une corrélation positive élevée entre deux variables si elles occupent des positions proches. Si elles sont diamétralement opposées, elles sont corrélées négativement. Si enfin, elles occupent des positions dont la direction est perpendiculaire, il n'existe aucune corrélation entre-elles.

Le cercle, représentation en 2D, ne donne qu'une vision partielle des corrélations puisque l'on travaille globalement dans un espace ayant autant de dimensions que de variables ( $p$ ). Cependant, généralement seuls deux ou trois axes suffisent pour représenter correctement ces corrélations car ils permettent d'expliquer (de restituer) à eux seuls un fort pourcentage (appelé inertie) des variations observées.

La contribution de chaque variable  $X_i$  à chaque axe  $F_i$  peut dans certains cas permettre d'attribuer un axe à une, voire deux variables parmi toutes celles étudiées. Ces variables sont alors considérées comme les plus représentatives de l'axe.

Le second objectif de l'ACP est de définir des groupes homogènes d'individus (ici, notre démarche s'est portée sur les concentrations en organoétains). Pour ce faire, on peut représenter chaque individu sur le cercle des corrélations.

### 7.3. Résultats

Une première ACP a été réalisée en prenant en compte uniquement les quatre variables de concentrations en organoétains, afin d'étudier la contribution de chaque classe de composés organostanniques à la teneur totale en organoétains (Torg). A partir des trois variables Butyl, Pheny et Octyl, le calcul des trois axes principaux montre que les deux premiers,  $F_1$  et  $F_2$  permettent d'expliquer 90% des variations observées. L'analyse présentée ici se limite donc à ces deux axes. Les trois variables ont des poids non négligeables dans chacun de ces axes, de sorte qu'il n'est pas possible d'attribuer une variable à un axe. La représentation du cercle des corrélations (Figure suivante) montre une forte dépendance entre Torg et Pheny, une corrélation significative entre Torg et Butyl, alors que les variations de Torg et Octyl n'apparaissent pas liées.

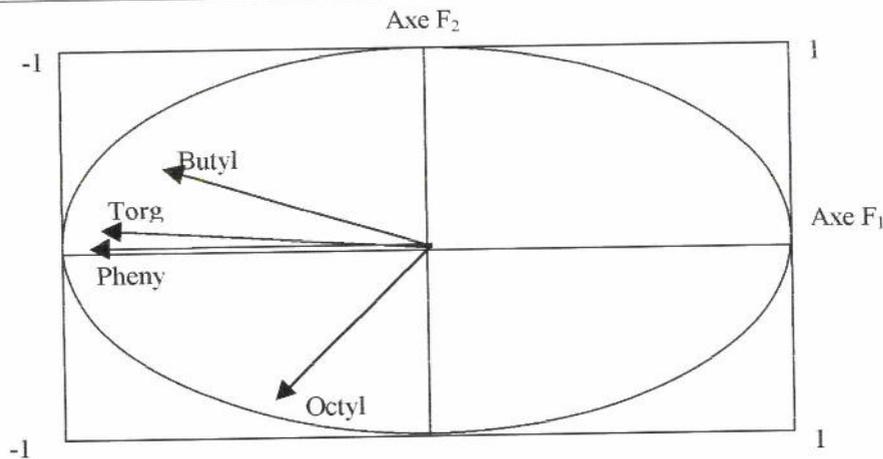


Figure 14 : Cercle des corrélations des variables représentant les différentes concentrations en organoétains

Les variations des concentrations en composés butylés et phénylés apportent donc une forte contribution à la variation de la concentration totale en organoétains. De plus, les faibles valeurs de l'écart-type et de la moyenne des concentrations en octylétains (tableau suivant) montrent que même si la teneur est faible, l'apport de ces composés a été assez constant dans les eaux des huit rivières durant la durée de l'étude.

Variables	Moyennes	Ecart-types
Concentration en butylétains (Butyl) (ng(Sn)/L)	17	36
Concentration en phénylétains (Pheny) (ng(Sn)/L)	25	99
Concentration en octylétains (Octyl) (ng(Sn)/L)	4	6

Tableau 33 : Statistiques élémentaires sur les concentrations en organoétains

A l'opposé, les phénylétains apparaissent à la fois comme les formes dont l'apport est le plus variable et le plus important. Ceci confirme les observations faites individuellement dans la plupart des rivières où ces composés apparaissent généralement prédominants en période printanière et estivale.

Enfin, la concentration totale en organoétains (Torg) apparaissant suffisamment représentative des variations en butyl- et phénylétains, nous avons décidé de la considérer comme seule variable en composés organostanniques pour la suite de l'étude.

