

Spéciation des organoétains dans les eaux et sédiments du bassin Adour-Garonne

Organotin speciation in waters and sediments in the Adour-Garonne basin

G. Lespes, C. Bancon-Montigny, S. Aguerre et M. Potin-Gautier

Volume 18, numéro 1, 2005

URI : <https://id.erudit.org/iderudit/705549ar>

DOI : <https://doi.org/10.7202/705549ar>

[Aller au sommaire du numéro](#)

Éditeur(s)

Université du Québec - INRS-Eau, Terre et Environnement (INRS-ETE)

ISSN

0992-7158 (imprimé)

1718-8598 (numérique)

[Découvrir la revue](#)

Citer cet article

Lespes, G., Bancon-Montigny, C., Aguerre, S. & Potin-Gautier, M. (2005). Spéciation des organoétains dans les eaux et sédiments du bassin Adour-Garonne. *Revue des sciences de l'eau / Journal of Water Science*, 18(1), 47-63. <https://doi.org/10.7202/705549ar>

Résumé de l'article

De par leurs nombreuses propriétés physico-chimiques, les organoétains sont très utilisés dans l'industrie et en agriculture et entrent dans la composition de nombreux produits domestiques. Ils sont cependant extrêmement toxiques et la Communauté Européenne les a classés parmi les substances prioritaires dans le domaine de l'eau.

Un suivi des organoétains a été réalisé sur onze rivières du bassin Adour-Garonne et sur l'estuaire de l'Adour. Ces composés y sont systématiquement présents, les butylétains et les octylétains étant les espèces les plus fréquemment détectées. Les concentrations varient de la limite de détection (0.2-0.5 ng(Sn)/l en moyenne) à 50 ng(Sn)/l dans les eaux, et de 15 à 300 µg(Sn)/kg dans les sédiments dulcicoles. Des pics de contamination ont été observés en fin de printemps et d'été, dans plusieurs rivières. Ils correspondent à la présence des mono-butyl- et -phénylétains principalement, leurs concentrations pouvant atteindre 700 à 900 ng(Sn)/l d'eau. Les rivières les plus contaminées sont la Garonne, le Gave de Pau, l'Adour, la Charente et le Thoré. Dans les matières en suspension de l'estuaire de l'Adour les concentrations atteignent quelques mg(Sn)/kg. L'ensemble des données recueillies a permis de mieux comprendre les origines et le devenir des organoétains dans le cycle hydrologique.

Spéciation des organoétains dans les eaux et sédiments du bassin Adour-Garonne

Organotin speciation in waters and sediments in the Adour-Garonne basin

G. LESPES*, CH. BANCON-MONTIGNY, S. AGUERRE, M. POTIN-GAUTIER

Reçu le 3 février 2004, accepté le 28 septembre 2004**.

SUMMARY

Because of their physico-chemical properties, organotin compounds (OTC) are widely used in industry and are present in a significant number of agricultural pesticides and domestic products. They are highly toxic and the European Community has listed them as priority pollutants in the aquatic environment. Organotins have been monitored in the Adour-Garonne basin and the Adour estuary. They are systematically present in the rivers, butyl- and octyltins being the species most frequently detected. These species, especially octyltins, probably come from the continuous leaching of plastic tubes. The OTC concentrations ranged from just over detection limits ($\leq 0.2-0.5$ ng (Sn)/L) to 50 ng (Sn)/L in water and from 15 to 300 μg (Sn)/kg in freshwater sediment. Important seasonal variations were also observed. Thus, at the end of spring and summer, very high monophenyltin (MPHT) concentrations of up to 700-900 ng (Sn)/L were found in the dissolved phase. This phenomenon could be partly attributed to specific triphenyltin (TPhT)-based agricultural treatments, MPHT being one of the TPhT degradation products. High monobutyltin (MBT) concentrations of up to 150 ng (Sn)/L were also detected during the same period. This latter compound comes from leaching of plastics and from tri- and di-butyltin (TBT, DBT) degradation. It represents 80 to 100% of the butyl species found in sediments.

Considering OTC concentrations, speciation and toxicity, the most contaminated rivers appeared to be the Garonne, Gave de Pau, Adour, Charente and Thoré. Urban activities have significant influence on the levels of OTC contamination for most of the rivers, demonstrating continuous OTC inputs from domestic and industrial treatment plants. This is especially the case for the Charente and Thoré rivers, where some specific industrial activities devoted to leather and wood are present close to the sampling points.

A statistical study was performed on the different physico-chemical parameters (temperature, water flow rate, dissolved oxygen concentration) and OTC

Université de Pau et des Pays de l'Adour (UPPA), Laboratoire de Chimie Analytique, UMR CNRS – UPPA 5034, Avenue de l'Université, 64000 PAU, France.

* Correspondance: Tél.: 33(0)5 59 40 76 71 - E.mail: gaetane.lespes@univ-pau.fr

** Les commentaires seront reçus jusqu'au 28 février 2006.

concentrations. A significant positive correlation between water flow rate and organotin concentrations in the dissolved phase was observed. This correlation was very important when only sampling points far from potential OTC sources were considered, the octyltin concentrations showing the strongest correlation. These observations confirm the presence of a continuous OTC diffusion into aquatic media. A comparison between the present results in Adour-Garonne and OTC monitoring performed in the Rhin-Meuse basin shows that the level of contamination was quite similar in the two basins, especially considering rivers without fluvial traffic. A similar correlation existed between OTC concentrations in the dissolved phase and water flow rate.

Special attention was given to the Adour sub-basin because of its particular geographic position and especially the large built-up area in the estuary. Butyltins remain the main OTC compound present, in terms both of frequency and concentration. According to the different sampling points in this sub-basin, mean OTC concentrations in the estuary did not appear to be really influenced by human activities located upstream, the concentrations in this part reaching 50 ng (Sn)/L in the dissolved phase. In contrast, OTC amounts found in the estuary were considerable higher. The built-up area of the estuary had a strong influence on concentrations, which were 6 to 14 times higher in the city centre than those upstream from the city (in an agricultural region). In addition to the influence of local sources, both a strong dilution effect and significant adsorption/sedimentation phenomena in the downstream region of the estuary could be important. In the suspended matter of the Adour estuary, organotin concentrations were extremely high, reaching concentrations as high as mg (Sn)/kg. Such concentrations have already been reported for nearby regions of the harbour [BRAVO *et al.* (2004)]. However, in the present case, there should be considerable concern considering the possible environmental consequences. The estuarine sediments appeared obviously contaminated by butyltins, but the concentrations were lower than those that could be expected (2000 μg (Sn)/kg maximum). This observation could be explained by water flow rates as well as the tide, which could export large amounts of suspended matter outside the estuary. MPhT and TPhT were also detected, especially in sediments from the extreme downstream region of the estuary. Their presence could be attributed to the marina. The different solid/dissolved partition coefficients were also evaluated. These partition coefficients ranged from over 40×10^4 for sediments up to 200×10^4 for suspended matter. Finally, the information on the Adour sub-basin showed that the estuary was more strongly contaminated than the upstream region.

