

Présence et comportement des butylétains dans les stations d'épuration des eaux usées par lagunage naturel

Aboubakr Sabah

▶ **To cite this version:**

Aboubakr Sabah. Présence et comportement des butylétains dans les stations d'épuration des eaux usées par lagunage naturel. Ingénierie de l'environnement. Université Montpellier; Université Sidi Mohamed ben Abdellah (Fès, Maroc). Faculté des Sciences et Techniques, 2016. Français. NNT : 2016MONTS020 . tel-02064348

HAL Id: tel-02064348

https://theses.hal.science/tel-02064348

Submitted on 11 Mar 2019

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

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

Collège Doctoral du Languedoc-Roussillon

THÈSE

Pour obtenir le grade de

Docteur

Délivré conjointement par **l'université de Montpellier**
et par **l'université de Sidi Mohamed Ben Abdellah de Fès**

Préparée au sein de l'école doctorale **GAIA - Biodiversité, Agriculture, Alimentation, Environnement, Terre, Eau**
et de l'unité de recherche **HydroSciences Montpellier**

Spécialité : **Science de la terre et de l'eau**

Présentée par **Aboubakr Sabah**

Présence et comportement des butylétains dans les stations d'épuration des eaux usées par lagunage naturel

Soutenance prévue le 12 janvier 2016
à l'université Sidi Mohamed Ben Abdallah de Fès (Maroc)
devant le jury composé de

Mme Chrystelle BANCON, Maître de conf., U. Montpellier	Encadrante, Invitée
Mr Brice BOUYSSIERE, Professeur, U. Pau	Rapporteur
Mr Abdelaziz CHAOUCH, Professeur, U. Kénitra	Rapporteur
Mr Abdelrhani EL ACHQAR, Professeur, U.Fès	Examinateur
Mme Françoise ELBAZ-POULICHET, DR, CNRS	Examinatrice
Mr Cédric GARNIER, Maître de conf., U. Toulon	Examinateur
Mr Mustapha IJJAALI, Professeur, U. Fès	Directeur de thèse
Mr. Najib TIJANI, Professeur, U. Meknès	Examinateur
Mme Marie-George TOURNOUD, Professeur, U. Montpellier	Directrice de thèse

UNIVERSITE SIDI MOHAMED BEN ABDELLAH

Sommaire

Introduction générale 1

Partie1-Etude Bibliographique : Les composés organostanniques dans l'environnement : de leur utilisation à leur détection dans les stations d'épuration 5

Chapitre I : Les composés organostanniques 7

I.1 Propriétés physico-chimiques des butylétains 7

I.2 Toxicité 8

I.3 Usages et réglementation des butylétains 10

I.4 Analyse chimique des organoétains 12

I.5 Distribution des butylétains dans l'environnement aquatique continental 19

Chapitre II : Devenir des butylétains dans l'environnement 22

II.1 Bioaccumulation 22

II.2 Sorption - désorption 22

II.3 Interactions physicochimiques avec le matériel particulaire 23

II.4 Dégradation 26

Chapitre III : La présence des butylétains dans les systèmes de traitement 28

III.1 Les butylétains dans les stations d'épuration conventionnelles 28

III.2 Les butylétains dans les stations de traitement des eaux par lagunage 29

Conclusion 31

Partie 2-Etude expérimentale : 33

Section A : Les butylétains dans deux systèmes de traitement des eaux usées par lagunage naturel 33

Introduction 35

Chapitre I : Matériel et méthodes 36

I.1 Les sites d'étude 36

I.2 Les campagnes de prélèvement 38

I.3 Les protocoles de prélèvement et mesures in situ 40

I.4 La préparation et la conservation des échantillons 41

I.5 La détermination des concentrations en butylétains par le couplage GC-ICP-MS : 42

I.6 Le traitement statistique des données 48

Chapitre II : Pollution des eaux résiduaires de la commune rurale de Montbazin par les butylétains et efficacité du traitement par lagunage *50*

II.1 Présentation des résultats 50

II.2 Bilan entrée-sortie 59

II.3 Comportement des butylétains au cours du traitement 64

Chapitre III : Présence et transfert des butylétains dans la station de lagunage de Gigean . *77*

III.1 Introduction 77

III.2 Synthèse des principaux résultats 77

III.3 Conclusions majeures 78

Chapitre IV Comparaison entre les niveaux de concentrations en butylétains dans les stations d'épuration des communes de Gigean et de Montbazin. *79*

IV.1 Points communs et différences entre les deux STEP 79

IV.2 Evolution des butylétains dans la colonne d'eau au cours du traitement par les STEP de GG et MBZ 80

IV.3 Les butylétains dans les boues au cours du traitement 84

IV.4 Comparaison avec la bibliographie 85

IV.5 Conclusion 87

Conclusion *88*

Partie 2-Etude expérimentale : **91**

Section B : Comportement des butylétains au cours du traitement **91**

Introduction *93*

Chapitre I : Sorption / désorption des butylétains au cours du traitement par lagunage *94*

I.1 Isothermes expérimentales de sorption du TBT sur les boues de la STEP de Gigean 95

I.2 Mécanismes de sorption / désorption et désalkylation du tributylétain 100

I.3 Conclusion 103

Chapitre II Applicabilité de l'échantillonnage passif pour le suivi des butylétains dans l'environnement *104*

II.1 Introduction 104

II.2 Protocoles expérimentaux 112

II.3 Résultats et discussion 114

II.4 Bilan 118

Conclusion *119*

Conclusion générale et perspectives **121**

Références bibliographiques **125**

Annexes 139

ANNEXE 1 : Le traitement des eaux usées par lagunage 141

1.1 Utilisations dans le monde 141

1.2 Le principe du traitement 144

1.3 Principaux types de bassins 147

ANNEXE 2 : Congrès ICCE 2013- Résumé et poster 150

ANNEXE 3 : Article publié dans CHEMOSPHERE 152

ANNEXE 4 : Environmental Science and Pollution Research – publication soumise 168

Introduction générale

A l'origine de toute forme de vie, l'eau douce, est un patrimoine universel dont la préservation et la protection passent par l'amélioration continue des pratiques de gestion de cette ressource. Au niveau de l'Union européenne, la directive cadre sur l'eau (DCE) définit les exigences de la politique communautaire dans le domaine de l'eau. Elle impose aux états membres plusieurs objectifs en matière de préservation, et de restauration de l'état écologique et chimique des milieux aquatiques (souterrains et de surface).

Dans la perspective d'arriver fin 2015, à un bon état chimique des masses d'eau, la DCE, établit la liste des normes de qualité environnementales (NQE) à respecter pour 41 substances dites « prioritaires », (incluant les hydrocarbures, les métaux, les pesticides, et autres familles de polluants), dont le rejet doit être progressivement réduit. Parmi les 41 substances prioritaires, figurent 20 substances dites « prioritaires dangereuses » dont le rejet dans les milieux aquatiques doit être totalement supprimé, 20 ans après leur identification sur liste.

Concernant l'atteinte du bon état écologique et chimique pour plus d'un tiers de ces masses d'eau, la France s'est fixé l'objectif ambitieux de ne pas demander de dérogation au delà de 2015 ; à cette fin, le processus de mise en œuvre de la DCE dans ce pays européen, se fait à travers un cycle de gestion basé sur deux étapes primordiales :

- la première étape vise l'évaluation de l'état des masses d'eau (état des lieux), sur les plans, écologique (impact des activités humaines sur le fonctionnement des systèmes aquatiques), et chimique (concentrations adéquates avec les NQE établies pour les substances prioritaires).

- la deuxième étape s'intéresse à la détermination des mesures à prendre au niveau de chaque bassin hydrographique pour améliorer la qualité des masses d'eau non-conformes.

Afin de respecter les exigences soulignées par la DCE, la réduction des émissions de polluants à la source est une solution clé, pour la bonne gestion des masses d'eau ; c'est une approche qui privilégie les actions préventives aux actions curatives, et présente la préoccupation majeure de la politique française de gestion de l'eau.

La réduction de la pollution à la source se base principalement sur deux actions :

- Actions réglementaires : comme la réglementation des installations classées pour la protection de l'environnement (ICPE), et les réglementations interdisant l'utilisation ou la commercialisation de produits contenant des substances prioritaires.

Mettre en œuvre des réglementations et veiller à leur respect, restent des démarches assez coûteuses pour l'état et les industriels, et impliquent un changement des habitudes des consommateurs, ce qui n'est pas une tâche facile à court et moyen terme.

- Amélioration des aptitudes des procédés d'épuration : les stations de traitement des eaux usées (STEP) sont à l'origine de la présence de plusieurs familles de polluants dans les cours d'eau, où les substances prioritaires sont toujours mesurées dans les eaux en sortie de STEP, ces substances n'étant quasiment pas affectées par les procédés de traitement. Par conséquent, la lutte contre la pollution émise par les STEP passe d'abord par la compréhension des mécanismes physicochimiques qui contrôlent l'élimination des polluants au cours du traitement, alors même que l'élimination des polluants prioritaires n'est pas forcément prise en compte lors du dimensionnement des ouvrages.

Parmi la liste des substances prioritaires de la DCE, les composés du tributylétain (TBT) attirent l'attention, puisque d'une part, ils sont répertoriés comme substances prioritaires dangereuses et d'autre part, ils présentent la NQE la plus stricte de la DCE, avec des concentrations exigées, inférieures à 0.61ng(Sn).L^{-1} dans les eaux de surface intérieures, comprenant les rivières et les lacs ainsi que les masses d'eau artificielles qui y sont reliées. Cela montre l'inquiétude de la Communauté européenne concernant la présence de ces composés dans les milieux aquatiques.

Le TBT est un perturbateur endocrinien introduit depuis les années 80, dans le milieu aquatique à partir des peintures antisalissures appliquées sur les coques des bateaux. Ses produits de dégradation, le Monobutylétain (MBT), et le Dibutylétain (DBT) ont surtout été utilisés dans l'industrie plastique comme catalyseurs, et stabilisateurs contre la lumière et la chaleur.

Plusieurs études ont montré le potentiel toxique de cette famille de polluants et surtout du TBT qui est le plus dangereux d'entre eux, envers les organismes non ciblés. Les études concernant la présence des butylétains dans les milieux aquatiques se sont principalement focalisées sur le milieu marin où la présence des butylétains a été étroitement liée à l'activité portuaire. A travers l'origine anthropique des butylétains, les auteurs ont relié la présence de ces composés dans les cours d'eaux continentaux, aux effluents des stations d'épuration, où les études concernant le comportement des butylétains au cours du traitement sont rares et restent limitées jusqu'à maintenant aux procédés de traitement par boues activées. Le projet AMPERES mené en France entre 2006 et 2009 présente une quantité considérable de données concernant le devenir de plus d'une centaine de micropolluants (produits pharmaceutiques, métaux, pesticides, …) dans les filières de traitements primaires et secondaires utilisées en France surtout par boues activées. Vu l'ampleur de ce projet, il est difficile d'avoir des données précises sur le devenir des butylétains dans chaque filière de traitement étudiée, pour lesquelles les abattements en butylétains étaient compris entre 30 et 70%. Aucune étude sur les butylétains n'est dédiée aux procédés de traitements extensifs, comme le lagunage naturel largement utilisé pour le traitement des eaux usées des petites collectivités.

L'objectif de ce travail de thèse consistait d'une part, à obtenir des informations concernant l'ampleur de la contamination des eaux usées des petites collectivités par les butylétains et d'autre part, à étudier le devenir de ces composés au cours du traitement par lagunage, qui représente plus de 20% du parc des stations d'épuration en France.

Ce manuscrit comprend trois parties :

- La première partie, est une étude bibliographique sur les butylétains dans le milieu aquatique continental.
- La deuxième partie est divisée en deux sections principales. La section A est divisée quetre chapitre : le premier chapitre intitulé « matériels et méthodes » présente tout d'abord les sites d'étude, puis décrit la stratégie d'échantillonnage adoptée et les protocoles expérimentaux utilisés pour la mesure des butylétains dans chaque matrice. Les deuxiéme et troisiéme chapitres sont consacrées aux résultats et discussions concernant la qualité des eaux usées et le comportement des butylétains au cours du traitement dans les STEP de Montbazin et de Gigean. Pour finir le dernier chapitre fait la comparaison entre le fonctionnement des deux STEP étudiées. La section B est divisée en deux chapitres : le premier est consacré à l'étude effectuée sur la sorption/désorption des butylétains par les boues de STEP. et le deuxiéme s'intéresse à l'étude de l'échantillonnage passif des butylétains par le Chemcatcher.

Partie1-Etude Bibliographique : Les composés organostanniques dans l'environnement : de leur utilisation à leur détection dans les stations d'épuration

Chapitre I : Les composés organostanniques

Les butylétains sont parmi les composés organiques de l'étain, comprenant le TBT et ses produits de dégradations le DBT et le MBT comme présentés dans la Figure 1.

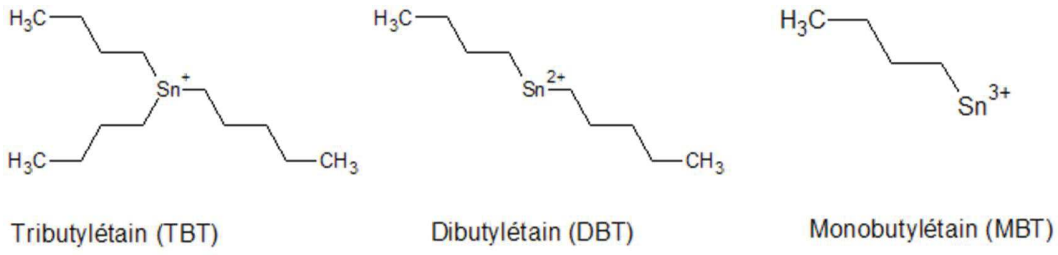


Figure 1: Structure moléculaire des butylétains (TBT, DBT et MBT)

Ils sont caractérisés par une liaison covalente entre 1 à 4 atomes de carbone et un atome d'étain conformément à la formule suivante :

$$R_pSn\text{-}X_{4-p}$$

tel que R = C_4H_9, et X est un anion (e.g ion halogénure, oxyde ou hydroxyde, nitrate, acétate...etc) ou un groupement lié de manière covalente à un hétéroatome (De Carvalho Oliveira et Santelli, 2010; Gianguzza et al., 2012; Hoch., 2001).