Une deuxième ACP a été réalisée afin d'établir l'existence de groupes de rivières au sein desquels la concentration en organoétains varie de façon similaire. Pour cela, nous avons considéré les concentrations en organoétains dans les huit rivières (Torg) et la concentration globale sur l'ensemble de ces rivières (TTorg), soit au total 8+1 variables. Sur les axes principaux définis, les trois premiers permettent d'expliquer 90% des variations observées. Le cercle des corrélations représenté dans le plan  $F_1 \times F_3$  (Figure ci-après) fait apparaître très clairement deux classes de rivières:

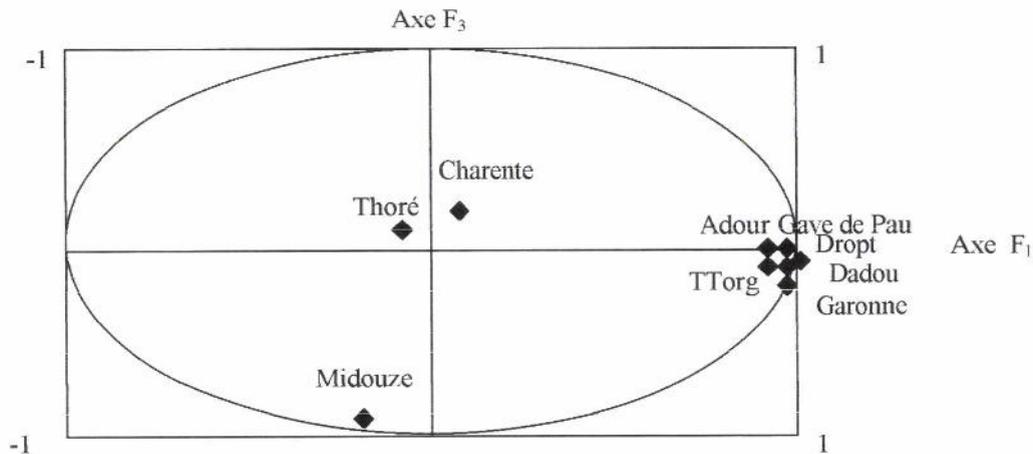


Figure 15 : Mise en évidence de groupes de rivières en fonction des variations des concentrations en organoétains

Le calcul des coefficients de corrélation permet de quantifier le degré de similitude des variations en organoétains au sein de chaque classe de rivières. Ainsi, on obtient :

- Groupe 1 : Adour, Gave de Pau, Garonne, Dadou et Dropt : variations des concentrations corrélées de 86 à 99%,
- Groupe 2 : Charente et Thoré : variations corrélées à 65%,

Les variations de concentration au sein de la Midouze n'apparaissent corrélées à celles d'aucune autre rivière.

Une troisième ACP a enfin été réalisée afin d'étudier l'influence des cinq paramètres physico-chimiques sur la concentration en organoétains dans les eaux (Torg). Le calcul des cinq axes principaux montre que les trois premiers permettent d'expliquer 90% des variations observées. Ces trois axes sont respectivement représentatifs :

- du pH, de la température de l'eau et de l'oxygène dissous , à 76% (F<sub>1</sub>)
- de la conductivité, à 65% (F<sub>2</sub>)
- du débit, à 60% (F<sub>3</sub>).

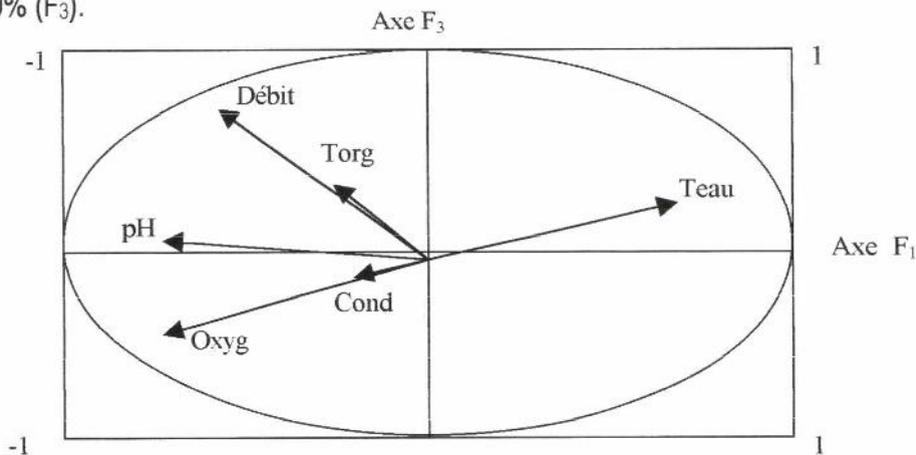


Figure 16 : Cercle des corrélations des variables physico-chimiques (Débit, pH, Oxyg, Teau, Cond) et de la concentration en organoétains(Torg)

Le cercle des corrélations représenté dans le plan  $F_1 \times F_3$ , (Figure 16), montre une corrélation partielle entre la concentration en organoétains dans les eaux (Torg) et le débit. La teneur en composés organostanniques apparaît relativement indépendante de la température de l'eau, de l'oxygène dissous et du pH.

La représentation de toutes les concentrations en organoétains dans le même repère  $F_1 \times F_3$  fait apparaître deux groupes :

- les concentrations des mois de février, mars et avril,
- les concentrations des mois de mai, juin, juillet, août, septembre et octobre.

L'examen des histogrammes relatifs aux variations des organoétains dans chaque rivière montre que le premier groupe de mois correspond à une période où globalement les organoétains sont présents en plus faibles concentrations, voire n'ont pas été détectés dans les eaux. Le deuxième groupe de mois correspond à des concentrations généralement plus fortes.

#### **7.4. Synthèse et discussion**

L'ensemble des analyses statistiques réalisées met en évidence, indépendamment du niveau de pollution, des groupes de rivières présentant des variations similaires de concentrations en organoétains.