Generally, all these data have contributed to the first evaluation of OTC contamination in the Adour-Garonne basin, and identified organotin sources. The statistical study, comparisons between the different parts of the aquatic environment, and the observation of solid/liquid distributions lead to a better understanding of the environmental fate of OTCs. Even if differences exist between the level of contamination in freshwater and estuarine environments, the ubiquitous presence of OTC must remain a subject of concern, especially with regard to the high toxicity of organotins. For example, TBT and TPhT have lethal effects on trout and algal species at aquatic concentrations in the μg (Sn)/L range or even below this concentration [TOOBY *et al.* (1975), WONG *et al.* (1982)]. Considering this high toxicity, other studies will have to be performed in order to increase the current database concerning OTC in rivers. It is also important to know the conditions that control OTC uptake by biota, in order to propose effective environmental management strategies.

Keywords: organotins, monitoring, river, hydrological cycle.

RÉSUMÉ

De par leurs nombreuses propriétés physico-chimiques, les organoétains sont très utilisés dans l'industrie et en agriculture et entrent dans la composition de nombreux produits domestiques. Ils sont cependant extrêmement toxiques et la Communauté Européenne les a classés parmi les substances prioritaires dans le domaine de l'eau.

Un suivi des organoétains a été réalisé sur onze rivières du bassin Adour-Garonne et sur l'estuaire de l'Adour. Ces composés y sont systématiquement présents, les butylétains et les octylétains étant les espèces les plus fréquemment détectées. Les concentrations varient de la limite de détection ($\leq 0,2-0,5 \mu\text{g (Sn)/l}$ en moyenne) à 50 ng(Sn)/l dans les eaux, et de 15 à 300 $\mu\text{g (Sn)/kg}$ dans les sédiments dulcicoles. Des pics de contamination ont été observés en fin de printemps et d'été, dans plusieurs rivières. Ils correspondent à la présence des mono- butyl- et -phénylétains principalement, leurs concentrations pouvant atteindre 700 à 900 ng(Sn)/l d'eau. Les rivières les plus contaminées sont la Garonne, le Gave de Pau, l'Adour, la Charente et le Thoré. Dans les matières en suspension de l'estuaire de l'Adour les concentrations atteignent quelques mg(Sn)/kg . L'ensemble des données recueillies a permis de mieux comprendre les origines et le devenir des organoétains dans le cycle hydrologique.

Mots-clés : organoétains, suivi, rivière, cycle hydrologique.

1 - INTRODUCTION

Les composés organiques de l'étain, ou organoétains, présents dans l'environnement sont essentiellement d'origine anthropique. Ils font partie des substances les plus toxiques pour les organismes aquatiques [HUANG *et al.* (1993), MOORE *et al.* (1992), PUTINTSEV et GAMEZA (1981), SEINEN *et al.* (1975), TOOBY *et al.* (1975), WONG *et al.* (1982)]. Ils ont été identifiés comme responsables des phénomènes d'imposex [BAUER *et al.* (1995), BETTIN *et al.* (1996), GIBBS et BRYAN (1996), OBERDÖSTER et MCCLELLAN-GREEN (2002)] et comme perturbateurs du métabolisme des hormones stéroïdiennes [MORCILLO et PORTE (2000)]. Ils sont également suspectés d'être des perturbateurs endocriniens pour l'homme, et ont été reconnus comme tels par la Communauté Européenne [Directive Européenne (2001)]. Certains de ces composés, tels que le tributylétain (TBT) sont à l'origine de graves pollutions [MAGUIRE (1991), MOORE *et al.* (1992), PUTINTSEV et GAMEZA (1981), SEINEN *et al.* (1975), TOOBY *et al.* (1975), STEINHAUSER *et al.* (1985), STRAND *et al.* (2003)]. Le risque d'intoxication est d'autant plus grand que les organismes vivants possèdent un fort pouvoir accumulateur de ces espèces organométalliques.

Si les composés butylés de l'étain ont été largement étudiés en milieu marin, comparativement peu de résultats sont reportés dans la littérature concernant les organoétains en milieu continental. Les données relatives à la production et à l'utilisation de ces composés montrent pourtant que la majeure partie d'entre-eux est employée en milieu industriel et agricole [BANCON-MONTIGNY (2001), COM (2000), KRUGH et MILES (1996), MOORE *et al.* (1992), STAB *et al.* (1994)]. Les organoétains sont également présents dans de nombreux pro-

duits à usage domestique, tels que les éponges, le papier, les films alimentaires ou les textiles [YAMADA *et al.* (1993), TAKAHASHI *et al.* (1999)]. L'utilisation de pesticides ou les eaux usées constituent donc des sources d'apport potentiel dans l'écosystème aquatique continental [BECKER VAN SLOOTEN *et al.* (1994), EBDON *et al.* (1998), HENINGER *et al.* (1998)].

Une précédente étude menée sur le bassin Rhin-Meuse a mis en évidence la contamination systématique du milieu dulcicole par les butyl- et phénylétains [CARLIER-PINASSEAU *et al.* (1997a), LESPESES et MONTIGNY (1997)]. Les concentrations dans la phase dissoute variaient entre 10 et 80 ng(Sn)/l, tandis que les matières en suspension (MES) et les sédiments se sont révélés contenir respectivement de 5 à 70 et de 8 à 15 µg(Sn)/kg. Compte tenu de ces données, un suivi des organoétains a été réalisé sur le bassin Adour-Garonne et l'estuaire de l'Adour. Les résultats obtenus sont présentés dans cet article. Ils constituent le premier état des lieux effectué dans le sud-ouest de la France.