I.1 Propriétés physico-chimiques des butylétains

La liaison entre l'étain et le carbone est faiblement polaire et stable jusqu'à une température de 200°C, ce qui confère à ce composé une certaine stabilité thermique dans l'environnement.

La nature du composé X lié à la molécule influence de façon notable les caractéristiques physicochimiques de la molécule notamment la solubilité dans l'eau et les solvants non polaires et la pression de vapeur saturante. L'activité biologique des butylétains dépend du degré d'alkylation/arylation sur l'atome d'étain (Antizar-Ladislao, 2008), cette activité décroît dans l'ordre suivant : (tri) R_3SnX> (di) R_2SnX_2> (mono) $RSnX_3$.

I.1.1 Solubilité

Selon la base de données TOXNET de la librairie nationale américaine de médecine relative aux caractéristiques des réactifs chimiques et des médicaments, la solubilité des butylétains dépend de leur degré de substitution, ainsi que de la nature de l'anion (Hoch, 2001). Le Tableau 1 présente la solubilité des butylétains dans l'eau.

Tableau 1: Solubilité des butylétains dans l'eau

Composés	TBTO	TBTCl	TBTF	$DBTCl_2$	MBT
Solubilité ($mg.L^{-1}$)	1-100	0.25	0.15	92	N.D

Les butylétains se solubilisent dans la majorité des solvants organiques, ils sont généralement insolubles dans l'eau froide et s'hydrolysent dans l'eau chaude. Le TBTO a la particularité d'être soluble à 0.1% dans l'eau chaude et a une solubilité dans l'eau comprise entre 1 et $100 mg.L^{-1}$ à température ambiante (Antizar-Ladislao, 2008; WHO, 1999, 2006).

I.1.2 Hydrophobicité

Le coefficient de répartition octanol / eau, noté Kow permet d'évaluer le caractère hydrophobe ou hydrophile d'un composé chimique, en étudiant sa répartition entre un solvant organique apolaire (l'octanol) et l'eau distillée. Les valeurs de Log Kow pour les butylétains, d'après la base de données TOXNET, sont présentées dans le Tableau 2.

Tableau 2 : Valeurs des constantes de Kow

	$MBTCl_3$	$DBTCl_2$	TBTO	TBTOH	TBTCl
Log Kow	0.41	0.97	3.84	4.1	3.6 (pH < 7.4) 4.7 (pH > 7.4)

Les valeurs des constantes Kow peuvent varier en fonction du groupement anionique lié à chaque composé et du pH du milieu dans lequel se trouve l'espèce étudiée ; les Kow sont plus élevés pour des pH plus basiques (pH>pKa=6.25), les butylétains se trouvant alors sous forme neutre, TBTOH (Bangkedphol et al., 2009; Marcic et al., 2005).

I.2 Toxicité

Les butylétains perturbent la production énergétique cellulaire. Ils inhibent à doses très faibles (inférieures à 1µM) la phosphorylation oxydative dans une très grande variété de cellules et découplent la photo phosphorylation dans les chloroplastes. Ils endommagent les membranes plasmiques et inhibent les pompes ioniques. Il semble que le point de départ de ces actions soit dû à une altération de l'homéostasie calcique intracellulaire, notamment une augmentation du calcium cytosolique. Ce mécanisme est également à l'origine de l'induction de l'apoptose des thymocytes ce qui explique les propriétés immunotoxiques du TBT. Les protéines intracellulaires sont également dégradées par suite de leur interaction entre l'organoétain et leurs acides aminés constitutifs notamment la cystéine et l'histidine (Anger, 2001; Chiavarini et al., 2003; Liu et al., 2006).

La toxicité du TBT, à des concentrations très faibles, envers les insectes, les champignons, les poissons, les mollusques, et les mammifères, explique son utilisation comme bactéricide et fongicide. Il peut être cytotoxique et génotoxique pour les organismes aquatiques à l'âge adulte ou embryonnaire (Hagger et al., 2005). Le TBT est responsable de troubles de croissance, de difficultés de reproductions, et de l'apparition d'imposex (masculinisation des femelles) chez certains organismes marins. Selon certaints auteurs, l'activité biologique des triorganoétains vient du fait que ces composés sont capables de se lier sur certaines protéines ; les sites exacts sur lesquels ces liaisons se font, ne sont pas encore déterminés (De Carvalho Oliveira et Santelli, 2010).

Dès les années 70, le TBT a été reconnu en tant que perturbateur du système endocrinien pour les mollusques et les gastropodes (Cooney, 1988; Laughlin et al., 1986; Müller et al., 1989; Piver et al., 1973).Le phénomène d'imposex a été reporté pour la première fois pour *Nucella lapillus* au Royaume-Uni (Antizar-Ladislao, 2008; Thomaidis et al., 2007) causant ainsi la stérilisation et la mort des organismes infectés (De Carvalho Oliveira et Santelli, 2010). D'autres auteurs ont pu établir une corrélation positive entre les concentrations de TBT et l'apparition d'organes sexuels masculins chez des gastropodes femelles (imposex) (Alzieu, 1998, 2000; Chiavarini et al., 2003; Liu et al., 2006).

Le TBT agit comme inhibiteur de l'aromatase qui est une enzyme responsable de la biosynthèse des œstrogènes à partir des stéroïdes (Figure 2) qui sont composés de 4 cycles comme la testostérone.

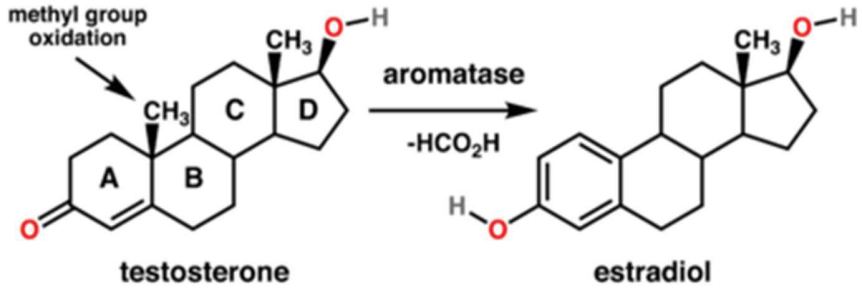


Figure 2 : Transformation de la testostérone en estradiol par l'aromatase

L'aromatase transforme le cycle situé le plus à gauche (noté A) du stéroïde en cycle aromatique (d'où le nom d'aromatase), par le biais d'une oxydation et de la perte d'un groupement méthyle, ce qui augmente le taux de testostérone chez l'organisme en question et fait apparaitre les organes sexuels masculins (Oehlmann et al., 2007; WHO, 1999, 2006; Verslycke et al., 2003).

Le DBT est considéré comme étant hautement neurotoxique et immunotoxique (Bernat and Długoński, 2009) mais reste moins toxique que le TBT. Sa toxicité résulte du fait qu'il peut bloquer l'adsorption de l'oxygène sur la mitochondrie. Il peut aussi se combiner avec des coenzymes qui portent des dithiols voisins causant ainsi l'arrêt de l'oxydation des α-céto acides qui sont utilisés comme source d'énergie, et dans la synthèse des acides gras, chez les mammifères. Le MBT n'a pas de toxicité évidente sur les mammifères (De Carvalho Oliveira et al., 2010).

Kannan et al., 1999 ont mesuré des concentrations moyennes en MBT, DBT, TBT dans le sang humain de l'ordre respectivement de 15.4±5.2, 6.08±3.33, et 10.5±16.7 $ng.L^{-1}$. Ces concentrations mesurées dans 32 échantillons de sang humain collectés au Michigan aux Etats-Unis, pourraient

avoir une mauvaise incidence sur les paramètres hématologiques et induire un transport de ces composés vers les tissus, et notamment le foie. Dans cet organe, Takahashi et al.ont mesuré des concentrations importantes en butylétains, comprises entre 59 et 96 ng(Sn).g^{-1} (Takahashi et al., 1999), alors que Nielsen et Strand, dans un lot de 18 foies humains ont mesuré des concentrations comprises entre 0.8 et 28.3 ng(Sn).g^{-1} en DBT et MBT respectivement (Nielsen et Strand, 2002). La présence de thymocytes humains qui jouent un rôle primordial dans le système immunitaire a été diminuée de 50% après une exposition in vitro de 24h à une concentration en DBT de 500 ng.mL^{-1} Le MBT et le DBT, a des concentrations de 5µmole/L et 200nmole/L respectivement, affectent après 24h d'exposition in vitro les lymphocytes qui représentent la première ligne de défense contre les tumeurs et les virus (Kannan et al., 1999).

I.3 Usages et réglementation des butylétains

Les principaux usages des butylétains sont présentés dans le Tableau 3.

I.3.1 Usages du TBT

Par ses propriétés biocides et fongicides, le TBT a été largement utilisé à plusieurs fins industrielles. Les dérivés du tributylétain étaient homologués comme molluscicides, comme produits antisalissures pour la préservation des coques de bateaux, des appontements, des bouées, des casiers à crabes, des filets et des cages, comme enduits de protection du bois, comme algicides dans le bâtiment, comme désinfectants et comme biocides dans les systèmes de réfrigération comme les tours de réfrigération des centrales électriques, les usines de pâte à papier, les brasseries, les tanneries et les usines textiles. Depuis sa formulation à la fin des années 50 et jusqu'en 2003, ce composé a été introduit comme produit essentiel dans la formulation des peintures antisalissures appliquées sur la coque des bateaux afin d'empêcher la prolifération d'organismes marins sur ces coques, ce qui ralentit les bateaux et augmente leur consommation de carburant (Hoch, 2001; Davies, 2004).

I.3.2 Usages des DBT et MBT

Le DBT et le MBT ont surtout été utilisés dans l'industrie plastique en tant que stabilisateurs pour éviter la dégradation du PVC par la chaleur et la lumière et comme catalyseurs pour les mousses de polyuréthanes et de silicones, comme le montre le Tableau 3 qui présente les principales utilisations des organoétains. (Fent, 1996; Mersiowsky et al., 2001; Bancon-Montigny et al., 2004; Diez, 2005; Thomaidis et al., 2007; Antizar-Ladislao, 2008 ; De Carvalho Oliveira et Santelli, 2010). Selon Bancon-Montigny et al. (2004), la plus importante voie non-pesticide d'entrée de ces organoétains dans l'environnement est leur lixiviation à partir du PVC.

Tableau 3 : Utilisations industrielles des composés organostanniques (Hoch, 2001)

Application industrielle	Fonction	Composés organostanniques utilisés

Stabilisateurs du PVC	Stabilisation contre la décomposition par les UV et la chaleur	R_2SnX_2 et $RSnX_3$
Peintures anti-salissures	Biocide	R=Me, Bu, Oct : R_3SnX
Agrochimie	Fongicide, Insecticide, Acaricide	R=Bu, Ph : R_3SnX
Préservation du bois **Traitement pour les verres**	Fongicide, Insecticide, films en oxydes sur les verres	R= Bu, Ph, Me R_3SnX ; Me_2SnX_2 ; $RSnX_3$
Protection de matériaux : papiers, cuir…etc	Fongicide, Algicide, Bactéricide	Bu_3SnX
Imprégnation des textiles	Insecticide, Antiacarien	Ph_3SnX
Elevage de poulets	Vermifuge	Bu_2SnX_2

I.3.3 Réglementations sur l'utilisation des butylétains

Les effets néfastes du TBT sur l'environnement marin ont conduit la communauté internationale à légiférer à son sujet, L'utilisation du TBT sur les petits bateaux a été interdite dans plusieurs pays dès les années 80. La France est le premier pays à avoir interdit l'utilisation des peintures anti-salissures à base de TBT pour les bateaux de longueur inférieure à 25m en 1982. Des mesures comparables ont vu le jour quelques années plus tard en Amérique du Nord, Australie, Royaume-Uni, Nouvelle Zélande, Hong Kong et dans la plupart des pays européens après 1988. Les Etats-Unis ont adopté le contrôle des peintures antisalissures à base d'organoétains en 1988 d'où l'interdiction de rejeter plus de $4\mu g.cm^{-2}$. The Occupational Safety and Health Administration, l'American Federal Agency et the National Institute for Occupational Safety et Health American Federal Agency ont limité l'exposition aux organoétains dans les lieux de travail à $0.1mg.m^{-3}$ (Alzieu., 2000; Champ, 2000; Hoch, 2001; Gipperth, 2009).