Les rivières du groupe 1 (Adour, Gave de Pau, Garonne, Dadou et Dropt) présentent généralement la plus grande variabilité de concentration. Pour ces rivières, un maximum de concentration est observé sur la période avril-juillet. Ces fortes teneurs, dont certaines correspondent à d'importants pics de pollution, pourraient être représentatives d'une contamination printanière, périodique. Compte- tenu de la forte contribution des phénylétains à la variations totale en organoétains, il est probable que ces maxima soient liés à des activités d'origine agricole. Le niveau de contamination est cependant très variable selon la rivière considérée. Ainsi, la teneur moyenne en organoétains est deux fois plus élevée dans l'Adour, le Gave de Pau et la Garonne (100 à 115 ng(Sn)/L) que dans le Dadou (60 ng(Sn)/L), voire quatre à cinq fois plus forte que dans le Dropt (25 ng(Sn)/L).

Au contraire, les rivières du Groupe 2 (Charente et Thoré) ont les variations de concentration les plus faibles (facteur 2 à 4 entre concentrations moyennes et concentrations les plus fortes), et des niveaux de contamination plus homogènes (15 à 30 ng(Sn)/L).

Dans la plupart de ces rivières, on peut observer une influence forte des activités urbaines, puisque les concentrations totales en organoétains en aval des villes sont deux à six fois plus élevées que celles en amont. Le Gave de Pau sur le site d'Orthez échappe à cette règle : non seulement les concentrations moyennes amont et aval sont similaires, mais elles sont aussi les plus fortes de toutes celles mesurées sur les

rivières étudiées (113 ng(Sn)/L). L'apport des activités urbaines est donc non significatif par rapport au bruit de fond de contamination provenant de l'amont de la ville d'Orthez.

Les concentrations en organoétains s'avèrent également être partiellement corrélées aux débits des rivières, qui ont été les plus forts sur la période mars- juin. Ainsi, l'augmentation relative en organoétains sur le Bassin Adour- Garonne pourrait être en partie expliquée par:

- le lessivage des sols, installations traitées...directement lié aux précipitations,
- la remise en suspension des sédiments qui relargueraient alors une partie des organoétains stockés vers la phase dissoute.

Le suivi réalisé sur la Bassin Rhin-Meuse avait déjà mis en évidence une forte corrélation entre débit et concentration en organoétains dans l'eau et entre débit et quantité de matières en suspension (MES). La température de l'air (liée à l'ensoleillement), le débit et les concentrations ne présentaient par contre aucune corrélation. Ces résultats montrent donc clairement que l'augmentation du débit, indépendamment du phénomène de lessivage lié à la pluie, contribue de par la remise en suspension des sédiments à l'augmentation de la teneur en organoétains dissous.

Si cette hypothèse peut être reprise dans le cas du Bassin Adour- Garonne, elle n'explique que partiellement les résultats obtenus. Le choix des sites de prélèvement (loin en aval des villes sur le Bassin Rhin-Meuse, en amont et aval immédiat des villes sur le Bassin Adour-Garonne), permet toutefois d'envisager dans le cas présent une contribution assez forte des activités humaines à la variation des concentrations en organoétains. Il est cependant difficile d'identifier et surtout de quantifier les sources d'apport susceptibles d'influencer de façon significative les concentrations en composés organostanniques au sein des rivières.

D'autre part, l'analyse statistique a mis en évidence la prédominance des variations non seulement en phénylétains mais également en butylétains. Le lessivage des sols agricoles ne peut donc être la seule origine des pics de pollution observés. Enfin, les activités spécifiques à chaque ville (par exemple le traitement du cuir à Grolhet et Mazamet) ne paraissent pas contribuer significativement à la variation de la concentration totale en organoétains. Ces deux dernières remarques confirment donc l'hypothèse d'une pollution urbaine non spécifique mais suffisamment importante pour avoir une influence significative sur les concentrations étudiées.

## 8. CONCLUSION

La réalisation d'un suivi de pollution sur onze sites du bassin Adour-Garonne a permis de mettre en évidence l'existence d'un bruit de fond de contamination dans les eaux et sédiments. Quelques dizaines de ng(Sn)/L de composés organostanniques ont été détectés de manière quasi continue. Ces teneurs sont équivalentes à celles déjà obtenues pour les eaux du bassin Rhin-Meuse. Toutefois des pics de concentrations ont été observés sur la majorité des rivières à des niveaux préoccupants pour l'équilibre des écosystèmes aquatiques, compte- tenu des données écotoxicologiques.

Certaines rivières sont plus contaminées que d'autres. Ainsi, le Gave de Pau, l'Adour, la Garonne et le Dadou sont à surveiller particulièrement, d'autant plus que les niveaux de contamination y sont extrêmement fluctuants. Concernant les autres rivières, les composés organostanniques ont été régulièrement détectés au cours du suivi, sans pic de concentration. Dans le cas du Thoré et de la Charente, on observe une nette augmentation des teneurs en composés organostanniques entre les points de prélèvements situés en amont et en aval des villes et ceci régulièrement durant le suivi. Ce sont d'ailleurs pour ces deux cours d'eau que les plus fortes concentrations en composés organostanniques dans les sédiments ont été mesurées. Pour la Garonne, on remarque également une contamination plus forte des eaux en aval, mais de façon à la fois plus ponctuelle et beaucoup plus importante.