2 – MATÉRIELS ET MÉTHODE

2.1 Appareillage

L'analyse de spéciation repose sur l'utilisation d'un chromatographe Varian 3800 (Walnut Creek, CA, USA) équipé d'un détecteur par photométrie de flamme pulsée, avec un filtre optique BG12 à 390 nm. Préalablement les organoétains sont séparés par chromatographie en phase gazeuse (GC), à l'aide d'une colonne capillaire apolaire (OHIO VALLEY, USA) (30 m x 0,25 mm d_i , phase en polydiméthylsilicone d'épaisseur 0,25 µm). Les conditions opératoires ont été précédemment optimisées au laboratoire [BANCON-MONTIGNY *et al.* (2000)].

2.2 Réactifs

Les organoétains sont tous obtenus sous forme de chlorures. Les composés suivants proviennent de chez Aldrich (Milwaukee, WI, USA): monobutylétain (MBT, 95 %), dibutylétain (DBT, 97 %), tributylétain (TBT, 96 %), monophénylétain (MPhT, 98 %), diphenylétain (DPhT, 96 %), triphenylétain (TPhT, 95 %), monoocetylétain (MOT, 90 %), dioctylétain (DOT, 90 %), trioctylétain (TOT, 100 %) et tricyclohexylétain (TCHexT, 99 %). Le chlorure de tripropylétain (TPrT, 98 %) a été obtenu chez Strem Chemicals (Bischoffshausen, France).

Des solutions standard mères contenant 1 000 mg (Sn)/l ont été préparées dans le méthanol. Stockées à + 4 °C dans le noir, elles sont stables au moins un an [LESPESES (1995)]. Les solutions standards filles à 10 mg (Sn)/l et 0,1 mg (Sn)/l ont été obtenues par dilution des solutions mères dans du méthanol et de l'eau successivement. Elles ont été préparées hebdomadairement et quotidiennement respectivement et stockées également à + 4 °C dans le noir. Le méthanol et l'éthanoate de sodium proviennent de chez Prolabo. Les acides chlorhydrique, nitrique et éthanoïque ont été obtenus chez Merck (Darmstadt, Germany), l'isooctane chez Fluka (Buchs, Switzerland). L'eau déionisée utilisée est de qualité 18,2 MΩ (système Millipore).

Le tétraéthylborate de sodium (NaBeT_4) utilisé pour la dérivation a été obtenu chez Strem Chemicals. Les solutions de NaBeT_4 (2 % dans l'eau déionisée) ont été préparées au fur et à mesure des analyses. Tous les réactifs utilisés sont de qualité « pour analyse ». La verrerie a été décontaminée durant une nuit minimum dans une solution à 10 % (v/v) d'acide nitrique, puis rincée à l'eau déionisée avant utilisation.

2.3 Échantillonnage

Les eaux douces et les sédiments ont été échantillonnés dans 11 différentes rivières (figure 1) considérées comme représentatives du bassin Adour-Garonne au regard des activités industrielles et agricoles ou de la présence de stations d'épuration. Pour les sites urbains, l'échantillonnage a été réalisé en amont et en aval des villes, comme le montre le tableau 1.

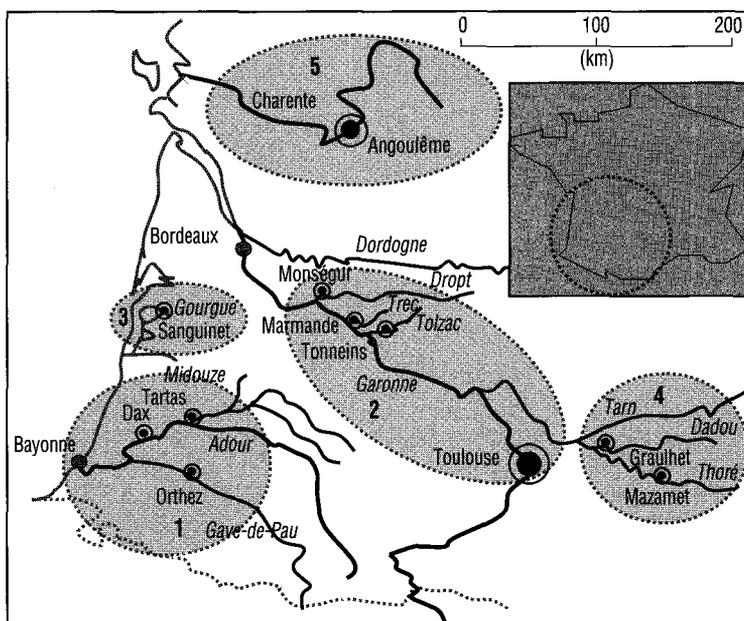


Figure 1 Présentation des sites d'échantillonnage du Bassin Adour-Garonne.
Sampling sites in the Adour-Garonne Basin.

Les eaux ont été collectées tous les 28 jours durant 9 mois entre février et octobre 2001. Les sédiments de surface ont été échantillonnés en été (juillet et septembre 2001).

Un suivi spécifique a été réalisé dans l'estuaire de l'Adour entre 2000 et 2001. Pour cela, une première campagne d'échantillonnage des eaux, sédiments de surface et matières en suspension (MES) a été réalisée sur une trentaine de points, et sur une distance d'environ une vingtaine de km, de l'amont

Tableau 1 Les différents points d'échantillonnage dans le Bassin Adour-Garonne.**Table 1** The different sampling points in the Adour-Garonne Basin.

Sous bassin	Rivière	Échantillonnage	Code	Activités	Sous bassin	Rivière	Échantillonnage	Code	Activités	
1	Adour	Amont Dax	AD1	A	2	Garonne	Amont Toulouse	GA1	A, B	
		Aval Dax	AD2	B, S			Aval Toulouse	GA2	S	
	Gave de Pau	Amont Orthez	GAP1	B			Dropt	Montségur	DR	A
		Aval Orthez	GAP2	S			Trec	Marmande	TRE	M
	Midouze	Amont Tartas	MI1	A, B			Tolzac	Fauillet	TO	M
		Aval Tartas	MI2	B						
3	Côtier	Gourgues	Sanguinet	GOU	B		Amont Mazamet	TH1	C	
5	Charente	Amont Angoulême	CHA1	A, B	4	Tarn-Aveyron	Aval Mazamet	TH2	C	
		Aval Angoulême	CHA2	S			Dadou	Amont Graulhet	DA1	C
								Aval Graulhet	DA2	C

A : Agro-alimentaire ; B : industrie du bois et de la pâte à papier ; S : Station d'épuration ; C : industrie du cuir ; M : activités maraîchères.

de l'agglomération de Bayonne-Anglet-Biarritz (ci-après appelée Bayonne) jusqu'à la partie aval de l'estuaire. Ce « screening » initial nous a permis de sélectionner trois zones d'échantillonnage, en amont de l'agglomération (zone agricole essentiellement avec quelques rejets domestiques), intra-agglomération (rejets industriels et domestiques) et en aval de l'agglomération (activités portuaires avec rejets industriels). Cette dernière zone correspond à l'aval de l'estuaire. Une à deux campagnes annuelles d'échantillonnage ont alors été réalisées.