La décision du 20 Novembre 2001 de la commission du parlement européen concernant la politique de l'eau définit 11 composés toxiques prioritaires (TBT inclus) soumis à la cessation des rejets, émissions et pertes dans l'eau. La décision du 5 mars 2004 de la commission du parlement européen a adopté la régulation du 14 avril 2003 concernant l'interdiction de l'utilisation de composés organostanniques sur les bateaux (Régulation 782/2003/EEC). La directive cadre sur l'eau (DCE) datant du 16/12/2008 du parlement européen établissant les normes de qualité environnementale (NQE) dans le domaine de l'eau a identifié les composés du TBT en tant que substance toxique prioritaire, et a fixé la concentration maximale admissible pour le TBT à 0.61 $ng(Sn).L^{-1}$ dans les eaux de surface intérieures comprenant les rivières, les lacs et les masses d'eau artificielles qui y sont reliées. L'organisation maritime internationale (IMO) a adopté un traité international pour interdire l'utilisation des peintures anti-salissures à base de TBT dès le 1 janvier 2008. Aucune NQE concernant les concentrations limites dans l'eau de mer n'a encore été instaurée, néanmoins le Royaume Uni et les Pays-Bas ont adopté une valeur limite respectivement de $2ng(TBT). L^{-1}$ et $0.01ng(TBT).L^{-1}$ dans les eaux de mer en 2006 (Champ, 2000; Gipperth, 2009; Sonak et al., 2009).

Le règlement de l'Union européenne n° 276/2010 du 31/03/10 a interdit l'utilisation des composés du TBT après le 1er juillet 2010 et le (DBT) après le 1er janvier 2012 dans les articles où leur concentration, dans le mélange, dans l'article, ou dans une partie de l'article, dépasse l'équivalent

de 0,1 % en poids d'étain. Par contre l'utilisation du DBT a été permise à titre dérogatoire jusqu'au 1er janvier 2015 dans les articles suivants délivrés au public :

- Mastics et adhésifs de vulcanisation à température ambiante.
- Peintures et revêtements contenant des composés du DBT en tant que catalyseurs en cas d'application sur les articles
- Profilés en chlorure de polyvinyle (PVC), seuls ou coextrudés avec du PVC dur,
- Tissus revêtus de PVC contenant des composés du DBT en tant que stabilisants en cas d'utilisation à l'extérieur.
- Descentes d'eaux pluviales, gouttières et accessoires extérieurs, ainsi que matériau de couverture pour toitures et façades.

La note complémentaire à la mise en place de la circulaire du 5 janvier 2009 du Ministère français de l'écologie, de l'énergie, du développement durable et de l'aménagement du territoire (MEEDDAT) a adopté la NQE recommandée par la DCE pour le TBT cation, et propose de retenir pour le dibutylétain cation (DBT), la NQE du dichlorure de dibutylétain qui est de 170 $ng.L^{-1}$ soit 102.34 $ng(Sn).L^{-1}$ de DBT. Cette note est relative à l'action de recherche et de réduction des rejets de substances dangereuses, dans le milieu aquatique présents dans les rejets des installations classées pour la protection de l'environnement.

Concernant le MBT, la même circulaire affirme qu'il n'existe aucune NQE concernant ce composé mais souligne la nécessité d'en surveiller la présence dans les milieux aquatiques puisqu'il est un produit de dégradation du TBT (MEEDDAT, 2013). En Espagne, un décret royal limite la somme des espèces organostanniques rejetées dans les eaux continentales de surface à 20 $ng(Sn).L^{-1}$ (Gipperth, 2009; Sonak et al., 2009). Les recommandations pour la qualité de l'eau, du Conseil canadien des ministres de l'environnement relatif à la protection de la vie aquatique fixent une valeur seuil pour le TBT de 0.008$\mu g.L^{-1}$ soit en étain 3.3 $ng(Sn).L^{-1}$ (CCME., 1999; EC., 2009). L'Agence américaine de Protection de l'Environnement, recommande une concentration limite moyenne par heure de 0.46$\mu g.L^{-1}$ en TBT soit 188 $ng(Sn).L^{-1}$, qui ne doit pas être dépassée plus d'une fois tous les trois ans, et exige le non dépassement d'une concentration moyenne sur quatre jours de 0.072 $\mu g.L^{-1}$ en TBT soit 29.4 $ng(Sn).L^{-1}$ plus d'une fois tous les trois ans, pour assurer la vie aquatique dans les milieux dulcicoles (EPA, 2003).

I.4 Analyse chimique des organoétains

Les organoétains sont des composés organiques contenant une liaison carbone-étain. Principalement d'origine anthropique, avec des applications industrielles diverses (peintures antisalissure, pesticides agrochimiques, industrie du cuir, industrie du papier, agents antifongiques et antiparasites…etc.), Dans plusieurs pays, ces composés font l'objet de réglementations (normes de qualité environnementales, limitation des usages ou des rejets). Du fait de la toxicité élevée, qui

concerne surtout les formes tri-substituées comme le TBT, qui est le composée le plus réglementé de la DCE.

Si l'analyse totale de l'étain peut être effectuée par réaction avec l'acide nitrique et détermination photométrique, ou celle de l'étain minéral à travers l'utilisation d'autres réactifs (cacotheline, dithiol, haematoxylin, phenylfluorone, violet de pyrocatechol, lumogallion …) avec détection spectrophotométrique, plusieurs modes opératoires, et techniques de détermination ont été utilisés pour la spéciation des formes organiques de l'étain, dans les sédiments, l'eau, le sol ou le biote. L'extraction et la pré-concentration des organoétains (transfert de ces composés depuis une matrice complexe vers un solvant approprié), l'élimination des impuretés, la dérivatisation, et enfin l'utilisation d'une technique analytique appropriée pour l'identification et la quantification des organoétains dans les matrices ciblées, sont les étapes critiques dans les procédures analytiques des organoétains, et seront présentées dans ce chapitre.

I.4.1 La préparation des échantillons pour analyse :

I.4.1.a Extractions des organoétains :

Que ce soit pour les échantillons liquide ou solide la majorité des auteurs procèdent par un ajustement de pH (2 à 5.3), ce qui est généralement effectué par de l'acide acétique (Antizar-Ladislao et al., 2008b; Inagaki et al., 2007; Radke et al., 2013; Wasik et al., 2007), ou par un mélange d'acide acétique et d'acide tartrique (Flores et al., 2011), ou par HCl(Cui et al., 2014; Xiao et al., 2008a; K. G. Zhang et al., 2013), ou par acétate de sodium(Graceli et al., 2013). Travailler à pH acide permet de favoriser l'extraction des butylétains depuis la matrice vers le solvant choisi, et surtout d'optimiser les rendements de dérivatisation lors d'une analyse par chromatographie en phase gazeuse.

-Réactifs utilisés pour l'extraction depuis les eaux :

L'extraction des organoétains depuis les matrices liquides est souvent effectué par un solvant moyennement polaire en présence d'acide faible (e.g methanol:acide acétique) (Bouyssiere et al., 2002; Cal et al., 1994; González et al., 2003; Reid et al., 2009; Wang et al., 2008). Le caractère hydrophobe des TBT et TPhT implique l'utilisation de solvant de moyenne à faible polarité (e.g dichlorométhane, n-hexane, pentane, ou le tetrahydrofuran). Pour les composées moins alkylés comme le MBT, une extraction en milieu acide (acide acétique, HCl), suivie d'une deuxième extraction dans un solvant non polaire (e.g dichlorométhane, n-hexane, toluene) peuvent être effectuées (Kim et al., 2011; Lee et al., 2005; Wang et al., 2008). Des agents de complexations (carbamates ou tropolone) peuvent être ajoutés aux solvants organiques pour améliorer les rendements d'extraction pour les composés moins alkylés (e.g MBT) à condition d'éviter les pH très acides (Voulvoulis et Lester, 2006; Wuilloud et al., 2004).

- Réactifs utilisés pour l'extraction depuis matériaux solides (sédiments et biotes)

La décomposition et l'extraction des organoétains depuis les matrices biologiques, peuvent être effectuées par une digestion alkaline avec une solution hydroxyde (e.g KOH) (Nagase et al., 1993, 1995), ou par addition d'enzymes(Ceulemans et al., 1994; Forsyth et al., 1991; Pannier et al., 1994), Toutefois, l'utilisation d'une hydrolyse enzymatique ne permet d'avoir des rendements satisfaisants que pour les butylétains (Oliveira et al., 2010). La mise en contact des échantillons de crustacés avec de l'éthanol, suivie d'une sonication, ou, un solvant hydrophobe acidifié (e.g acétate

d'éthyle et HCl) peut être utilisée pour la mesure du TBT (Leal et al., 1998). Radke et al (2013) ont utilisé un mélange d'acide acétique, de sodium acétate et de tropolone, et du methanol, pour l'extraction des butylétains et phenylétains depuis des échantillons de sédiments marins. Noventa et al (2015) ont utilisé un mélange d'hydroxyde de soude et methanol pour l'extraction des butylétains depuis des tissus d'huitres, ils ont reporté des limites de détection de 7.3,5.9, et 4.4 ng(Sn)/g en TBT, DBT, et TBT respectivement après analyse par GC-MS-MS.

I.4.1.b Techniques utilisées

Plusieurs techniques d'extraction ont été utilisées pour isoler les organoétains et les concentrer. L'extraction liquide-liquide (LLE), et l'extraction sur support solide (SPE) sont largement utilisées, mais assez longues et couteuses sur les plans économique et environnemental du fait de l'utilisation de quantités non négligeables de solvants toxiques. Malgré cela, l'extraction sur support solide est toujours utilisée, puisqu'elle présente un facteur de pré-concentration significatif, l'octadecylsilyl (C18) est la phase solide la plus utilisée par rapport à d'autre phase comme carbopack, C2, C8, C60-fullerenes, et les phases échangeuses de cation (Antizar-Ladislao 2008; Russell et al., 2015; Hoch, 2001).

D'autres méthodes rapides, économiques et plus performantes sont utilisées comme l'extraction accélérée par solvant (ASE), appelée aussi extraction par fluide supercritique. La viscosité et le coefficient de diffusion qui caractérise ce dernier favorisent un transfert de masse et une extraction plus rapide des organoétains comparé à une phase liquide. Alzaga et al., 1993 ont montré que l'extraction du DBT et du TBT par CO_2 supercritique de matrices liquides diminuait le temps d'analyse et le volume de solvant de 50% et 90% respectivement, comparé à d'autres méthodes basées sur une extraction liquide-liquide en présence d'un agent complexant. Wasik et al., (2004) ont utilisé l'ASE avec un mélange de méthanol et d'acide acétique (50°C et 13,79Kpa) pour l'analyse des butylétains et phenylétains suivi par une analyse par couplage GC-FPD dans des sédiments marins. Les auteurs ont reporté des limites de détection de 19 ; 3.7 ;10 ; et 14 ; 18 ; 13 ng/g pour les TBT, DBT, MBT, TPhT, DPhT et MPhT respectivement. Wasik et al., (2007) ont utilisé l'ASE en se servant d'un mélange de méthanol et d'acide acétique (125°C et 800psi) pour l'analyse des butylétains et phenylétains suivi par une analyse par couplage GC-FPD dans le foie de mammifères. Ils ont reporté des limites de détection de 15 ; 14 ;15 ; et 38 ; 17 ; 28 ng/g pour les TBT, DBT, MBT, TPhT, DPhT, et MPhT respectivement.

-La microextraction sur phase solide (SPME)

La microextratraction sur phase solide (SPME) semble être la méthode la plus pratique puisqu'elle intègre l'échantillonnage, l'extraction, et la pré-concentration des échantillons dans un seul dispositif et une seule étape, cependant les fibres de SPME sont assez fragiles et ont un temps de vie assez limité. L'efficacité de l'extraction par SPME est contrôlée par le choix de la fibre, la température, le temps de contact, le pH, la force ionique, et le temps de désorption(Arambarri et al., 2003; Gui-bin et al., 2001; Zhou et al., 2002). Aguere et al., (2001) ont montré que l'analyse des organoétains par le couplage GC-FPD après l'utilisation de la SPME permet de détecter des concentrations comprises entre 0.006 et 0.031 ng(Sn)/L pour les butylétains (0.025ng(Sn)/L en TBT), et entre 0.2 et 0.6ng(Sn)/L en phenylétains.

-La microextraction sur phase solide par espace de tête (HS-SPME)

La microextraction sur phase solide par espace de tête (HS-SPME) est une miniaturisation de cette méthode qui à été appliquée par certains auteurs pour l'analyse des butylétains et phenylétains. Noventa et al. (2015) ont utilisé la HS-SPME assisté par ultrasons, avec une phase réceptrice en PDMS (polydimethylsiloxane), pour la mesure des butylétains dans les tissus d'huîtres, après analyse par GC-MS-MS. Les auteurs ont reporté des limites de détection de l'ordre de 7.3; 5.9; 4.4 ng/L en TBT, DBT, et MBT respectivement. Gao et al., (2013) ont utilisé la HS-SPME avec une fibre en PDMS pour la mesure des butylétains et phénylétains dans l'eau potable, après analyse par GC-MS. Les auteurs ont reporté des limites de détection 4.1; 2.4; 1.4; 6.7; 5; 3.6 ng/L en TBT, DBT, MBT, TPhT, DPhT, et MPhT respectivement.

-La microextraction en phase liquide (LPME)

La microextraction en phase liquide (LPME) est une adaptation de l'extraction liquide-liquide qui permet de réduire considérablement la quantité de solvant utilisé à quelque microlitres et présente des facteurs de pré-concentration assez considérables, avec un temps d'extraction assez rapide et une bonne sélectivité (Sarafraz-yazdi et al., 2010). La phase organique peut être composée d'un seul solvant (α,α,α- trifluorotoluene) ou d'un mélange de solvants (e.g. méthanol/tetrachloromethane). Cette technique de pré-concentration, permet d'atteindre des limites de détection comprises entre 0.4 et 3 ng/L, après détection soit par spectrométrie de masse, ou plasma induit par haute fréquence (Arambarri et al., 2003; Sarafraz-yazdi et al., 2010; Vrana et al., 2005; Xiao et al., 2008).