Une analyse statistique a été réalisée sur les rivières pour lesquelles nous disposons du plus grand nombre d'informations. Cette étude a montré que les rivières étudiées peuvent être classées en deux groupes, venant confirmer les observations précédentes :

- **Groupe 1 : ADOUR ; GAVE de PAU ; DADOU ; DROPT ; GARONNE**
- **Groupe 2 : THORE ; CHARENTE**

L'analyse en composantes principales a permis de mettre en évidence que les variations en composés organostanniques sont liées partiellement aux débits des rivières et que d'une manière générale, une période de contamination plus forte en composés organostanniques est observée au printemps.

Si l'on admet que pluviométrie et débit sont significativement liés, ces variations pourraient être dues à une augmentation de la pluviométrie à cette même période, ce qui expliquerait à la fois l'augmentation du débit des rivières et l'augmentation totale en composés organostanniques. Ainsi contrairement à ce que l'on aurait pu supposer, l'augmentation du débit n'entraîne pas un effet de dilution des composés organostanniques mais au contraire provoque une augmentation de la concentration. On peut ainsi supposer que lorsque les débits des rivières sont faibles, le phénomène de sorption sur les matières en suspension et la sédimentation sont les facteurs prépondérants qui gouvernent la concentration totale en organoétains dissous. A l'inverse quand

les débits augmentent, les composés organostanniques adsorbés sur les sédiments sont remis en suspension, entraînant une augmentation de la concentration dans les eaux.

L'activité anthropique apparaît évidemment comme un facteur déterminant de la spéciation des organoétains. L'étude de la répartition de ces composés a ainsi permis d'identifier en partie les sources d'apport, mettant en évidence la forte contribution des formes butylées et surtout phénylées à la teneur totale en organoétains. Il apparaît donc clairement que les activités liées à l'agriculture engendrent des contaminations saisonnières fortes, alors que les activités urbaines provoquent un relargage des butylétains assez important, mais pouvant être irrégulier.

Il faudrait désormais identifier de façon plus précise les sources de contamination. Pour cela la réalisation de prélèvements près de rejets et de zones agricoles sont à poursuivre. En ces points une stratégie d'échantillonnage prenant en compte le temps (prélèvements sur 24 heures par exemple) et l'espace (plusieurs points par zone d'étude) permettrait d'obtenir des informations à la fois fiables et plus représentatives. De plus, des prélèvements systématiques et très réguliers seraient nécessaires afin d'estimer la cinétique de transfert des composés organostanniques eau/sédiment et de mieux comprendre les capacités de stockage et de relargage en fonction des caractéristiques granulométriques des sables et des sédiments. Pour cela des prélèvements de matières en suspension, d'eau et de sédiments sont à envisager, accompagnés d'un suivi météorologique (précipitation, débit). Une étude plus ciblée sur chaque catégorie de rivière serait à envisager sur une période d'au moins 2 ans, en augmentant les fréquences d'échantillonnage (15-20 jours), afin de dégager les tendances saisonnières, dans la perspective d'une meilleure compréhension des phénomènes gouvernant les apports et les variations en organoétains.

Enfin, la comparaison avec les données disponibles dans la littérature (en France et dans d'autres pays européens) et les données recueillies suite à une nouvelle campagne de prélèvements (plus approfondie) permettrait de situer la pollution du bassin Adour-Garonne, en particulier vis-à-vis des législations existantes.

## ANNEXES

### 9. PRINCIPE DE LA METHODE ANALYTIQUE

#### 9.1. 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 des sédiments. Les protocoles utilisés sont les suivants :

- **Extraction acide :**

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<sup>-1</sup>, durant une nuit à l'obscurité. Après centrifugation pendant 15 minutes à 4000 tours.min<sup>-1</sup>, 0.5 à 4 mL de surnageant (extrait acide) sont recueillis et analysés.

- **Extraction par micro-ondes :**

0.15 à 1 g de sédiment sont placés dans un matra en verre en présence de 5 mL d'acide éthanoïque glacial, 5 mL d'eau ultrapure (18 mΩ, Millipore). Le mélange est alors placé dans le micro-ondes durant 2 min à 200 watts. Après centrifugation les 10 mL de surnageant (extrait acide) sont recueillis et analysés.

#### 9.2. 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<sub>4</sub> se décompose en deux étapes : la dérivation, comprenant l'éthylation et l'extraction des composés organostanniques et l'analyse chromatographique.

##### 9.2.1. Dérivation des composés organostanniques par le NaBEt<sub>4</sub>

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<sub>p</sub>SnX<sub>4-p</sub> (avec R : groupement alkyle ou aryle, X : anion ou groupement anionique et p ≤ 4), par un groupement éthyle provenant du tétraéthylborate de sodium selon le schéma réactionnel suivant (Rapsomanikis *et al.*, 1986):



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  $\text{NaBEt}_4$  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  $\mu\text{L}$  d'isooctane contenant les composés organostanniques éthylés sont directement injectés dans le chromatographe.