L'ensemble des échantillons collectés ont été traités (acidification pour les eaux, lyophilisation pour les sédiments) et conservés (+ 4 °C et - 20 °C respectivement) suivant une procédure précédemment optimisée et validée au laboratoire [BANCON-MONTIGNY *et al.* (2001)]. Les matières en suspension ont été collectées par filtration des eaux à 0,45 µm, sur site. Elles ont ensuite été traitées de façon similaire aux sédiments.

2.4 Protocole analytique

La mise en solution des organoétains contenus dans les sédiments et MES a été réalisée par extraction dans de l'acide acétique glacial, après mise en contact du matériau solide et la solution acide, et agitation durant une nuit [CARLIER-PINASSEAU *et al.* (1997b)].

Préalablement à l'analyse, les organoétains contenus dans les eaux ou les extraits acides sont éthylés, afin que les analytes soient suffisamment stables et volatils pour être séparés par GC. La réaction de dérivation est réalisée à pH 4,8 à l'aide du tétraéthylborate de sodium. Les organoétains éthylés sont simultanément extraits dans un solvant organique, l'isocotane. Après séparation des phases aqueuse et organique, quelques µl d'isooctane contenant les organoétains sont injectés dans le GC-PFPD.

La quantification des organoétains se fait complémentirement par ajouts dosés puis étalonnage interne, l'étalon interne étant le tripropylétain (TPrT) [BANCON-MONTIGNY *et al.* (2001), CARLIER-PINASSEAU *et al.* (1997b)].

Le contrôle de l'exactitude de la méthode a été réalisée pour chaque série d'analyses par l'analyse d'une eau de rivière dopée et d'un sédiment de référence, le PACS-2 (provenant du National Research Council of Canada, NRCC) certifié en DBT et TBT, avec une valeur indicative en MBT et dopé en les autres organoétains. La répétabilité de l'analyse a été évaluée à partir de 12 répliquats. Elle est comprise entre 1 et 8 % dans l'eau et entre 2 et 15 % dans le sédiment. Les taux de recouvrement (définis comme la valeur de concentration trouvée sur la valeur certifiée ou de dopage) sont, à la fois pour le sédiment certifié et l'eau de rivière dopée, de 100 % pour l'ensemble des composés organostanniques.

3 – RÉSULTATS ET DISCUSSION

3.1 Niveau de contamination

Le suivi réalisé sur le bassin Adour-Garonne a permis de mettre en évidence la présence quasi systématique des organoétains dans les 11 rivières étudiées, à des niveaux de concentrations (la concentration en organoétains étant égale à la somme des concentrations de tous les organoétains présents dans un échantillon donné) de l'ordre de 2 à 50 ng(Sn)/l dans la phase dissoute, comme le montre le tableau 2. Les espèces les plus fréquemment détectées sont les butylétains, le MBT ayant été décelé dans tous les prélèvements. Des pics de contamination ont été observés, en fin de printemps et d'été, dans plusieurs rivières. Ils correspondent à la présence de composés butylés (50 à 150 ng(Sn)/l, MBT principalement) et/ ou phénylés (50 à 700 ng(n)/l, MPhT principalement). Les concentrations maximales en organoétains ont pu alors atteindre 900 ng(Sn)/l d'eau. Le triphénylétain entre dans la composition de nombreux pesticides et son temps de demi-vie dans les eaux de surface a été estimé à quelques dizaines de jours (BANCON-MONTIGNY *et al.* (2001), CARLIER-PINASSEAU *et al.* (1997a), EBDON *et al.* (1998)). La présence de ses produits de dégradation (DPHT et MPhT) dans le compartiment aqueux semble donc assez logiquement liée aux activités agricoles. Les octylétains ont également été fréquemment détectés dans les eaux, avec de faibles concentrations, le MOT étant quantifié dans plus de la moitié des échantillons analysés. La présence des octylétains provient très probablement du lessivage continu des matières plastiques constituant notamment les canalisations d'eau. Cette hypothèse est confirmée par le fait que les concentrations de ces composés en aval des villes sont généralement supérieures à celles en amont, en particulier dans les cas des agglomérations importantes comme Toulouse et Angoulême.

Les sédiments sont aussi apparus systématiquement contaminés, avec des concentrations en organoétains variant de 15 à 300 µg (Sn)/kg. Le tableau 3 présente les concentrations moyennes trouvées en chaque point de prélèvement. La comparaison des données des tableaux 2 et 3 permet de noter que les mêmes espèces sont généralement détectées dans la phase dissoute et dans les sédiments. Le monobutylétain est l'espèce prédominante, avec des concentrations comprises entre 10 et 30 µg(Sn)/ kg dans la plupart des prélèvements. Il provient à la fois du lessivage des matières plastiques, mais également de la dégradation du DBT et du TBT. Il représente, pour neuf des onze rivières étudiées, 80 à 100 % des butylétains quantifiés. Il est probable que la biodégradation des espèces butylées soit assez quantitative, soit durant leur diffusion dans le milieu et leur transport vers les sédiments, soit dans les sédiments eux-mêmes, ces sédiments ayant été prélevés en surface, ce qui expliquerait la présence systématique du MBT. Pour les sites urbains du Thoré et de la Charente, les concentrations en butylétains dans les sédiments sont en proportion beaucoup plus élevées que celles mesurées dans les échantillons provenant des autres rivières. Les octylétains (dont la somme des concentrations reste toujours inférieure à 5 µg(Sn)/kg) sont également systématiquement détectés dans les sédiments de toutes les rivières, mis à part ceux de la Midouze. Les trois phénylétains ont également été détectés dans tous les sédiments analysés, sauf ceux provenant de cette même rivière. La Charente et le Thoré apparaissent encore les plus contaminés en ces trois espèces.