La LPME comprend les modes d'utilisation suivants :

-Microextraction liquide sur une seule goutte (SDME), où la phase réceptrice est une goutte d'un mélange eau-solvant non miscible, mise en contact avec quelques millilitres d'échantillon liquide. Cette goutte est introduite par l'aiguille de la microseringue à l'intérieur de l'échantillon liquide ce qu'on appelle microextraction liquide sur une seule goutte par immersion directe (DI-SDME), ou suspendue sur l'échantillon appelé microextraction liquide sur une seule goutte par espace de tête (HS-SDME)(Oliveira et al., 2010; Russell et al., 2015).

Xiao et al.,(2008) ont utilisé la HS-SDME pour l'extraction des butylétains et leur analyse par GC-ICP-MS dans l'eau de mer. Ils ont mesuré selon les variables expérimentales des limites de détection de 0.8, 1.8, et 1.4 ng/L pour les TBT, DBT, MBT respectivement. Shioji et al., (2004) ont mesuré des limites de détection de 0.36 et 6.3 ng/L pour le TBT, et 0.85 et 2.9 ng/L pour le TPhT avec une extraction par DI-SDME (α,α,α- trifluorotoluene) et analyse par GC-MS-MS.

-Microextraction liquide-liquide par dispersion (DLLME)

La microextraction liquide-liquide par dispersion (DLLME) est basée sur le transfert des butylétains contenus dans l'échantillon vers des microgouttelettes de solvant d'extraction formé par une injection rapide de ce dernier dans la solution analysée ; après quelques minutes ces microgouttelettes forment une goutte récupérée par une micro-seringue(Sarafraz-yazdi et al. 2010). Smitiene et al.,(2013) ont utilisé cette métohde pour extraire les butylétains présents dans de l'eau de mer, après analyse par GC-MS, les auteurs ont reporté des limites de détection de 1.7; 2.5; 5.9 ng/L.

I.4.1.c Dérivatisation

La dérivatisation des organoétains est une étape primordiale, permettant de rendre ces composés chromatographiables par éthylation. Cette étape peut être effectuée par des réactifs de Grignard ou des alkylborates (e.g $NaBEt_4$), ou leur conversion par des espèces borohydrydes (e.g $NaBH_4$). Le $NaBEt_4$ est le réactif le plus pratique puisqu'il permet la dérivatisation et l'extraction simultanée des organoétains en milieux aqueux. Les réactifs de Grignard (e.g ethyl-, phenyl-, ou hexyl-bromides de magnésium) sont utilisés dans des solvants non polaires après extraction, par contre ces réactifs sont moins pratiques puisqu'ils peuvent réagir avec l'eau, les cétones, les alcohol, et le soufre pour former des disulfures mono-alkylés

La dérivatisation par $NaBEt_4$ est plus simple et permet d'atteindre des rendements considérables, en milieux hydraté, par éthylation des organoétains, cette réaction est favorisée pour un pH compris entre 4 et 6, afin de permettre la substitution nucléophile du groupement éthyle sur le cation organostannique.

L'utilisation du $NaBH_4$ peut conduire à des interférences surtout pour les matrices complexes comme les échantillons de biote et de sédiments, par réactions avec les métaux et production des borures métalliques, ce qui empêche la formation de la liaison Sn-H sur les organoétains (Arambarri et al. et al., 2003; Cai et al., 1993; Konieczka et al., 2007; Rüdel et al., 2007; Shioji et al., 2004; Smitiene et al., 2014; Xiao et al., 2008b; Zhou et al. et al., 2002).

I.4.2 Méthodes analytiques pour la spéciation des organoétains

I.4.2.a) Séparation par chromatographie en phase gazeuse (GC)

La GC est d'usage courant pour la séparation des organoétains, grâce à sa résolution élevée et à sa capacité à séparer simultanément plusieurs composés organostanniques (butyl-, phenyl-, propyl-) en une seule séquence. De plus elle peut être couplée à une grande variété de détecteurs. La séparation est effectuée avec une colonne non polaire (e.g phase stationnaire en methylpolysiloxane), d'une longueur qui varie entre 25 et 30m, avec un diamètre de 0.25mm et un film de phase stationnaire de 0.1-0.3µm d'épaisseur. Entre 1 et 5µL d'échantillon sont injectés en mode splitless, avec une température initiale de four, inférieure à la température d'ébullition du solvant d'extraction. Le temps de l'analyse peut varier entre 10 et 40min, et dépend des temps de rétention des espèces produites par dérivatisation (Bouyssiere et al., 2002; Cai et al., 1993; De Smaele et al., 1995).

I.4.2.b) Séparation par chromatographie en phase liquide à haute performance (HPLC)

La HPLC peut être utilisée pour l'analyse des organoétains, sans dérivatisation ce qui constitue un avantage considérable par rapport à la GC, et diminue largement le temps d'analyse et évite d'avoir une source potentielle d'incertitude sur les chromatogrammes. Les inconvénients sont le manque de sensibilité par rapport à la GC ainsi qu'un nombre limité de composés séparés en une seule séquence analytique.

- La chromatographie de partage à polarité de phase inversée

La chromatographie de partage à polarité de phase inversée est surtout utilisée pour la séparation des molécules polaires, elle implique l'usage d'une phase mobile polaire, avec une phase stationnaire non polaire qui est formée d'une phase normale en silice sur laquelle des chaînes alkyles ont été chimiquement greffées au niveau des groupes silanols. Les phases mobiles aqueuses en méthanol ou en tétrahydrofurane ne sont pas adaptées pour la séparation des différentes formes d'organoétains, puisqu'elles produisent des chromatographes non symétriques pour les espèces di-, et tri-substituées, alors que les formes monosubstituées ne sont pas éluées. Afin de surmonter ces problèmes Kadokami et al., (1988) ont ajouté des agents complexants comme la tropolone (2-hydroxy-2,4,6-cycloheptaterine) ou l'oxine (8-hydroxyquinoline), et ont proposé une phase mobile à 0.2% de tropolone, 54% de tetrahydrofuran, 38% d'eau et 8% d'acide acétique, permettant d'obtenir en 10 min une bonne résolution chromatographique pour plusieurs organostanniques, incluant le TBT, DBT, MBT. Cette méthode a permis aux mêmes auteurs d'atteindre des limites de détection de l'ordre de 5ng(Sn)/L avec une détection par absorption atomique à four graphite. Alors que Dauchy et al., (1993) ont reporté des limites de détection de l'ordre de 0.15ng(Sn)/L pour le TBT, et 0.24ng(Sn)/L pour le DBT et MBT, après l'utilisation d'une phase mobile avec 80% de méthanol, 14% d'eau, et 6% d'acide acétique et 0.1% de tropolone et detection par ICP-MS(Kadokami et al., 1988; Oliveira et al. et al., 2010; Popp et al., 2010; Russell et al. et al., 2015).

- Les phases stationnaires échangeuse d'ion

Les phases stationnaires échangeuse d'ion, sont généralement basées sur une résine en styrene divinylbenzene ou en silice, où les espèces cationiques d'organoétains entre en compétition avec les contre ions de la phase mobile pour les sites négatifs. Les phases stationnaires échangeuse d'ion en styrene divinylbenzene peuvent se comprimer à haute pression ce qui peut diminuer considérablement le transfert de masse, alors que celle en silice sont mécaniquement stable et présentent une bonne capacité de séparation à haute pression, malgré le faite qu'il soit sensible au pH et seulement stable à pH compris entre 2 et 8. La séparation des organoétains par échange d'ion peut impliquer l'usage d'agent complexant et des pH important à cause de la forte rétention des organoétains monosubstitué par ce type de phase stationnaire. Pour les phases stationnaires à base de silice, une phase mobile à base de methanol (entre 50% à 90%) et de sel (e.g acétate d'amonium ou citrate entre 0.005 et 0.2mol/L) est utilisé (Oliveira et al., 2010; Caude et al., 1994; Russell et al., 2015; Popp et al., 2010; Reid et al., 2009; Vrana et al., 2005; Alonso et al., 1993; Compano et al., 1995).

I.4.3 Techniques de détection

Le choix du détecteur convenable dépend principalement de la forme chimique des organoétains ciblés, et de la méthode de séparation adoptée. Les techniques les plus sensibles pour la détection des organoétains sont souvent couplées à la GC, et basées sur l'utilisation d'éléments de détection spécifiques à l'étain. Parmi ces méthodes on peut citer ; La spectrométrie de masse à plasma induit par haute fréquence (ICP-MS) (Berg et al., 1995; Brosillon et al., 2014; Martínez et al., 2008; Nsengimana et al., 2009; Paucot et al., 2010; Popp et al., 2010; Ritsema et al., 1998; Xiao et al., 2008; Yang et al., 2003), détecteur à photométrie de flamme pulsée (PFPD) (Arambarri et al., 2003; Marcic et al., 2006; Martínez et al., 2008; Voulvoulis et al., 2004, 2006), Spectroscopie d'émission atomique à plasma à micro-ondes induits (MIP-AED) (Wuilloud et al. et al., 2004).

Le tableau suivant présente les limites de détection des butylétains et phenylétains obtenues en utilisant plusieurs systémes de détection couplés à une chromatographie en phase gazeuse.

Tableau 4 : Limites de détection pour différents types de détecteurs couplés à la chromatographie gazeuse d'après Russell et al (2015).

Instrument	Limites de détection						Unité	Références
	TBT	DBT	MBT	TPhT	DPhT	TPhT		
GC-FPD	19	3.7	10	14	18	13	ng(Sn)/g	(Wasik et al., 2007)
	15	14	15	38	17	28	ng(Sn)/g	(Wasik et al., 2004)
	1.7	4.5	5.3	20	17	8.4	ng(Sn)/g	(Zhang et al., 2013)
GC-MS	1	1	1	----	----	----	ng(Sn)/g	(Ladislao et al., 2008)
	3.7	----	----	----	----	----	ng(Sn)/g	(Konieczka et al., 2007)
	1.7	2.5	5.9	----	----	----	ng(Sn)/L	(Smitiene et al., 2014)
	4.1	2.4	1.4	6.7	5	3.6	ng(Sn)/L	(Gao et al., 2013)
	126	82	63	----	----	----	ng(Sn)/L	(Flores et al., 2011)
	133	70	32	----	----	----		
		3.9	4.4	----	----	----	ng(Sn)/L	(Cacho et al., 2013)
	23	----	----	----	----	----	ng(Sn)/L	(Neng et al., 2014)
GC-MS-MS	0.36	----	----	2.9	----	----	ng(Sn)/L	(Shioji et al., 2004)
	6.3	----	----	0.85	----	----	ng(Sn)/L	
	7.3	5.9	4.4	----	----	----	ng(Sn)/g	(Noventa et al., 2015)
	0.01	----	----	----	----	----	ng(Sn)/L	(Zuo et al., 2011)
	0.4-1.5	----	----	----	----	----	ng(Sn)/g	(Cui et al., 2014)
GC-ICP-MS	0.8	1.8	1.4	----	----	----	ng(Sn)/L	(Xiao et al., 2008)
	20	60	480	----	----	----	ng(Sn)/L	
	0.5	----	----	----	----	----	ng(Sn)/L	(Waldock et al., 1983)

La détection par photométrie à flamme est assez sensible aux interférences principalement causées par la présence de soufre dans les échantillons analysés), et est de sélectivité réduite par rapport à la détection par spectroscopie de masse (Russell et al., 2015; Wasik et al., 2007). La détection par spectroscopie de masse MS conventionnelle permet d'atteindre des limites de détection de l'ordre du ng/g pour la détermination des organoétains dans les sédiments et le biote. La méthode MS-MS est plus performante et permet d'atteindre des limites de détection de l'ordre du pg, soit par utilisation de triple quadripôle ou par piège d'ion (Cui et al., 2014; Zuo et al. et al., 2011). La sensibilité du couplage GC-ICP-MS peut être améliorée à travers l'utilisation d'un mélange gazeux d'oxygène/azote/argon qui forme un plasma plus performant permettant de surmonter la présence des impuretés de la matrice. Néanmoins, l'utilisation de l'ICP-MS nécessite pas mal d'entretien à

cause des dépôts de carbone provenant des solvants utilisée(Berg et al., 1995; Paucot et al., 2010; Thomas et al., 2001).

I.5 Distribution des butylétains dans l'environnement aquatique continental

De par l'utilisation extensive des butylétains, des concentrations importantes de ces composés ont été retrouvées dans les principaux compartiments de l'environnement aquatique continental (eaux, particules en suspension et sédiments).

La plupart des études menées sur cette famille de micropolluants se sont plutôt focalisées sur le milieu marin (Adelman et al., 1990; Langston et al., 1995; Ritsema et al., 1998; Belfroid et al., 2000; Burton et al., 2005; Strandand Jacobsen , 2005; Hagger et al., 2005; Limaverde et al., 2007; Sousa et al., 2007; Antizar-Ladislao, 2008; Wang et al., 2008; Murata et al., 2008; Pinochet et al., 2009).

C'est surtout le cas dans les zones à forte activité portuaire, puisque la lixiviation du TBT et de ses produits de dégradation, le DBT et le MBT, à partir des peintures antisalissures appliquées sur les coques des bateaux, a été identifiée par les auteurs comme étant la principale source de présence de ces composés dans ce milieu (Champ, 2000; Hoch, 2001; Antizar-Ladislao, 2008; Gipperth, 2009). Suite aux recommandations gouvernementales relatives à la protection de l'environnement de chaque pays, d'autres études se sont intéressées à la présence et au comportement des butylétains dans le milieu continental, ce qui a permis d'avoir une idée sur les niveaux de contamination par les butylétains dans les eaux douces.

Les Tableau 5 et Tableau 6 présentent les concentrations en butylétains reportées dans les rivières et sédiments des environnements aquatiques continentaux de plusieurs régions du monde, ainsi qu'une étude préliminaire que nous avons menée au Maroc, sur les sédiments d'une rivière intermittente, qui subit une pression anthropique considérable, les résultats de cette étude sont présentés en détail dans l'Annexe 5.