Les conditions opératoires utilisées sont décrites par la Figure 17 :

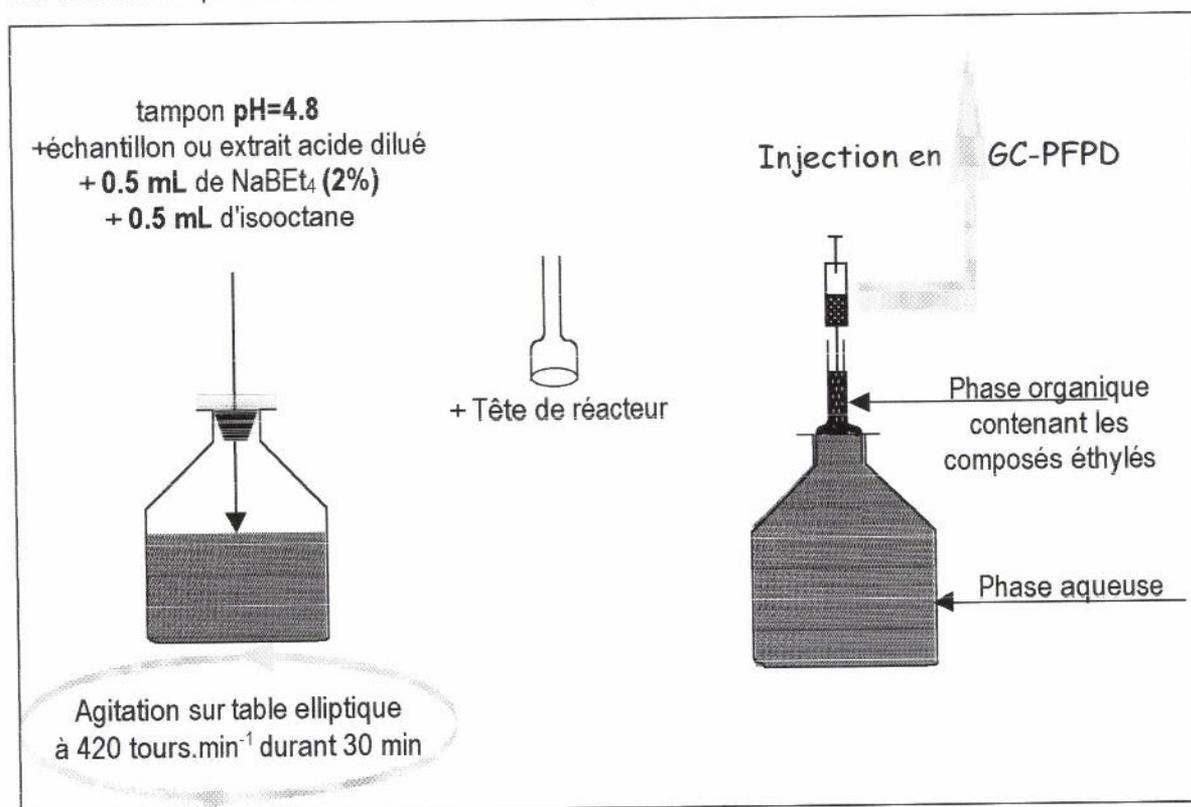


Figure 17 : Description de l'étape d'éthylation-extraction

### 9.2.2. L'analyse chromatographique par GC-PFPD

Le photomètre de flamme pulsé a été optimisé pour la détection 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.

L'utilisation du détecteur à photométrie de flamme pulsée 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.

Grâce à ce détecteur le suivi en routine des onze composés organostanniques dans les eaux et les matrices environnementales à des concentrations inférieures au ng(Sn)/L peut désormais être effectué, sans problème d'interférence.

Les conditions analytiques préconisées sont résumées dans le Tableau 34 :

Tableau 34 : Conditions opératoires retenues pour la spéciation des composés organostanniques

ETAPES	Paramètres	Données optimisées
PRELEVEMENT	Nature du flaconnage..... Décontamination.....	Polyéthylène HNO <sub>3</sub> 10%
CONSERVATION	Nature du flaconnage..... Température..... Acidification.....	EAUX Polyéthylène 4°C pH=4 (HNO <sub>3</sub> ) Obscurité SEDIMENTS Polyéthylène -20°C Obscurité Lyophilisation
DERIVATION	Réactifs Agitation	100 mL d'échantillon à pH=4.8 0.5 mL de NaBEt <sub>4</sub> à 2% 0.5 mL d'isooctane 30 minutes sur table d'agitation elliptique (420 tours.min <sup>-1</sup> )
ANALYSE	<p><b>INJECTION</b> <i>Injecteur Split/Splitless VARIAN 1079</i></p> <p>Temps de séjour ..... 45 secondes Température de l'injecteur ..... 290°C Volume d'échantillon injecté: Injection standard..... 1 à 2 µL Large volume (LVI)..... 50 à 100 µL</p> <p><b>SEPARATION</b> <i>Chromatographe en phase gazeuse VARIAN 3800</i></p> <p>Colonne capillaire (OHIO VALLEY)   longueur de colonne = 30m, diamètre interne = 0,25mm, épaisseur du film = 0,25µm</p> <p>Phase stationnaire..... OV 1 (polydiméthylsilicone)</p> <p>Programmation de température :</p> <div style="border: 1px solid black; padding: 5px; width: fit-content; margin: 0 auto;"> <p style="text-align: center;">80 °C <math>\xrightarrow{30\text{ °C / min}}</math> 180 °C <math>\xrightarrow{10\text{ °C / min}}</math> 270 °C. (1 min) <span style="margin-left: 150px;"></span> (7 min)</p> </div> <p style="text-align: center;">Gaz vecteur    azote - débit : 2 mL.min<sup>-1</sup></p> <p><b>DETECTION</b> <i>PFPD VARIAN</i></p> <p>Température du détecteur..... 350°C Paramètres de la flamme <u>Fitre Sn-C (BG12)</u> Débits de gaz (mL.min<sup>-1</sup>) AIR 1= 22; AIR 2=30, H<sub>2</sub>=25</p>	

## 10. 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), le triéthylétain (TET), le tétrabutylétain (TeBT), 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). 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 suivante :

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

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 suivante :

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

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.