Tableau 3 Gammes de concentrations moyennes en organoétains trouvées dans les sédiments.**Table 3** Mean organotin concentration ranges found in the sediments.

Bassin		Concentrations ($\mu\text{g}(\text{Sn})/\text{l}$)								
		MBT	DBT	TBT	MPhT	DPhT	TPhT	MOT	DOT	TOT
1 Adour	AD1	13 - 16	1,43 \pm 0,03	2,2 \pm 0,4	0,50 - 6,6	< 0,1	< 0,1 - 0,34	< 0,1 - 0,78	< 0,1 - 0,49	< 0,1 - 0,44
	AD2	13 - 30	0,8 - 1,4	1,5 \pm 0,1	0,4 - 1,6	< 0,1	< 0,1 - 0,19	1,33 \pm 0,06	2 - 4	< 0,1 - 0,96
	GAP1	16 - 29	< 0,1 - 2,2	1,3 - 2,1	< 0,03	< 0,03	< 0,03	1,5 \pm 0,1	< 0,03	< 0,03
	GAP2	14 - 33	< 0,1 - 1,7	< 0,1 - 1,5	< 0,03	< 0,03	< 0,03 - 0,15	< 0,03	< 0,03	< 0,03
	MI1	23 - 29	1,5 - 7	1,9 - 3,6	< 0,03	< 0,03	< 0,03	< 0,03	< 0,03	< 0,03
	MI2	14 - 32	0,5 - 1,2	< 0,1 - 1,5	< 0,03	< 0,03	< 0,03	< 0,03	< 0,03	< 0,03
2 Garonne	GA1	19 - 29	1,0 - 3,9	1,4 - 13,7	< 0,03 - 0,18	< 0,03	< 0,03	0,28 - 1,01	< 0,03 - 0,89	< 0,03
	GA2	23 - 40	2,1 - 3,3	2,5 - 3,6	< 0,03 - 0,48	< 0,03 - 0,16	< 0,03 - 0,14	0,56 - 3,5	0,57 - 3,9	< 0,03
	DR	8,8 - 40,5	< 0,03 - 0,7	< 0,03 - 1,32	< 0,03 - 0,39	< 0,03 - 0,09	< 0,03 - 0,36	< 0,03 - 0,76	< 0,03 - 0,5	< 0,03 - 0,85
	TRE	13 - 31	1,1 \pm 0,2	0,6 - 3,3	0,49 - 1,8	< 0,03 - 0,09	< 0,03 - 0,14	< 0,03 - 0,19	< 0,03 - 0,60	< 0,03 - 1,36
	TO	11 - 33	0,40 - 0,60	1,78 - 2,8	0,41 - 2,9	< 0,03 - 0,26	< 0,03 - 0,45	< 0,03 - 1,47	< 0,03 - 0,25	< 0,03 - 0,60
3 Côtier	GOU	14 - 38	< 0,03 - 1,8	3 - 6	< 0,03 - 1,2	< 0,03 - 0,06	< 0,03 - 0,04	< 0,03 - 0,67	< 0,03 - 0,96	< 0,03 - 0,64
4 Tarn- Aveyron	DA1	11 - 24	< 0,03 - 0,34	< 0,03 - 2,0	0,65 - 4,1	< 0,03 - 2,9	< 0,03 - 2,9	< 0,03	< 0,03 - 2,7	< 0,03
	DA2	17 - 38	2,0 - 3,4	2,8 - 7,1	0,5 - 6,9	< 0,03 - 0,14	< 0,03 - 0,10	< 0,03 - 0,61	< 0,03 - 0,30	< 0,03 - 2,2
	TH1	1 - 48	2,3 - 15	5,3 - 7,4	13 - 40	0,23 - 7,7	< 0,03 - 0,12	0,20 - 4,8	< 0,03 - 0,13	< 0,03 - 0,4
	TH2	33 - 125	13 - 87	20 - 89	< 0,03 - 0,49	< 0,03 - 0,04	< 0,03 - 0,09	< 0,03 - 1,4	< 0,03 - 0,86	< 0,03 - 0,68
5 Charente	CHA1	21 - 38	1,2 - 15	1,4 - 2,5	2,9 - 5,1	< 0,03	< 0,03 - 0,52	< 0,03	< 0,03	< 0,03 - 1,4
	CHA2	39 - 48	8 - 37	< 0,03 - 4,3	< 0,03 - 3,4	< 0,03 - 2,3	< 0,03 - 3,9	< 0,03 - 4,07	< 0,03 - 3,5	< 0,03

La comparaison avec une précédente étude réalisée sur quatre rivières du bassin Rhin-Meuse [LESPEL et MONTIGNY (1997)] montre que le niveau de contamination de la phase dissoute est assez similaire sur les deux bassins. Ceci est particulièrement vrai pour les rivières sans activité spécifique (pas de trafic fluvial en particulier). Des pics de contamination avaient également été observés en été, sur le Rhin. Mais dans ce cas, ils correspondaient à de très fortes concentrations en butylétains et avaient été attribués à des activités saisonnières d'entretien des installations portuaires, puisque l'activité fluviale est très importante sur ce cours d'eau.

La considération des niveaux de concentration à la fois dans la phase dissoute et les sédiments montre que l'Adour, le Gave de Pau et la Garonne apparaissent globalement les plus contaminés. En effet, les concentrations en organoétains dans la phase dissoute sont les plus fortes (30 à 110 ng (Sn)/l dans la phase dissoute), avec ponctuellement des valeurs extrêmement élevées, de plusieurs centaines de ng(Sn)/l. Bien qu'il soit difficile de faire un lien entre ces trois sites dont les activités diffèrent, il semble qu'il puisse y avoir une relation avec la culture du maïs, que l'on retrouve en ces trois lieux. La Charente à Angoulême et le Thoré à Mazamet apparaissent également très contaminés, de par les fortes concentrations détectées dans les sédiments (> 50 µg(Sn)/kg). Bien que pour la plupart des rivières, les concentrations en organoétains en aval des villes soient plus importantes que celles en amont, ceci apparaît particulièrement vrai dans le cas de la Charente et du Thoré. Cette observation confirme l'incidence des rejets urbains (stations d'épuration...) et/ou industriels qui contribuent à relarguer de façon continue les polluants dans les rivières. Une des conséquences directes, dans le cas de ces deux cours d'eau, est que les sédiments apparaissent plus contaminés que ceux des autres rivières. Ceci démontre également la présence de rejets très proches des lieux d'échantillonnage. Dans le cas du Thoré, et compte tenu de la forte activité liée à l'industrie du cuir, il est probable que l'utilisation de biocides contenant du tributyl-, voire du triphénylétain induise un rejet direct de ces composés dans la rivière et leur stockage rapide dans les sédiments.