Les concentrations présentées 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 de quelques dizaines de ng(Sn).L^{-1}. Des niveaux de contamination beaucoup plus élevés ont été mesurés ponctuellement sur certains sites notamment lorsque les voies sont navigables.

Tableau 5 : Concentrations (ng(Sn).L^{-1}) en butylétains dissous rapportées dans les eaux de rivières de plusieurs régions au monde

PAYS	Sites étudiés	Année	MBT	DBT	TBT	ΣBT	Références
CANADA	Rivière et lac de l'Ontario)	1982	<LD-5700	<LD-3700	<LD-1200	-------	Maguire et al., 1982
	Rivière de Detroit et St-clair	1984	<LD-100	<LD-100	<LD-70	-------	Maguire et Tkacz, 1985
	Rivières	1984	<LD-1900	<LD-365000	<LD-2300	-------	Maguire et al., 1986
	St-Clair	1985		<LD-5	<LD-30	-------	Maguire et Tkacz, 1985
CHINE	Huangpu, Yellow Rver	1998-99	28-132	1,5-8,5	0,5-425	-------	Jiang et al., 2001
	Yongding	1999	30-1683	-------	-------	-------	Cao et al., 2009
	Qiantang et Huangpu		2,1-8,5	-------	max= 425,3	-------	
	Pearl Delta			-------	21-39	-------	
	Huayuankou		-------	3,1	-------	-------	
	Perles	2003			1,7-379,7		Fu et al., 2003
	Kaoping	2014	-------	-------	<18,5-34,1		Shue et al., 2014
ESPAGNE	Galician Rias	1996	-------	23-580	<50-1150	-------	Bermejo-Barrera et al., 1996
FRANCE	Bassin Adour-Garonne	2001					Bancon-Montigny et al., 2004
	Adour		1-35	<0,2-33	<0,2-30	43	
	Garonne		1,5-44	<0,2-17	<0,2-12	36	
	Tarn Aveyron		1-40	<0,2-29	<0,2-32	32	
	Charente		2-21	<0,2-10	0,3-27	59	
	Bassin de l'Hérault	2005-06	-------	-------	-------	<LD-26	Bancon-Montigny et al., 2008
	Bassin de la Véne		1,1-12	0,1-3	0,1-4,4	-------	Chahinian et al., 2013
GRECE	Rivières	1998-99	-------	-------	-------	LD-9	Thomaidis et al., 2007
	Lacs		-------	-------	-------	LD-18,3	
ITALIE	Venise	2003	-------	>50	>150	-------	Berto et al., 2007
PORTUGAL	Tagus estuary	1990	0,76-5,26	0,98-3,29	1,13-21,13		De Bettencourt et al., 1999
	Riviéres cotiéres	1999-2000	3,3-26	3-30	3,1-29	-------	Diez, 2005
SUISSE	Lac de Zurich et Rivières	1984	7792	2,4-16	1,8-5,5	-------	Müller., 1987
	Rivière et lac	1984			0,4-5,5	-------	Müller., 1984
USA	Lac de Michigan	1979	9,3-515	4-630			Hodge et al., 1979

Tableau 6 : Concentrations en butylétains (ng(Sn).g^{-1} de matières sèches) dans les sédiments de lacs et rivières étudiés à travers le monde

	Sites étudiés	Année	MBT	DBT	TBT	Référence
ALLEMAGNE	Rhin	1994	-------	11±7	2±0,2	Cai et al., 1994
	Schwarzbach	1994	-------	84±19	23±4	
	Rhin	1993	19,1±2,8	12,8±3,4	-------	Cai et al.,1993
	Rhin		27,2±2	44±3	182±24	
	Rhin	1991	34±14	15±1	13±1	Schebek et al., 1991
	Schwarzbach		547±51	477±117	-------	
CHINE	Jiu-longjiang, Minjiang et Zhujiang		<LD-1,76	<LD-6,99	<LD-24,03	Yuan et al., 2001
	Zhujiang				328,7-377,7	Fu et al., 2003
	Shenzen et Hong Kong		104	36	354	Cao et al., 2009
	Kaoping	2014	-------	-------	2,44- 29,7	Shue et al., 2014
	Lac TaiHu	2003	0,33-0,95	0,05-0,15	-------	Zhou et al., 2002
EGYPTE	Lacs Edku, El-Brullus, El-Manzallah, El-Bardaweel	2014	-------	11-3320	14-4880	Shreadah et al., 2014
ESPAGNE	Région de Gipuzkao		0,86-2,87	0,15-0,71	0,05-5,48	Arambarri et al., 2003
FRANCE	Adour	2001	13-33	0,8-2,22	1,3-2,2	Bancon-Montigny et al., 2004
	Garonne		19-40	1-4	1,4-13,7	
	Tarn-Aveyron		1-125	2,3-87	5,3-89	
	Charente		21-48	1,2-37	1,4-4,3	
	Vène		0,85-3,03		0,59-0,83	Chahinian et al., 2012
MAROC	Oued Fès	2012		ΣBT=3,7-17,5		Hayzoun et al., 2014
		2012-2013		ΣMBT= 116 ΣDBT=73 ΣTBT=7		Cette étude (Annexe 5)
PORTUGAL			5,2-78	5,3-65	3,8-12,4	Diez, 2005
UK	Tamise	Post 1996	130	142	14	Scrimshaw et al., 2013

Chapitre II : Devenir des butylétains dans l'environnement

II.1 Bioaccumulation

La bioaccumulation est le processus par lequel un organisme vivant absorbe une substance à une vitesse plus grande que celle avec laquelle il l'excrète ou la métabolise. Elle désigne donc la somme des absorptions d'un élément par voie directe et alimentaire par les espèces animales aquatiques ou terrestres (Ramade, 2007).

Plusieurs études ont démontré le potentiel bioaccumulateur du TBT augmentant ses effets par le biais de la chaîne alimentaire (Meador et al., 1997; Maguire, 2000 ; Dwivedi et Trombetta, 2006; Murata et al., 2008).

La bioaccumulation des butylétains dans les tissus et les organes, dépend du transport de ces derniers par le sang, de leur métabolisme par les différentes enzymes contenues dans chaque organe et de la composition des membranes des cellules (Harino et al., 2007). Elle dépend également du mode de vie des espèces considérées, par exemple les poissons qui migrent vers les eaux superficielles (200m) pour se nourrir contiennent plus de butylétains que les espèces qui vivent dans les eaux plus profondes (Lee et al., 2005).

Les études portant sur la bioaccumulation des butylétains ont eu essentiellement pour sujet le TBT et les organismes entrant dans la chaine alimentaire comme les mollusques (et notamment les huitres), les crustacés, ainsi que dans les organes de certains poissons et mammifères (Hoch, 2001; Hsia et Liu, 2003; Meng et al., 2005; De Carvalho Oliveira et al., 2010). On peut citer à titre d'exemple les travaux de Berto et al. (2007) qui ont trouvé une contamination significative témoignant d'une bioaccumulation en TBT et DBT chez le gastéropode *Nassarius nitidus* dans la lagune de Venise en Italie. Une autre étude réalisée par Murata et al. (2008) témoigne de l'accumulation des organoétains (butylétains, octylétains, phenylétains) dans les foies de loutres *Enhydra lutris* (espèces supérieures de la chaîne alimentaire), avec des concentrations en butylétains comprises entre 33 et 4100 $ng.g^{-1}$, avec des concentrations élevées en TBT comprises entre 0.33 et 1300 $ng.g^{-1}$ qui laissent supposer que des expositions récentes ont eu lieu ou que les loutres ont une faible capacité à dégrader le TBT (Murata et al., 2008).

II.2 Sorption - désorption

La sorption est un terme qui regroupe deux processus physicochimiques qui sont l'adsorption et l'absorption. Le premier est défini comme étant un phénomène de surface qui conduit à une accumulation des espèces chimiques à l'interface de deux phases non miscibles (e.g. la solution du sol et les constituants solides, ou, la phase liquide interstitielle et les sédiments). Le second est le processus par lequel les espèces chimiques s'incorporent à l'intérieur d'un matériau solide et occupent une partie ou la totalité de son volume (Calvet et al., 2005; Hoch et Bandara, 2005).

Dans le milieu aquatique, le TBT est rapidement éliminé de la colonne d'eau et se dépose dans le lit des cours d'eau en raison de sa forte affinité pour le matériel particulaire avec une valeur de log K_{ow} de 4,4 à pH 8, et de sa de sa faible solubilité (inférieure à 10 mg L^{-1} à 20°C et pH 7.0) (Landmeyer et al., 2004; Fent, 1996). En outre, le TBT est ionisable et montre une constante d'acidité pKa de 6,25 (Antizar-Ladislao, 2008). Des liaisons fortes sont alors établies avec les sites inorganiques négativement chargés ou les ligands organiques naturels qui composent les matières particulaires et les sédiments des milieux aquatiques continentaux, ce qui facilite le transport de ces contaminants vers les sédiments après décantation des MES (Berto et al., 2007). Une fois piégés dans les sédiments, les butylétains deviennent très résistants à toute forme de biodégradation avec des temps de demi-vie très importants qui varient de quelques mois à plusieurs années. Ainsi les sédiments contaminés présentent une source considérable de pollution à long terme de la colonne d'eau, résultant de la remise en suspension qui peut s'accompagner de la désorption des butylétains accumulés dans ce compartiment du système aquatique (Hoch, 2001; Antizar-Ladislao, 2008; Cao et al., 2009).

II.3 Interactions physicochimiques avec le matériel particulaire

II.3.1 Interactions avec la fraction minérale du matériel en suspension

Les minéraux argileux et les oxydes métalliques, portant des charges négatives, de par leur grande réactivité, présentent des adsorbats potentiels pour les butylétains. Entre 57 et 95% des butylétains dans la colonne d'eau sont associés aux fractions argileuses des particules en suspension, et plus particulièrement le TBT, sous certaines conditions environnementales (Wang et al., 2008). Ainsi les sols et les sédiments formés par le dépôt des matières en suspension peuvent servir de pièges à ces composés toxiques (Hoch et al., 2002), où ils sont plus résistants à toute décomposition ou transformations par des processus physiques, chimiques, ou biologiques, puisque les temps de demi-vie de ces composés, dans cette matrice, sont compris entre quelques mois et plusieurs années (Weidenhaupt et al., 1997;Tessier et al., 2007). Ainsi, l'accumulation de ces composés par sorption dans cette fraction est un mécanisme important concernant la distribution et le devenir des composés organostanniques dans l'environnement.

La sorption des butylétains dans les milieux aquatiques est liée aux phénomènes d'échange d'ions et de complexation sur des surfaces (minérale ou organique) dont les charges électriques dépendent, en partie ou en totalité, des conditions physico-chimiques de la phase aqueuse (force ionique, pH, température ...etc). Dans le cas du TBT, la teneur en charges négatives de surface et la concentration en TBT^+ en solution est maximale à des pH>pKa=6.25. Les auteurs pensent que les processus d'échanges cationiques entre ce composé chargé positivement d'une part, et les charges négatives des surfaces d'autre part, dépendent du type des ions échangés à la surface, des sites déprotonés des groupements hydroxyles, ainsi que de la salinité de la solution. En effet, le TBT^+ entre en compétition avec les sels chargés positivement (Arnold et al., 1998; Hoch et al., 2002, Behra et al., 2003). A des pH<pKa, le processus de sorption est essentiellement dû au caractère hydrophobe du TBT (Hoch et Schwesig, 2004; Bancon-Montigny et al., 2012; Lee et al., 2004; Weidenhaupt et al., 1997; Pinochet et al., 2009).

Le mécanisme de liaison entre le TBT et les surfaces minérales a été déterminé par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) en prenant la kaolinite comme exemple selon la Figure 3 suivante (Hoch et Bandara, 2005).

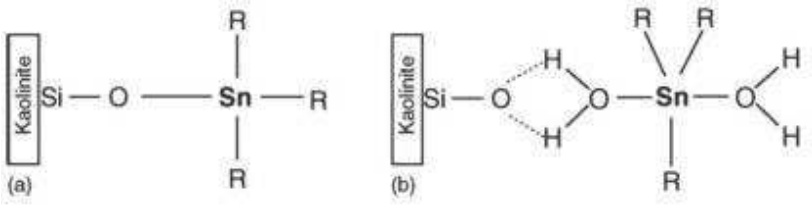


Figure 3 : Schéma d'adsorption du TBT sur le groupe Si-O à la surface de la kaolinite(a) adsorption d'une molécule de TBT tétraèdre et (b) adsorption d'une molécule de TBT trigonal-bipyramidal hydraté, R correspond au groupe butyl. (d'après Hoch et Bandara, 2005)

Le DBT exprime une grande affinité sur les sédiments riches en montmorillonite, ayant une surface spécifique et une capacité d'échange cationique plus élevées que les sédiments riches en kaolinite ou en illite. Le maximum d'adsorption pour le DBT a été obtenu pour une salinité de 0‰ et un pH=6 (Hoch et al., 2003). L'adsorption du MBT se fait alors soit par échange cationique sur la surface argileuse avec la dépôt d'une deuxième couche de MBT^+, soit par une attraction lipophilique vers la première couche adsorbée par des forces de Coulomb (Hermosin et al., 1993).