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

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.

## 11. LES PERFORMANCES DE LA TECHNIQUE ANALYTIQUE OPTIMISEE

### 11.1. 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,

#### 11.1.1. 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 (injection standard, 2  $\mu$ L ou injection large volume (LVI), 50  $\mu$ L) d'une solution standard S contenant les composés butylés, phénylés, octylés et le tricyclohexylétain. Chaque composé est présent à une concentration de 100 ng(Sn)/L dans de l'eau suprapure, ainsi que le tripropylétain utilisé comme standard interne. Le rapport des surfaces (S/S<sub>E</sub>) obtenues lors des six injections permet de calculer les écarts-types relatifs (RSD : Relative Standard Deviation) et d'estimer la répétabilité. Les répétabilités moyennes, en injection standard, du PFPD et du FPD avec le filtre interférentiel à 611 nm (Carlier-Pinasseau, 1996) sont évaluées au travers des écarts-types relatifs (RSD) reportés dans le Tableau 35 :

Tableau 35 : Répétabilité exprimée par les écarts types relatifs (RSD) (n=6)

COMPOSES	Répétabilité RSD (%) (n=6)	
	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

Le RSD est compris entre 1 et 8% selon les composés, ce qui est très satisfaisant. Il est du même ordre de grandeur qu'en GC-FPD avec toutefois une amélioration notable pour le DPhT et le TPhT. En utilisant l'injection large volume, le RSD moyen du PFPD est compris entre 4 et 8% et l'analyse s'avère particulièrement répétable pour les composés les moins volatils, tels que les phénylétains.

#### 11.1.2. 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 =  $(1.09 \pm 0.15) \mu\text{g}(\text{Sn})/\text{g}$  soit  $(1090 \pm 150) \text{ ng}(\text{Sn})/\text{g}$  de matière sèche,
- TBT =  $(0.98 \pm 0.13) \mu\text{g}(\text{Sn})/\text{g}$  soit  $(980 \pm 130) \text{ ng}(\text{Sn})/\text{g}$  de matière sèche

Une valeur indicative est également donnée pour le MBT =  $0,3 \mu\text{g}(\text{Sn})/\text{g}$  soit  $300 \text{ ng}(\text{Sn})/\text{g}$ .

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

- MPhT à  $500 \text{ ng}(\text{Sn})/\text{g}$
- TPhT à  $200 \text{ ng}(\text{Sn})/\text{g}$
- TOcT à  $300 \text{ ng}(\text{Sn})/\text{g}$
- TcHexT à  $300 \text{ ng}(\text{Sn})/\text{g}$

Après extraction acide d'un gramme d'échantillon et éthylation/extraction, les composés organostanniques ont été analysés par GC-PFPD successivement avec les filtres Sn-C et Sn-H. Les résultats obtenus, exprimés en  $\text{ng}(\text{Sn})/\text{g}$  de matière sèche  $\pm$  l'écart type sont rassemblés dans la Figure 18 :

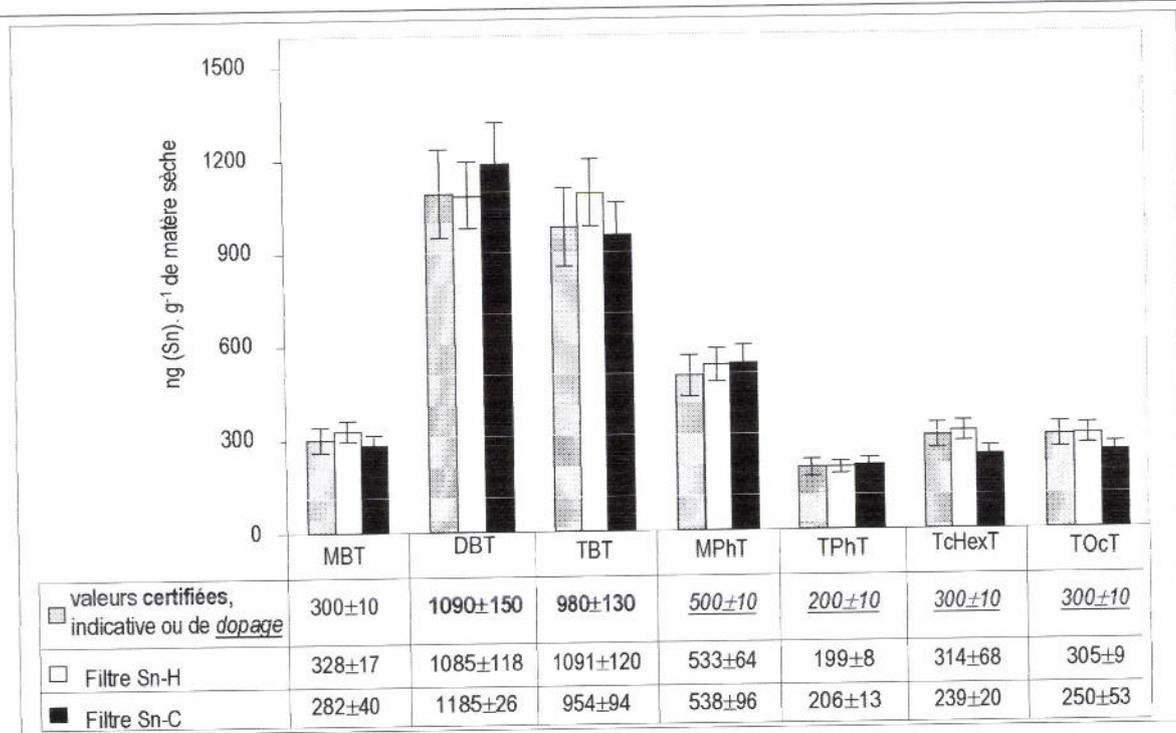


Figure 18 : Résultats de l'analyse par GC-PFPD avec les filtres Sn-C et Sn-H du PACS 2 dopé