Les concentrations en organoétains dans la phase dissoute de la Gourgue, de la Midouze, du Dropt, du Trec et du Tolzac sont comparativement moins fortes que pour les autres sites (somme des concentrations en organoétains toujours inférieure à 50 ng(Sn)/l, voire inférieure à 25 ng(Sn)/l dans le cas du Tolzac), alors que celles dans les sédiments sont du même ordre de grandeur (exception faite du Thoré et de la Charente). Ces différents points d'échantillonnage correspondent à des zones plutôt rurales, avec des activités agricoles ou liées à la forêt. La contamination apparaît donc plus diffuse et directement en rapport avec ces activités, les concentrations étant plus élevées en période estivale.

3.2 Étude de corrélation et variabilité

Parallèlement à l'analyse de spéciation des organoétains, différents paramètres physico-chimiques tels que la température, le débit, la concentration en oxygène dissous... ont été mesurés. Une étude statistique (analyse en composantes principales, ACP) réalisée à partir de ces différentes données a permis de mettre en évidence une corrélation positive entre le débit et les concentrations en organoétains dans la phase dissoute, comme le montre la figure 2.

Cette corrélation est d'autant plus forte ($r > 0,8$) que l'on ne considère pas les sites situés près des rejets (en particulier ceux en aval des villes), et donc que l'on ne prend en compte que la contamination diffuse. Une étude plus détaillée montre que c'est la concentration en octylétains qui présente la plus forte corrélation avec le débit. Ceci confirme l'hypothèse d'un apport continu et régulier en ces composés dans le milieu aquatique. Il est intéressant de noter que la même corrélation entre concentrations en organoétains dans la phase dissoute et débit avait été établie pour les rivières du bassin Rhin-Meuse.

L'étude de la variabilité spatio-temporelle des concentrations en organoétains dans la phase dissoute montre que les rivières peuvent être regroupées en deux classes: la première, correspond à des rivières où de fortes variations temporelles sont observées: Gave de Pau, Adour, Garonne, Dropt, Trec et Tolzac; la seconde regroupe des rivières pour lesquelles la somme des concentrations en organoétains varie peu, entre 15 et 30 ng(Sn)/l: Midouze, Thoré et Charente. Ceci est essentiellement lié au type d'activités humaines constituant les sources d'apport en organoétains (sources agricoles et/ou saisonnières diffuses ou sources industrielles et/ou urbaines proches des sites d'échantillonnage), ainsi qu'aux variations des débits d'eau, propres à chaque rivière, selon sa situation géographique.

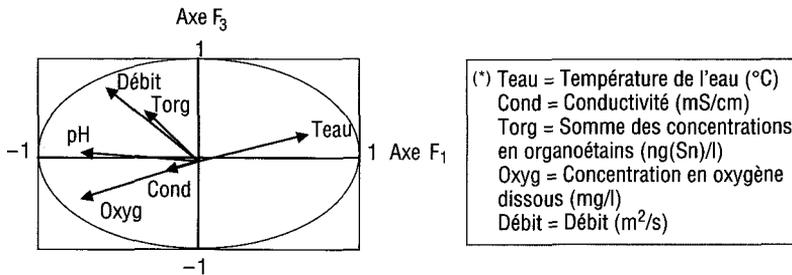


Figure 2 Corrélation entre les différents paramètres physico-chimiques(*) et les concentrations en organoétains (T_{org}) dans les rivières du bassin Adour-Garonne.

Correlation among different physico-chemical parameters and organotin concentrations (T_{org}) in Adour-Garonne rivers.

3.3 Cas du sous-bassin Adour

Concernant plus particulièrement le sous-bassin Adour, les informations recueillies en amont (Gave de Pau à Orthez et Adour à Dax) et dans l'estuaire (amont, centre et aval de l'agglomération de Bayonne) peuvent être comparées. Les butylétains sont les composés très majoritairement présents, particulièrement dans l'estuaire. Leurs concentrations mesurées sur ces cinq sites durant l'été et l'hiver dans l'eau et les matières en suspension ainsi que celles mesurées durant l'été dans les sédiments sont présentées dans le tableau 4.

Tableau 4 Concentrations moyennes en butylétains dans la phase dissoute et les sédiments du sous-bassin Adour.**Table 4** Mean butyltin concentrations in the dissolved aqueous phase and sediments of the Adour sub-basin.

		Estuaire Adour			Amont Estuaire	
		Aval Bayonne	Intra-Bayonne	Amont Bayonne	Adour Dax aval	Gave de Pau Orthez aval
Eau (ng(Sn)/l)	Hiver	18 ± 2	126 ± 7	9,0 ± 0,6	8,2 ± 0,6	5,0 ± 0,6
	Été	1,5 ± 0,2	17 ± 1	3,0 ± 0,3	14 ± 2	13 ± 2
MES (mg(Sn)/kg)	Hiver	5,1 ± 0,3	9,3 ± 0,3	nd	nr	nr
	Été	2,72 ± 0,01	5,5 ± 0,2	nd	nr	nr
Sédiments (µg(Sn)/kg)	Été	735 ± 40	2073 ± 55	50 ± 3	33 ± 5	39 ± 6

nd : non détecté ; nr : non réalisé.