II.3.2 Interactions avec la fraction organique du matériel en suspension

Le caractère hydrophobe des butylétains leur confère une grande affinité avec la fraction organique du matériel en suspension ; en effet l'ajout de 1% de matière organique particulaire à une suspension de kaolinite pure permet l'élimination de 100% de TBT en solution (Hoch et al., 2002). Entre 10 et 70% des butylétains dans l'eau sont liés à la matière organique dissoute en fonction du pH et de la nature des matières organiques (poids moléculaire, aromaticité et polarité...etc) ce qui peut être expliqué par la complexation de ces espèces par des ligands organiques comme les groupements carboxylates et phénolates des acides humiques (Arnold et al., 1998).

Fang et al. (2010) ont étudié l'influence du pH sur l'adsorption du TBT^+ et du TBTOH sur le carbone noir, qui provient de la combustion incomplète de la biomasse et du carburant fossile. A travers sa composition riche en matière organique naturelle, ce matériau représente une forte capacité d'adsorption pour les contaminants organiques hydrophobes. Les auteurs ont conclu que la sorption du TBTOH se fait principalement sur les sites hydrophobes, car le carbone noir à une grande teneur en groupements carboxyliques et phénoliques. A pH<pKa la sorption du TBT^+ se fait quant à elle de manière préférentielle sur les sites anioniques du carbone noir. Les auteurs ont également conclu que la disponibilité de ces deux sites à l'adsorption dépend du pH (Fang et al., 2010).

Peu d'investigations portant sur la remobilisation de ces composés à partir des adsorbants ont été réalisées. Le processus de désorption est cependant très important puisqu'il permet d'avoir une idée sur la future remobilisation de ces composés dans le milieu récepteur malgré les mesures entreprises pour la cessation de rejet de ces polluants dans les systèmes aquatiques. La plupart des études de sorption/désorption sont réalisées sur des temps de contact courts. Cependant il a été noté que la sorption de certains composés organiques sur les sédiments peut se faire à des vitesses relativement lentes pendant de longues périodes après une première phase rapide (Pignatello and

Xing, 1996). Ce lent processus de sorption est appelé « vieillissement » ou « aging » (Hatzinger and Alexander, 1995). Burton et al. (2006) ont étudié l'effet du vieillissement sur le partage solide/eau interstitielle, et sur la désorption du TBT. Pour ce faire, des sédiments de différentes compositions physicochimiques ont été dopés avec 10mg.kg^{-1} de TBT. Ces sédiments sont laissés sous des conditions stériles entre 1 et 84 jours. Pour les sédiments sableux à faible teneur en carbone organique, l'effet du vieillissement était négligeable, alors que pour les sédiments à forte teneur en carbone organique, la valeur de la constante de partage Kd du TBT entre la phase aqueuse et les sédiments après 84 jours était élevée par rapport à celle de la première journée. Ainsi, les études à court terme en laboratoire ne fournissent pas forcément une bonne compréhension du processus de sorption TBT. Elles peuvent en effet sous-estimer la liaison du TBT à certains sédiments naturels sur des échelles de temps plus longues et notamment pour les sédiments à forte teneur en carbone organique (Burton et al., 2006).

L'association entre les butylétains et les MES dépend aussi du rôle joué par les molécules d'eau dans les mécanismes de sorption, en participant à plusieurs interactions avec les constituants solides et les molécules de butylétains à l'état dissous ou sorbé. La Figure 4 décrit de façon générale l'adsorption de molécules hydrophobes à l'état dissous sur une surface hydrophobe.

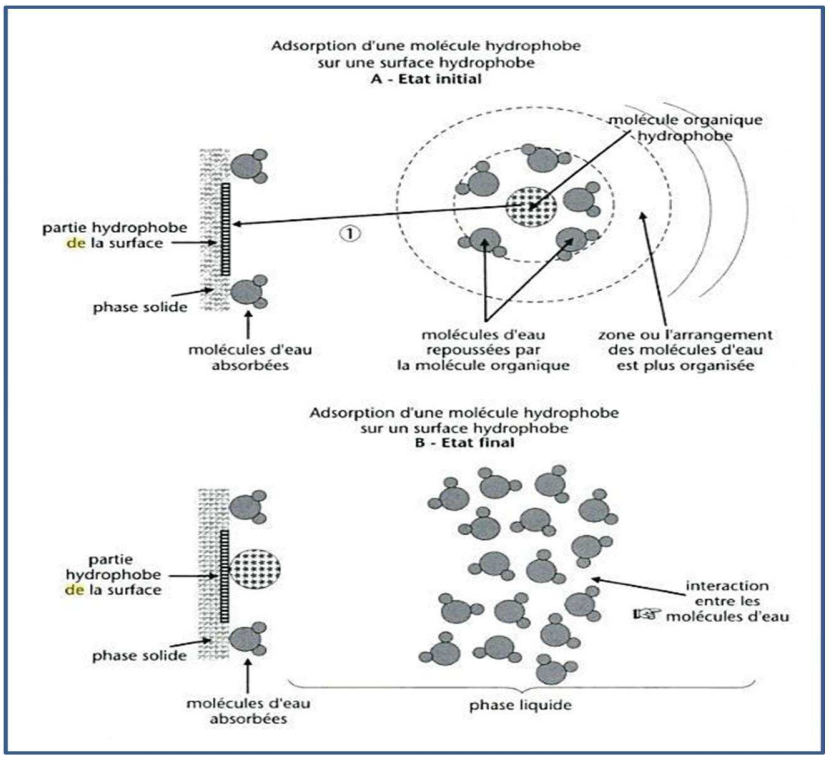


Figure 4 : Schéma général de l'adsorption des molécules hydrophobes à l'état dissous sur une surface hydrophobe (d'après Calvet et al., 2005).

Les molécules d'eau sont repoussées par les molécules organiques hydrophobes qui n'ont pas d'affinité pour les molécules d'eau, ces dernières se réarrangent par liaison hydrogène. Ainsi l'exclusion des molécules hydrophobes de la solution par adsorption accroît le désordre lors de l'arrangement des molécules d'eau. Ceci se traduit par une augmentation d'entropie favorable à l'adsorption.

II.4 Dégradation

Les différents composés des butylétains d'origine anthropique (fluorures, oxydes, chlorures …etc) se dissocient pour former des cations hydratés (BuT^{+}) ou des hydroxo-complexes stables (BuTOH) selon la composition physico-chimique de la colonne d'eau, dans laquelle les temps de demi-vie du plus toxique des butylétains (le TBT) sont estimés entre quelques jours et quelque semaines, selon les conditions environnementales de pH, température, turbidité, et luminosité (Berto et al. et al., 2007).

La dégradation de ces composés se fait par des réactions de débutylation oxydative successives jusqu'à la formation de l'étain minéral selon les étapes suivantes (Blunden & Chapman, 1982) :

$$R_4Sn \rightarrow R_3Sn^{+} \rightarrow R_2Sn^{2+} \rightarrow RSn^{3+} \rightarrow Sn(IV).$$

La rupture de la liaison Sn-C peut avoir lieu par l'intermédiaire de plusieurs processus comme l'irradiation par UV (photolyse), par action biologique (la biodégradation), ou chimique (Gianguzza et al., 2012)..

II.4.1 Photolyse

La photolyse par le rayonnement solaire pourrait être la principale voie de dégradation de ces composés dans l'eau. L'énergie de dissociation de la liaison Sn-C est comprise entre 190 et 220 $kJ.mol^{-1}$. Les radiations UV d'une longueur d'onde inférieure à 290nm, sont facilement absorbées par les butylétains et se rapprochent d'une énergie de 411 $kJ.mol^{-1}$, ainsi l'absorption de la lumière UV, provoquerait la rupture de la liaison Sn-C (Hoch, 2001; WHO, 1999, 2006; Antizar-Ladislao, 2008).

Navio et al. (1993) ont étudié la photodégradation des butylétains par exposition de ces derniers à une lampe UV émettant des longueurs d'onde comprises entre 185 et 366nm. Ils ont remarqué l'augmentation progressive des concentrations en DBT, MBT, et en étain minéral en fonction du temps d'exposition d'une solution de TBTCl au rayonnement UV, ce qui montre que la photodégradation du TBT se fait par un processus de débutylation successive. L'exposition individuelle du MBT, DBT, et TBT à la source lumineuse a montré la rapidité de la dégradation du MBT en étain minéral (diminution des concentrations initiales au seuil de la limite de détection après 5h d'exposition à la lumière) par rapport à la transformation du TBT en DBT (après 30h d'exposition à la lumière) et de ce dernier en MBT (après 11h d'exposition à la lumière) (Navio et al., 1993).

Les temps de demi-vie du TBTCl après une irradiation par UV sont compris entre une demi-journée à 300nm en présence d'acide fulvique, jusqu'à plus de 18 jours à 350nm et 6 jours en présence d'acide fulvique à la même longueur d'onde (WHO, 1999). Le TBT est lentement dégradé dans l'eau naturelle et distillée exposée à la lumière du soleil en été, avec un temps de demi-vie allant jusqu'à 120 jours (Maguire et al 1983; Walsh et al 1985; WHO 1999; Maguire and Tkacz 1985). D'autres expériences en laboratoire, où une eau d'estuaire contenant du TBT a été exposé au soleil à des concentrations de l'ordre du $\mu g.L^{-1}$ ont montré des temps de demi-vie compris entre 4 et 15 jours (Seligman et al., 1986; Lee et al., 1987). Il a été démontré que la biodégradation du TBT dans les eaux d'estuaires à des températures hivernales est lente (temps de demi-vie<30 jours) par rapport à une température de 23°C, où le temps de demi-vie observé varie entre deux à quatre

semaines dans l'obscurité et entre une à deux semaines en présence de lumière (Olson et Brinckman.,1986). L'atténuation du rayonnement solaire dans la colonne d'eau avec la profondeur, empêche la photolyse des butylétains à des profondeurs supérieures à 2 m (WHO, 1999).

II.4.2 Biodégradation

Malgré l'inhibition de l'activité biologique à de très faibles concentrations en TBT, certains champignons, bactéries, ou algues sont capables de résister et dans certains cas de dégrader le TBT en dérivés plus simples et moins toxiques en cassant la liaison Sn-C du TBT, ou, au contraire en favorisant une biométhylation aérobie ou anaérobie de certaines formes de l'étain comme le Sn(IV) et le Sn(II) (De Carvalho Oliveira et al., 2010; Gianguzza et al., 2012; Cruz et al., 2015). La biométhylation biotique est due à une variété de bactéries, en particulier les bactéries sulfato-réducrices à partir du mono et diméthylétain et à partir de l'étain inorganique Sn(IV), alors que la biométhylation abiotique de l'étain dans l'environnement aquatique est favorisée à bas pH, et à faible force ionique (Gianguzza et al., 2012).

Des bactéries comme *Pseudomonas aeruginosa*, *Pseudomonas putida* C, et *Alcaligenes faecalis*, et des champignons comme *Coniophora puteana, Trametes versicolor et Chaetomium globosum* peuvent dégrader le TBT. L'algue verte *Ankistrodesmus falcatus* transforme complétement le TBT en DBT, MBT, et en Sn(IV). D'autres auteurs ont souligné l'aptitude des sols fertiles à métaboliser le TBT en CO_2, avec un temps de demi-vie entre 15 à 20 semaines (Cooney, 1988; Barnes et al., 1973), Reader et al., ont rapporté l'aptitude de la microalgue *Skeletonem costatum* à dégrader le TBT à 4°C (Reader et al.,1992). Kawai et al. (1998) ont isolé dans une eau de rivière polluée de la ville d'Osaka au Japon, une souche bactérienne permettant la dégradation totale de concentrations en TBT comprises entre 4 et 20µg(Sn).L^{-1}, en présence de nutriments, au bout de 24 h, accompagnée de l'apparition de DBT, MBT et de l'étain inorganique Sn(IV).

Les bactéries gram négatif isolées par Cruz et al. (2007) des eaux de l'estuaire de Ria de Aveiro au Portugal sont plus tolérantes à l'effet biocide du TBT à des concentrations de 3mM par rapport aux bactéries gram positif. En effet, *Aeromonas veronii* utilise ce composé comme source de carbone et le transforme en ses produits de dégradation qui sont moins toxiques(Cruz et al., 2007. Bernat et Długoński (2009) ont étudié la dégradation du DBT par *Streptomyces sp*. Leurs résultats ont montré l'aptitude de ce microorganisme à dégrader 90% des concentrations en DBT comprises entre 10 et 40 mg.L^{-1} en MBT après 1 jour d'incubation. Les mêmes auteurs ont étudié l'aptitude d'une co-culture fongique à dégrader les butylétains. Ils ont montré que le processus de dégradation du TBT par la souche microfongique *Cunninghamella elegans* passe par une étape intermédiaire de formation d' Hydroxybutyldibutyltin (OHBuDBT) avant la formation du DBT et du MBT par une deuxième souche microfongique *Cochliobolus lunatus*. Cette co-culture a permis l'élimination totale de 5mg.L^{-1} de TBT après 12 jours d'incubation dans un milieu synthétique (Bernat et al., 2013)

Chapitre III : La présence des butylétains dans les systèmes de traitement

La présence des organoétains dans les eaux de surface est principalement due aux activités humaines, soit à partir des pesticides utilisés pour la protection des sols agricoles, soit à partir des eaux usées. Les eaux usées domestiques ou industrielles riches en produits chimiques (peintures, insecticides, détergents, …etc) sont soit directement rejetées dans le milieu naturel, soit subissent un traitement plus ou moins efficace en station de traitement des eaux usées (STEP).

Selon plusieurs auteurs, les effluents des STEP sont la principale cause de la présence des organoétains, et surtout des butylétains dans les eaux de surface contaminées (Antizar-Ladislao, 2008; Chahinian et al., 2012, 2013; David et al., 2012; Díez, 2005; Lekkas et al., 2004; Liu et al., 2006; Nikolaou et al., 2007).