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. 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 36 :

Tableau 36 : Détermination de la teneur en composés organostanniques dans une eau de rivière dopée

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

Les concentrations mesurées avec la technique GC-PFPD optimisée corrélient 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 satisfaisants.**

### 11.2. 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 les recommandations IUPAC qui préconisent la réalisation de 20 échantillons de blanc afin d'estimer la moyenne de la ligne de base et son écart-type.

Ainsi on a la relation suivante :

$$LD = \frac{2t \cdot \sigma}{K'_{i/E}}$$

- avec :
- t : coefficient de Student dans un intervalle de confiance de 95% (généralement, on considère  $2t = 3$ ),
  - $\sigma$  : écart-type du bruit de fond calculé sur 20 échantillons de blanc,
  - $K'_{i/E}$  : 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 37. 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 37 : Limites de détection des onze composés organostanniques

	FPD *		PFPD			
	Filtre interférentiel		Filtre Sn-H		Filtre Sn-C	
	LDrelatives** ng(Sn)/L	LDabsolues pg(Sn)	LDrelatives** ng(Sn)/L	LDabsolues pg(Sn)	LDrelatives** ng(Sn)/L	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) \*\* : injections de 2  $\mu$ L

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. L'utilisation de l'injection large volume permet encore d'augmenter le potentiel analytique. Les limites de détection relatives deviennent ainsi toutes inférieures ou égales à 0.1 ng(Sn)/L (excepté pour le MPhT : 0.25ng(Sn)/L). La LVI permet donc d'accroître la sensibilité relative de la méthode d'environ 4 à 20 fois pour la plupart des organoétains.

Désormais, les limites de détection pouvant être atteintes sont de l'ordre de quelques dizaines à quelques centaines de pg(Sn)/L pour les onze composés organostanniques étudiés. 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).

### 11.3. 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). Elles sont calculées selon :

$$LQ = \frac{3.S_b}{K'_{VE}}$$

avec :

- $S_b$  : valeur moyenne du bruit de fond calculée sur 20 échantillons de blanc,
- $K'_{VE}$  : 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 38 :

Tableau 38 : Limites de quantification des onze composés organostanniques

	LQ ng(Sn)/L**		
	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	14.2	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) ; \*\*: volume injecté : 2 $\mu$ L

L'utilisation du PFPD permet de diminuer les limites de quantification par rapport à celles 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 selon les composés à partir d'une quantité injectée de 2 $\mu$ L. En

utilisant l'injection large volume, on peut encore abaisser ces LQ qui deviennent toutes inférieures à 0.4 ng(Sn)/L (de l'ordre de 0.2 ng(Sn)/L pour un volume injecté de 50 $\mu$ L et pour tous les composés, excepté pour le MPhT).

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.

#### 11.4. 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  $\mu$ L de solutions standard contenant des concentrations croissantes des onze composés organostanniques.

Le domaine de linéarité de chaque composé est présenté dans le Tableau 39 :

Tableau 39 : 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 pour les di- et trisubstitués et à 600 ng(Sn)/L pour les monosubstitués.

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- 1) 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
- 2) Bancon-Montigny, Ch. (2001) Thèse d'Université- Optimisation d'une technique analytique couplée (GC-PFPD) pour la spéciation des composés organostanniques- Application à leur suivi dans le cycle hydrologique- Université de Pau
- 3) 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.
- 4) Bancon-Montigny, Ch., Lespes G. et Potin-Gautier, M. (2000) Improved routine speciation of organotin compounds in environmental samples by pulsed flame photometric detection. *J. Chromatogr. A*, **896**, 149-158.
- 5) Becker Van Slooten, K., Merlini, L., Stegmüller, A-M., de Alencastre, F. et Tarradellas, J. (1994). Contamination des boues de stations d'épuration suisses par les organoétains. *Gaz Wasser. Abwasser*. **2**, 104-110.
- 6) 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.
- 7) 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.
- 8) Bueno, M., Astruc, A., Astruc, M. et Behra, P.(1998) Dynamic sorptive behavior of tributyltin on quartz sand at low concentration levels: Effect of pH, flow rate, and monovalent cations. *Environ. Sci. Technol.* **32**, 3919-3925.
- 9) Ceulemans, 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 Environ Anal. Chem.* **52**: 113-125.
- 10) Carlier-Pinasseau, C., (1996a) Spéciation des composés organostanniques dans le réseau hydrologique en GC-FPD après éthylation par NaBEt<sub>4</sub> développement analytique Thèse de doctorat de l'Université de Pau et des Pays de l'Adour n°348, 164 p..
- 11) Carlier-Pinasseau, C., Lespes,G. et Astruc, M. (1996b) Determination of butyltin & phenyltin by GC-FPD following ethylation by NaBEt<sub>4</sub>. *Appl.Organometal. Chem.* **10**: 505-512.
- 12) 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.
- 13) Carlier-Pinasseau, C., Lespes, G. et Astruc, M. (1997) Validation of organotin compound determination in environmental samples using NaBEt<sub>4</sub> ethylation and GC-FPD. *Environmental Technology.* **18**: 1179-1186.