Il est intéressant de noter que la ville d'Orthez n'a qu'une influence limitée sur le niveau de contamination du Gave de Pau. Il en est de même pour l'Adour, en aval de la ville de Dax. Les concentrations moyennes mesurées dans les prélèvements d'eau de ces deux rivières peuvent atteindre ponctuellement 50 à quelques centaines de ng(Sn)/l. En hiver, à Orthez, Dax et en amont de Bayonne, les niveaux de concentrations sont les mêmes, ce qui témoigne d'une contamination extrêmement diffuse. En été par contre, à Orthez et Dax, les concentrations sont plus fortes que celles à l'amont de Bayonne. Il est possible que les activités touristiques de ces deux villes contribuent à augmenter ponctuellement les rejets urbains et donc les sources en composés organostanniques. Par contre, l'agglomération de Bayonne représente incontestablement une source d'apport très important, quelle que soit la saison. En effet, les concentrations dans la phase dissoute sont 6 à 14 fois plus importantes entre l'amont et le centre de l'agglomération. Les concentrations en aval de Bayonne restent toujours significativement plus faibles qu'au centre. Ceci d'une part confirme qu'il existe des sources d'apport très importantes dans la zone urbanisée et, d'autre part, montre qu'il existe un fort effet de dilution vers l'aval de l'estuaire et/ou un effet de sédimentation.

Les sédiments analysés en été présentent en amont de l'agglomération de Bayonne et en amont de l'estuaire (à Dax et Orthez) un niveau de contamination en organoétains similaire, entre 30 et 50 µg(Sn)/kg. En revanche, et tout comme pour la phase dissoute, les concentrations en butylétains au centre ou en aval de l'agglomération sont 15 à 40 fois plus importantes que celles en amont. Le transfert des organoétains entre phase dissoute et phase solide semble être important, compte tenu des concentrations fortes, voire extrêmement fortes, mesurées dans les phases solides au centre de l'agglomération (supérieures à 2 à 5 mg(Sn)/kg de sédiment ou de MES). De telles concentrations ont déjà été détectées dans d'autres études, et en particulier lors de contaminations accidentelles par du TBT ou près de bassins de carène [BRAVO *et al.* (2004)].

Parmi les trois espèces butylées détectées, le MBT est toujours présent, avec des concentrations variant de 45 à 400 $\mu\text{g}(\text{Sn})/\text{kg}$ dans les sédiments, ce qui représente 60 à 80 % de la concentration totale en butylétains. Le MPhT est également détecté dans les sédiments en amont de l'agglomération, à des concentrations de 150 à 200 $\mu\text{g}(\text{Sn})/\text{kg}$. Sa présence peut être attribuée aux activités agricoles, mais il est probable que d'autres sources existent et/ou qu'un phénomène d'accumulation intervienne dans cette zone, compte tenu des valeurs fortes trouvées. Le TPhT et surtout le MPhT (concentration égale à $389 \pm 15 \mu\text{g}(\text{Sn})/\text{kg}$) ont également été décelés dans les sédiments de la zone aval de l'agglomération. Leur présence est attribuée aux activités portuaires et en particulier au port de plaisance.

Ces différentes données montrent que si l'estuaire de l'Adour en amont est contaminé, essentiellement de manière diffuse, il existe un apport en organoétains très localisé et très important au niveau de l'agglomération de Bayonne. Les rejets urbains, mais également les activités industrielles directement liées avec l'activité maritime contribuent à une contamination du milieu, essentiellement par les espèces butylées. Ces composés, très peu solubles, sont rapidement adsorbés sur la phase particulaire. L'évaluation des coefficients de partition (K_p) phase solide/phase dissoute donne une valeur d'environ $40 \cdot 10^4$ pour les sédiments et un K_p de l'ordre de $200 \cdot 10^4$ concernant les MES. Cette différence pourrait s'expliquer par le fait que, compte tenu des marées et des courants, une part importante des matières en suspension contaminée en organoétains ne sédimente pas dans l'estuaire, mais encore plus en aval. Compte tenu de la forte toxicité des organoétains à de très faibles teneurs, de leur capacité à se stocker dans les sédiments et à être relargués lors de la remise en suspension des matières sédimentaires, les valeurs de concentration trouvées sont préoccupantes non seulement pour l'écosystème estuarien, mais aussi pour les activités qui en dépendent.

4 - CONCLUSION

Le bilan de contamination effectué sur le bassin Adour-Garonne a démontré la présence systématique des organoétains dans les eaux de surface. Les butyl- mais également les octylétains sont retrouvés très fréquemment. Les concentrations en butyl- et phénylétains varient fortement, notamment dans la phase dissoute. Les rejets urbains constituent des sources d'apport continu. Les activités industrielles et agricoles peuvent également engendrer le relargage de quantités ponctuellement extrêmement importantes. Les organoétains se concentrent dans la phase particulaire et se stockent dans les sédiments. Les concentrations trouvées sur les sites urbains tels que ceux du Thoré en témoignent. Dans ce cas, et lorsque l'adsorption et la sédimentation interviennent rapidement, on retrouve les espèces trisubstituées les plus toxiques en quantité importante dans les sédiments. Le débit des rivières apparaît alors jouer un rôle prépondérant dans les échanges de ces composés entre les phases dissoute et particulaire.

Les organoétains sont généralement reconnus pour leur toxicité. Ainsi, le TBT ou le TPhT ont des effets délétères sur certains organismes d'eau douce tels que les truites ou les algues à des concentrations de quelques $\mu\text{g}(\text{Sn})/\text{l}$, voire inférieures au $\mu\text{g}(\text{Sn})/\text{l}$ [TOOBY *et al.*, 1975, WONG *et al.*, 1982]. De nombreuses études consacrées au TBT ont également démontré ses effets néfastes sur la reproduction des mollusques gastéropodes à partir de 1 ng(Sn)/l seulement [BETTIN *et al.* (1996), GIBBS et BRYAN (1996), BAUER *et al.* (1995)]. Compte tenu de cette toxicité aiguë, d'autres études devront donc être réalisées afin d'élargir la base actuelle de données, de mieux comprendre les conditions d'échanges et de transfert vers le vivant et d'évaluer la toxicité de l'ensemble des composés organostanniques présents dans les rivières.