III.1 Les butylétains dans les stations d'épuration conventionnelles

Les études concernant les butylétains et les systèmes de traitement peuvent être divisées en deux catégories. La première regroupe les études qui se sont limitées à la mesure des butylétains en entrée et en sortie des eaux usées dans les systèmes de traitement. Ce type d'études concerne l'état des lieux de la contamination des eaux de surface par l'ensemble des substances prioritaires ou par les organoétains effectué à travers le monde. Dans ces cas, la présence des butylétains dans les systèmes de traitement comme source potentiel de contamination est évoquée brièvement. Dans la majorité de ces travaux le type de traitement n'est même pas précisé. Ces études soulignent cependant l'importance des concentrations en butylétains rejetées dans le milieu récepteur par ces STEP (cf Sabah et al, 2015). La deuxième catégorie regroupe les études concernant la mesure des butylétains au cours des différentes étapes de traitement, ce qui constitue une approche plus précise permettant d'identifier à la fois, les procédés efficaces, et les processus qui contrôlent l'élimination de ces composés au cours du traitement. Néanmoins ce type d'étude reste assez rare et limité aux procédés suivants :

- Traitement par boues activées :

La première étude concernant le comportement des butylétains dans les systèmes de traitement a été réalisée en 1991 par Fent et Muller (1991) et constitue l'étude la plus détaillée. Les auteurs se sont intéressés à la STEP de la ville de Zurich en Suisse (350000 E.H), qui fonctionne avec un procédé par boues activées. Les auteurs ont prélevé en février 1988 et janvier 1989 des échantillons moyens (échantillonnage automatique sur 24h) d'eaux brutes d'effluents secondaire et primaire, et d'eau en sortie de STEP, ainsi que des échantillons de boues avant et après digestion anaérobie. Les butylétains ont été mesurés dans les phases dissoute et particulaire des échantillons

Les auteurs ont observé la présence de butylétains dans tous les échantillons analysés avec :

- Des proportions très importantes en butylétains dans la phase particulaire des eaux brutes.
- Des concentrations variables en DBT dans l'eau brute.
- Une grande affinité entre le TBT et la phase particulaire, qu'ils ont associée à l'important coefficient de partition octanol/eau du TBT, ce dernier variant entre 1300 et 7000.

- 73% des butylétains (MBT 62%, DBT 80%, TBT 66%) sont éliminés après la clarification primaire.
- Les trois composés sont toujours présents, après traitement par boues activées et clarification secondaire, avec un taux d'abattement de 83%, 94%, et 88% respectivement pour le MBT, le DBT, et le TBT. A ce stade du traitement, les concentrations étaient inférieures à celle mesurées en sortie du clarificateur primaire, ce qui d'après les auteurs est le résultat de la sorption sur les boues activées et de la dégradation aérobie.
- Le taux d'abattement élevé des butylétains (98%) au cours de l'ensemble du traitement est principalement dû à la décantation des MES dans le clarificateur primaire, ce qui conduit à l'enrichissement des boues en butylétains.
- Après 35 jours de digestion anaérobie, les butylétains sont toujours mesurés dans les boues à des concentrations non négligeables.

Une autre étude a été effectuée par Donard et al. (1993) sur la STEP de Bordeaux en France (500000 habitants). Des prélèvements ont été effectués à différentes étapes du traitement : eaux brutes, clarificateur primaire, effluent primaire, boues activées et l'effluent final. Les auteurs ont souligné l'absence du TBT, par contre le MBT et le DBT sont systématiquement mesurés dans toutes les étapes du traitement avec des concentrations diminuant progressivement au cours du traitement. Ces auteurs n'ont pas précisé les abattements en MBT et DBT au cours du traitement (Donard et al., 1993).

Au Royaume-Uni, l'étude effectuée par Voulvoulis et al. (2004) sur les différentes étapes de traitement dans une STEP par boues activées, a révélé la présence du MBT et du TBT à des concentrations assez variables en entrée de STEP. L'abattement du TBT au cours du traitement primaire était de 81% et de 71% durant le traitement biologique secondaire, l'abattement total sur l'ensemble du traitement étant de 86%. Les auteurs ont souligné la relation entre l'efficacité du traitement et la quantité de matières en suspension éliminées au cours du traitement, qui favorise le transfert des butylétains vers les boues.

- Traitement par biofiltration

Une étude récente a été effectuée pour déterminer l'efficacité du traitement par biofiltres, pour l'élimination du TBT. Les résultats ont montré un abattement de 68% au cours du traitement, ce qui est principalement dû à l'élimination des butylétains avec les matières en suspension dans l'étape de décantation primaire, alors que la biodégradation dans le lit bactérien permet un abattement de 94% en butylétain (Scrimshaw et al., 2013).

III.2 Les butylétains dans les stations de traitement des eaux par lagunage

Le lagunage naturel est un procédé de traitement extensif à culture libre, largement utilisé en milieu rural. Ce procédé est basé sur le transit de l'eau usée par gravité à travers plusieurs bassins étanches disposés en parallèle ou en série, où des phénomènes d'autoépuration se produisent en fonction de la profondeur de chaque bassin. Les seules interventions humaines résident dans le fait d'entretenir les abords et de sortir les excédents de production (curage et faucardage), ce qui a permis au lagunage de devenir un procédé d'épuration rustique mais fiable et performant, notamment en

matière de qualité bactériologique des eaux (Racault, 1997; Racault and Boutin, 2004; El Hachimi, 2012). Le détail du fonctionnement de ces systèmes est présenté en annexe 1.

Dans la littérature, les études concernant les butylétains dans les systèmes de traitement des eaux usées ne sont pas nombreuses et se sont limitées aux techniques intensives et notamment les systèmes fonctionnant par boues activées (Fent et Muller, 1991 ; Fent, 1996; Voulvoulis et al., 2004 ; Scrimshaw et al., 2013). Les procédés extensifs, largement utilisés dans le milieu rural comme le lagunage naturel, sont peu documentés. Ces études ont montré la relation entre les concentrations en butyétains mesurées dans les effluents du lagunage et la pollution des cours d'eau récepteurs par ces mêmes composés. A titre d'exemple on peut citer l'étude réalisée par Chahinian et al, qui a souligné l'importance des concentrations en butylétains mesurées sur un cours d'eau en aval de deux STEP par lagunage (Chahinian et al., 2013). On peut également citer l'étude réalisée par Bancon-Montigny et al., qui a mesuré en sortie d'une STEP (lagunage+ lit bactérien) du bassin de l'Hérault des concentrations en butylétains de l'ordre de 7,5±1,6 ng(Sn).L^{-1} (Bancon-Montigny et al., 2008).

Conclusion

Les butylétains sont une famille de polluants toxiques d'origine anthropique, dotés de caractéristiques physico-chimiques qui leurs confèrent des propriétés biocides et fongicides, leurs permettant d'avoir un large éventail d'applications. L'utilisation des composés du tributylétain comme produit antisalissure appliqué sur les coques des bateaux était à l'origine du déclin en organisme aquatique non ciblé. Par conséquent, la communauté internationale a adopté des mesures réglementaires visant à réduire, voire supprimer, les émissions de ces composés, comme la directive cadre européenne sur l'eau où ils sont identifiés comme substance prioritaire dangereuse soumise à cessation de rejet, avec une norme de qualité environnementale inférieure au ng(Sn)/L.

Malgré les dispositions réglementaires, ces composés, ainsi que leurs métabolites (composés du dibutylétain et du monobutylétain) sont toujours mesurés dans plusieurs compartiments du milieu aquatique continental. Ces composés sont soit dégradés par voie biologique ou photolytique, selon les conditions environnementales, soit ils s'accumulent dans les sédiments avec des temps de demi-vie qui varient de quelques mois à plusieurs années, ce qui fait de ce compartiment une source de pollution non maitrisée à long terme.

Plusieurs auteurs ont identifié les effluents de STEP comme source principale de la pollution des cours d'eau récepteurs par les butylétains, contribuant ainsi à entretenir la pollution des milieux dulcicoles. Ce constat est à l'origine des rares études concernant ces composés dans les stations de traitement des eaux usées, ces études se sont limitées au procédé intensif, alors que les procédés extensifs largement utilisés en milieu rural, comme le lagunage naturel, ont été négligés. Ainsi, un manque considérable en informations scientifiques concernant les points suivants est constaté :

- l'ampleur de la pollution des effluents provenant des zones peu urbanisées par les butylétains,
- les principales voies d'élimination de ces composés au cours du traitement par des procédés extensifs, comme le lagunage naturel
- l'efficacité du lagunage naturel pour l'élimination des butylétains.

Partie 2-Etude expérimentale :

Section A : Les butylétains dans deux systèmes de traitement des eaux usées par lagunage naturel

Introduction

Le lagunage naturel ou lagunage de stabilisation est un procédé de traitement des eaux usées adapté aux effluents domestiques provenant des zones rurales. Ce procédé est basé sur la disposition en série ou en parallèle de plusieurs bassins de profondeur variable, donnant lieu à des processus physiques, chimiques, et biologiques (détaillé en Annexe1), qui permettent de diminuer la charge organique à un pourcentage acceptable.

Jusqu'à présent, les études concernant ce type de traitement se sont limitées aux herbicides, pesticides, surfactants, perturbateurs endocriniens, et composés pharmaceutiques et de soins personnels ; elles se sont surtout focalisées sur la comparaison entre les concentrations en entrée et en sortie des STEP sans donner aucun détail concernant le comportement de ces substances au cours du traitement ou sur les processus conduisant à leur élimination (Matamoros et al., 2006, 2012; Sharif et al., 2014; Zhang et al., 2014). Les mêmes auteurs ont souligné le fait que les eaux en sortie de ce type de traitement contiennent toujours des quantités considérables en composés étudiés, et peuvent par conséquent contenir des polluants organiques prioritaires comme le TBT et ses métabolites. Ceci représente un risque majeur de contamination, les effluents de ces stations pouvant de plus être utilisés pour l'irrigation des sols agricoles. Il est donc important de consacrer plus d'études aux systèmes de traitement par lagunage, pour comprendre les processus qui contrôlent l'élimination des butylétains au cours du traitement par chaque type de bassins, afin d'en améliorer le rendement épuratoire. Dans cette deuxième partie traitant ces différents aspects nous avons essayé de :

- Déterminer la présence et l'origine des butylétains, dans les eaux brutes en entrée des STEP étudiées.
- Déterminer les quantités de butylétains rejetées en sortie des STEP dans le milieu récepteur.
- Comprendre les facteurs qui contrôlent l'évolution des concentrations en butylétains au cours du traitement, et leur répartition dans les différents compartiments (dissous, particulaires, et boues) des STEP.

Cette deuxième partie expérimentale comprend deux sections (A et B). La section A est divisée en quatre chapitres. Le premier est dédié au matériel et méthodes adoptés au cours de cette étude, avec présentation des sites étudiés, où la détermination des butylétains au cours du traitement à été effectuée par prélèvements ponctuels d'échantillons de boues et de surnageant (matrice dissoute et particulaire), au cours de plusieurs campagnes de prélèvements sur chaque bassin. Le deuxième et le troisième chapitre sont consacrés respectivement à la présentation et à la discussion des résultats concernant les lagunages de Montbazin et de Gigean. Le dernier chapitre est consacré à la comparaison des résultats entre les deux STEP.

La section B est dédiée à l'étude des facteurs qui déterminent le devenir des butylétains au cours du traitement.

Chapitre I : Matériel et méthodes

I.1 Les sites d'étude

Les effluents de deux stations d'épuration des eaux par lagunage de deux communes rurales françaises de Gigean et de Montbazin constituent en période d'étiage la principale source d'eau dans une petite rivière méditerranéenne « la Vène », où des concentrations importantes en butylétains ont été reportées (Chahinian et al., 2013). Ces deux STEP, semblent être des sources potentielles de la contamination de cette rivière par les butylétains (Chahinian et al., 2013). Ce constat nous a poussés à étudier la présence et le comportement des butylétains dans ces deux STEP qui sont présentées dans les parties suivantes.

I.1.1 Station de traitement par lagunage de la commune de Gigean

La station d'épuration des eaux usées de la commune de Gigean (43°48'81''N, 03°69'77''E) est basée sur un procédé de traitement par lagunage, où l'eau transite par gravité entre cinq bassins. La station a été construite en 2001 et comprend deux bassins anaérobies (B1 et B2), et trois bassins de finition (B3, B4, B5) qui s'étendent sur une surface de 35400 m². La station est dimensionnée pour traiter une charge polluante maximale de 6000 équivalent-habitants. La Figure 5 et le Tableau 7 présentent respectivement un schéma de la station d'épuration de Gigean et les dimensions de chaque bassin.