## Références bibliographiques

- 14) Chau, Y., Yang, F., Brown, M. et Maguire, R.J. (1997b) Occurrence 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.
- 15) COM (2000) 469 final Livre vert : Problèmes environnementaux du PVC. *Commission des Communautés Européennes*.
- 16) Cooney, J.J., et Wuertz, S. (1989) Toxic effects of tin compounds on microorganism. *J. Industr. Microbiol.* **4**, 375-402.
- 17) Craig, P.J. (1980). The feasibility of environmental methylation for tin : an assessment. *Env. Technol. Letter* **1**, 225-234.
- 18) 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.
- 19) Dauchy, X. (1993) Thèse d'Université- Spéciation des butylétains dans les sédiments par couplage HPLC-ICP-MS- Université de Pau
- 20) De Mora, S. J. et Pelletier, E. (1997) Environmental tributyltin research : past, present, future. *Environ. Technol.* **18**, 1169-1177.
- 21) De Stephano, C., Foti, C., Gianguzza, A., Millero, F.J. et Sammartano, S. (1999a) Hydrolysis of  $(\text{CH}_3)_3\text{Sn}^+$  in various salt media. *Journal of Solution Chemistry* **28**, n°7, 959-872.
- 22) De Stephano, C., Foti, C., Gianguzza, A., Marrone, F. et Sammartano, S. (1999b) Hydrolysis of methyltin(IV) trichloride in aqueous NaCl and  $\text{NaNO}_3$  solutions at different ionic strengths and temperatures. *Appl. Organometal. Chem.* **13**, 805-811.
- 23) Donard, O.F.X., Quevauviller, P., Bruchet A. Tin and organotin speciation during wastewater and sludge treatment processes- *Water research*, **27** (1993) 1085-1089.
- 24) Dooley, C.A. (1986) Response of bioluminescent Bacteria to alkyltin compounds. *Organotin Symp. Oceans '87* **4**, 1517-1524.
- 25) 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.
- 26) 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.
- 27) 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.
- 28) 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.
- 29) Fent, K. (1996) Les effets des substances traces. *EAWAG news juillet* 1996, 8-12 & 54. 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.

## Références bibliographiques

- 30) 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.
- 31) Héninger, I. (1997) Développement de méthodes analytiques pour la spéciation du sélénium et de l'étain dans les stations d'épuration d'eaux résiduares urbaines. *Thèse n°381*, p.243 Université de Pau et des Pays de l'Adour.
- 32) 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.
- 33) 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.
- 34) 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.
- 35) 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.
- 36) Keijzer, T. J. S. et Loch, J.P.G. (1994) Accumulation of HNO<sub>3</sub>-extractable tin in agricultural and non-agricultural soil by the use of triphenyltinacetate. *Water, Air and Soil Pollution* **84**, 287-301.
- 37) Kortland, E. et Stonkhorst, J., (1998) An issue to substance : TBT in marine antifouling paints, *National institute for Coastal and Marine Management/RIKZ*, NL 3-15.
- 38) Krugh, B. W. et Miles, D. (1996) Monitoring the effects of five nonherbical pesticide chemicals on terrestrial plants using chlorophyll fluorescence. *Environmental Toxicology and Chemistry* **15**, n°4: 495-500.
- 39) 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.
- 40) 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.
- 41) Liu, D. et Thompson, K. (1986) Biochemical responses of bacteria after short exposure to alkyltins. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* **36**, 60-66.
- 42) 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. Technol.* **16**: 698-702.
- 43) Maguire, R. J. (1986) Review of the occurrence, persistence and degradation 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.
- 44) Maguire, R. J. (1991) Aquatic environmental aspects of non-pesticidal Organotin Compounds. *Water Pollution Research Journal of Canada* **26**, 243-360.

## Références bibliographiques

- 45) 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.
- 46) Muller, M.D. (1984) Tributyltin detection at trace levels in water and sediments using GC with flame photometric detection and GC-MS. *Fresenius Z. Anal. Chem.* **317**, 32-36.
- 47) 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-...
- 48) Schebek, L. et Andrae, M.O. (1991), Methyl- & butyltin compounds in water & sediments of the Rhine river. *Environ. Sci. & Technol.* **25**, 871-878.
- 49) 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.
- 50) Shawky, S. et Emons, H. (1998) Distribution pattern of organotin compounds at different trophic levels of aquatic ecosystems. *Chemosphere*, **36**, n°3, 523-535.
- 51) 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.
- 52) Simon, S. (2000) DEA- Transfert des composés organostanniques vers les plantes- Université de Pau
- 53) 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.
- 54) 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.
- 55) 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-...
- 56) Vighi, M. et Calamari, D. (1985) QSARs for organotin compounds on *Daphnia magna*. *Chemosphere* **14**, 1925-1932.
- 57) Waite, M.E., Evans, K.E., Thain, J.E. et Waldock, M.J. (1989) Organotin concentrations in the rivers Bure and Yare, Norfolk broads, England *Appl. Organometal. Chem.*, **3**, 383-391.
- 58) 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.
- 59) 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.