REMERCIEMENTS

Les auteurs tiennent particulièrement à remercier l'Agence de l'Eau Adour-Garonne pour son support technique et financier.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- BANCON-MONTIGNY Ch., LESPE G., POTIN-GAUTIER M., 2000. Improved routine speciation of organotin compounds in environmental samples by pulsed flame photometric detection. *J. Chromatography A*, **896**, 149-158.
- BANCON-MONTIGNY Ch., 2001. Optimisation d'une technique analytique couplée (GC-PFPD) pour la spéciation des composés organostanniques- Application à leur suivi dans le cycle hydrologique- Thèse, Univ. Pau et les Pays de l'Adour, 231 p.
- BANCON-MONTIGNY Ch., LESPE G., POTIN-GAUTIER M., 2001. Optimisation of the storage of natural freshwaters before organotin speciation. *Water Research*, **35**, n° 1, 224-232.
- BAUER B., FIORONI P., DIE I., LIEBE S., OEHLMANN J., STROBEN E., WATERMANN B., 1995. TBT effects on the female genital system of *Littorina littorea*: a possible indicator of tributyltin pollution. *Hydrobiologia*, **309**, 15-27.
- BECKER VAN SLOOTEN K., MERLINI L., STEGMUELLER A-M., DE ALENCASTRE F., TARRADELLAS J., 1994. Contamination des boues de stations d'épuration suisses par les organoétains. *Gaz Wasser. Abswasser*, **2**, 104-110.
- BETTIN C., OEHLMANN J., STROBEN E., 1996. TBT-induced imposex in marine neogastropods is mediated by an increasing androgen level. *Helgoländer Meeresuntersuchungen*, **50**, n° 3, 299-317.
- BRAVO M., LESPE G., DE GREGORI I., PINOCHET H., POTIN-GAUTIER M., 2004. Identification of sulfur interferences during organotin determination in harbour sediment samples by NaBet4 ethylation and GC-PFPD. *J. Chromatogr. A*, **1046**, 217-224.
- CARLIER-PINASSEAU C., LESPE G., ASTRUC M., 1997a. Validation of organotin compound determination in environmental samples using NaBet4 ethylation and GC-FPD. *Environmental Technology*, **18**, 1179-1186.

- CARLIER-PINASSEAU C., LESPES G., ASTRUC M., 1997b. Determination of butyl- and phenyltin compounds in sediments by GC-FPD after NaBEt₄ ethylation. *Talanta*, **44**, 1163-1171.
- COM, 2000. Livre vert – Problèmes environnementaux du PVC, 469, juillet 2000.
http://europa.eu.int/eur-lex/fr/com/gpr/2000/com2000_0469fr01.pdf
- DIRECTIVE EUROPEENNE, 2001. Décision n° 2455/2001/CE du Parlement européen et du Conseil du 20 novembre 2001 établissant la liste des substances prioritaires dans le domaine de l'eau et modifiant la directive 2000/60/CE (Texte présentant de l'intérêt pour l'EEE) Journal officiel n° L 331 du 15/12/2001 p. 0001-0005.
http://europa.eu.int/eur-ex/pri/fr/oj/dat/2001/l_331/l_33120011215fr00010005.pdf
- EBDON L., HILL S.H., 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**, 277-288.
- GIBBS P.E., BRYAN G.W., 1996. TBT induces imposex in the neogastropods. Dans: Tributyltin: case study of an environmental contaminant. de Mora, ed; *Cambridge Environmental Chemistry Series* 8, 212-236.
- HENINGER I., POTIN-GAUTIER M., ASTRUC M., GALVEZ L., VIGNIER V., 1998. Speciation of selenium and organotin compounds in sewage sludge applied to land. *Chemical speciation and bioavailability*, **10**, 1-10.
- HUANG G., BAI Z., DAI S., XIE Q., 1993. Accumulation and toxic effects of organometallic compounds on algae- *Appl. Organometal. Chem.*, **7**, 373-380.
- KRUGH B. W., 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.
- LESPES G., 1995. Direct gas chromatography determination of organotins as halide forms. *Analisis*, **23**, 382- 388.
- LESPES G., 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.
- MAGUIRE R. J., 1991. Aquatic environmental aspects of non-pesticidal Organotin Compounds- *Water Pollution Research Journal of Canada*, **26**, 243-360.
- MORCILLO Y., PORTE C., 2000. Evidence of endocrine disruption in clams- *Ruditapes decussata*- transplanted to a tributyltin-polluted environment, *Environ Pollu.*, **107**, 42-52.
- MOORE D.R.J., NOBLE D.G., WALKER S.L., TROTTER D.M., WONG M.P., 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. Étude n° 191*, 1-151.
- OBERDÖSTER E., MCCLELLAN-GREEN P., 2002. Mechanisms of imposex induction in the mud snail, *Ilyanassa obsoleta*: TBT as a neurotoxin and aromatase inhibitor. *Mar. Env. Res.*, **54**, 1-4.
- PUTINTSEV A.I., GAMEZA N.A., 1981. Adaptability of fish to increasing temperature under influence of a toxicant. *Moscow Univ. Biol. Sci. Bull.*, **36**, 54-63.
- SEINEN W., HELDER T., VERNJ H., PENNINKS A., 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.
- STAB J.A., BRINKMAN U.A.T., COFONO W. P., VAN HATTUM B., 1994. Assessment of transport routes of triphenyltin used in potato culture in the Netherlands. *Analytical Chimica Acta*, **286**, 335-341.
- STEINHAUSER K.G., AMANN W., SPATH A., POLENZ A., 1985. Investigations on the aquatic toxicity of organotin compounds. *Vom Wasser*, **65**, 203-214.
- STRAND J., JACOBSEN J.A., PEDERSEN B., GRANMO A., 2003. Butyltin compounds in sediment and molluscs from the shipping strait between Denmark and Sweden. *Environmental pollution*, **124**, 7-15.
- TAKAHASHI S., MUKAI H., TANABE S., SAKAYAMA K., MIYAZAKI T., MASUMO

- H., 1999. Butyltin residues in livers of humans and wild terrestrial mammals and in plastic products. *Environmental pollution*, 106, 213-218.
- TOOBY T.E., HURSEY P.A., ALABASTER J.S., 1975. The acute toxicity of 102 pesticides and miscellaneous substances of fish. *Chem. Ind.* 21, 523-537.
- WONG P.T.S., CHAU Y.K., KRAMAR O., BENGERT G.A., 1982. Structure-toxicity relationship of tin compounds on algae. *Can. J. Fish Aquat. Sci.*, 39,483-488.
- YAMADA S., FUJII Y., MIKAMI E., KAWAMURA N., HAYAKAWA J., AOKI K., FUKAYA M., TERAO C., 1993. Small-scale survey of organotin compounds in household commodities. *J. AOAC Int.*, 76, 436-441.