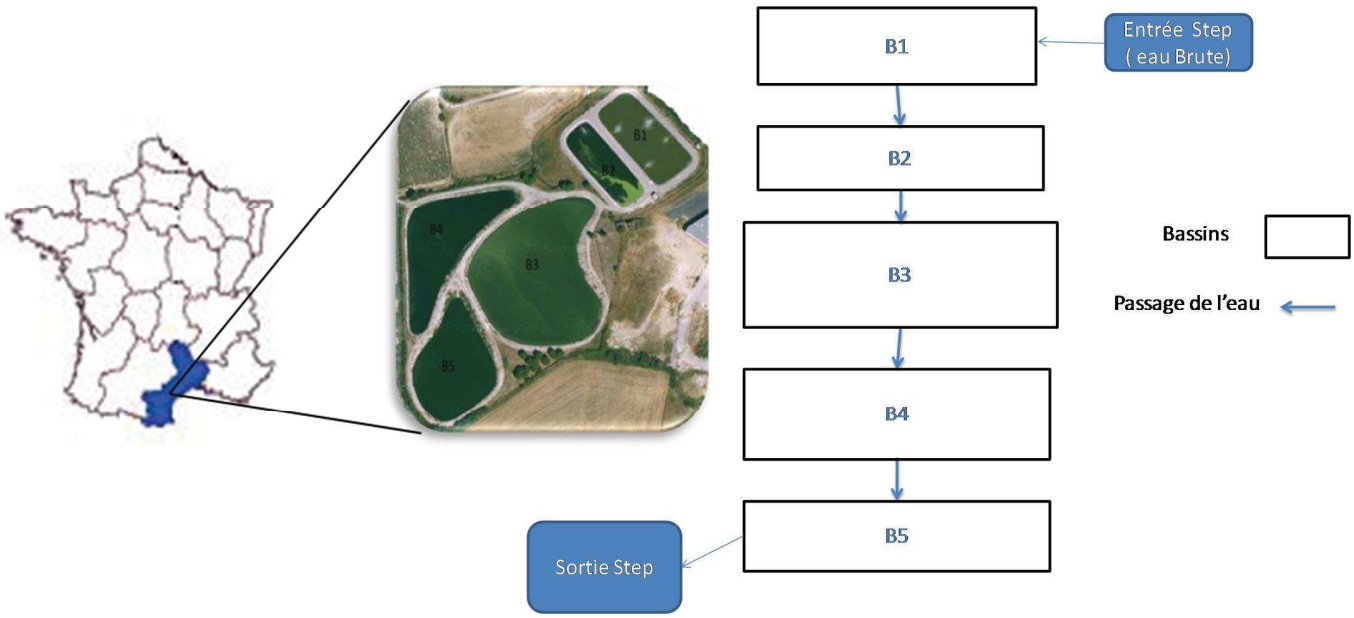


Figure 5 : Schéma de la station d'épuration des eaux usées par lagunage naturel de la commune rurale de Gigean

Tableau 7 :Dimensions des bassins de la station d'épuration des eaux usées de la commune de Gigean

GIGEAN	B1	B2	B3	B4	B5
Profondeur (m)	3	3	1	1	1
Surface (m^2)	2 800	1 867	14 200	6 800	6 800
Volume (m^3)	10800	7900	21000	8300	10000
Temps de séjour (jours)	12	9	24	9	11

I.1.2 Station de traitement par lagunage de la commune de Montbazin

La station d'épuration (STEP) des eaux usées de la commune de Montbazin (43°50'35''N, 03°69'83''E) est basée sur un procédé de traitement par lagunage, où l'eau usée transite par gravité entre cinq bassins qui s'étendent sur une surface de 32500 m². La station a été construite en 1997 avec trois bassins L1, L2, et L3. Les bassins anaérobies R1 et R2 ont été ajoutés en 2010, et les bassins L2 et L3 ont été muni de digues filtrantes en pouzzolane (roche volcanique à forte porosité), pour diminuer le taux de matières en suspension et surtout des algues planctoniques qui traversent chaque bassin, conduisant à un dépassement des normes en MES en sortie de la STEP. La porosité de ce matériau favorise de plus le développement de microrganismes pouvant améliorer l'abattement en DBO_5. Actuellement, la station est dimensionnée pour traiter une charge polluante de 4500 équivalent-habitants (E.H). La Figure 6 et le Tableau 8 présentent respectivement un schéma de la station d'épuration de Montbazin et les dimensions de chaque bassin.

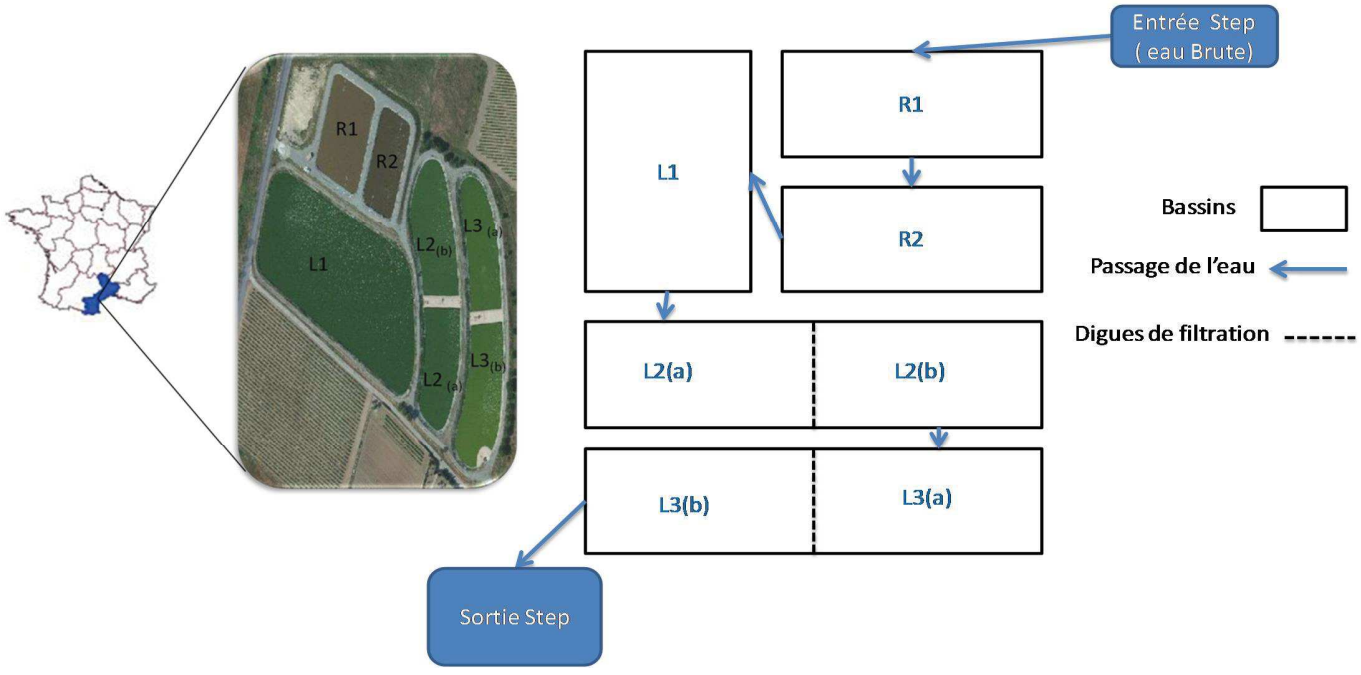


Figure 6 : Schéma de la station d'épuration des eaux usées par lagunage naturel de la commune rurale de Montbazin

Tableau 8 : Dimensions des bassins de la STEP des eaux usées de la commune de Montbazin

MONTBAZIN	R1	R2	L1	L2	L3
Profondeur (m)	3	3	1.5	1.2	1.1
Surface (m^2)	3600	2400	14000	10900	4500
Volume (m^3)	8 400	5 600	19 880	7 480	7 480
Temps de séjour (jours)	24	16	57	21	21

I.2 Les campagnes de prélèvement

Pour la détermination des niveaux de concentration en butylétains, sept campagnes de prélèvements ont été effectuées sur la STEP de Montbazin, et cinq campagnes sur la STEP de Gigean. Les campagnes de prélèvement de la STEP de Gigean ont dû être stoppées du fait de l'arrêt de cette dernière en juillet 2013, et au raccordement du réseau d'assainissement de la commune à la STEP par boues activées de la ville de Sète. Les débits des eaux en entrée et en sortie des deux STEP, les conditions climatiques, et les dates de chaque campagne sont présentés dans le Tableau 9, où on peut remarquer des débits très importants (1687m^3/jour) en sortie de la STEP de Gigean en juin 2013, ce qui est dû à l'évacuation des eaux de la STEP avant l'arrêt du traitement des eaux usées de la commune de Gigean par cette STEP, et le transfert de ces effluents vers la STEP de la ville de Sète . La Figure 7 présente les chroniques de température de l'air et de précipitations pendant les campagnes de prélèvements.

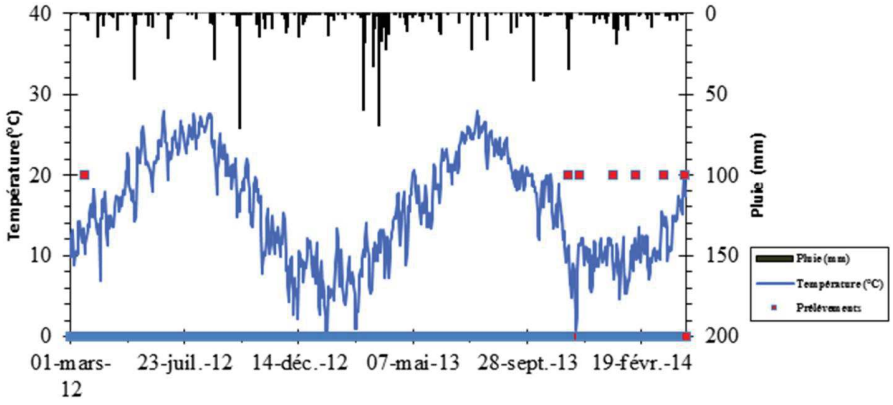


Figure 7 : Campagnes de prélèvements, chroniques de pluie (mm) et de température de l'air (°C)

Les cumuls de précipitations les plus importants sont observés pendant les campagnes C5 et C3 avec 63.4 mm et 51 mm cumulés respectivement pendant les 30 jours précédant le prélèvement. La campagne de mars 2012 (C1) s'est déroulée dans les conditions les plus sèches avec 0.6 mm de précipitations cumulées les 30 jours précédant le prélèvement. Les températures les plus élevées sont mesurées durant la campagne d'avril 2014 (C7) alors que les températures les plus froides ont été mesurées pendant la campagne C3.

Tableau 9 : Récapitulatif des campagnes de prélèvements réalisées sur les stations d'épuration par lagunage des communes rurales de Montbazin et Gigean

		Dates de prélèvement	mars-12 C1	nov-13 C2	déc-13 C3	janv-14 C4	févr-14 C5	mars-14 C6	avr-14 C7
STEP de Montbazin (MBZ)	Débit	entrée (m^3/jour)	——	974	393	379	352	378	399
		sortie (m^3/jour)	——	1135	274	452	275	215	245
	Climat	Température moyenne des 10 jours avant le prélèvement (°C)	10,3	16,1	4,9	11,1	6,5	9,3	14,6
		Température moyenne des 30 jours avant le prélèvement (°C)	____	19,1	16,3	10,8	11,2	9,1	14,1
		pluie cumulée 10 jours avant le prélèvement (mm)	0,4	11,2	3,6	18,4	12	0	1
		pluie cumulée 30 jours avant le prélèvement (mm)	0,6	16,7	51	34,6	63,4	14	15

		Dates de prélèvement	mars-12 C1	janv-13 C2	févr-13 C3	avr-13 C4	juin-13 C5
STEP de Gigean (GG)	Débit	entrée (m^3/jour)	887	834	768	2209	799
		sortie (m^3/jour)	787	860	654	2381	1687
	Climat	Température moyenne des 10 jours avant le prélèvement (°C)	10.5	0.3	9.9	12.3	15.2
		Température moyenne des 30 jours avant le prélèvement (°C)	5.6	9.5	4.5	12.8	14.4
		pluie cumulée 10 jours avant le prélèvement (mm)	0.4	21.4	1.2	52.0	3.6
		pluie cumulée 30 jours avant le prélèvement (mm)	0.6	25.2	8.4	203.6	16.4

I.3 Les protocoles de prélèvement et mesures in situ

I.3.1 Mesures in-situ

Les paramètres physicochimiques (pH, Température, Conductivité, Oxygène dissous) ont été mesurés in situ à l'aide d'une sonde multi-paramètres HACH®. Afin de déterminer les concentrations en Carbone organique dissous (COD), des échantillons d'eau sont prélevés dans chaque bassin dans des flacons ambrés préalablement calcinés à 400°C. Ces eaux sont ensuite filtrées au laboratoire sur des unités de filtration en verre, avec des filtres en fibre de verre (GFF Wathman 0.8µm), et acidifiées (H_3PO_4). La quantification du COD est réalisée par la méthode NPOC (Non Purgeable Organic Carbone) permettant une analyse directe du COD, par l'analyseur de Carbone TOC Shimadzu©.

I.3.2 Prélèvements pour le suivi des butylétains dans l'eau

Pour le suivi des concentrations en butylétains au cours du traitement par lagunage dans les deux STEP de Gigean et de Montbazin, des prélèvements ponctuels ont été effectués sur les eaux brutes en entrée de STEP, sur les eaux et les boues dans chaque bassin, et sur les eaux en sortie de STEP.

Pour la mesure des butylétains dans la matrice dissoute et particulaire, un litre d'eau a été prélevé, pour chaque campagne, dans des flacons décontaminés à l'acide nitrique (20%) pendant au moins une semaine, et rincés trois fois par de l'eau Mili-Q, qui est une eau ultra-purifiée par un systéme de filtres/résines/membranes.

Deux prélèvements de boues ont été effectués dans chaque bassin de la STEP de Gigean, et trois prélèvements sur la STEP de Montbazin à l'aide d'une canne télescopique munie d'un bécher à son extrémité.

I.3.3 Échantillonnage automatique des eaux en entrée et en sortie de la STEP

La présence systématique des butylétains en entrée et en sortie de la STEP de Montbazin au cours des campagnes de prélèvements mensuels, nous a incités à effectuer des prélèvements continus pendant 24h. L'objectif de ce prélèvement en continu était :

- de déterminer le profil des concentrations sur une journée
- de s'assurer de la nature diffuse de la pollution par ces composés,
- d'avoir une idée sur la façon avec laquelle ces composés sont répartis entre les deux matrices dissoute et particulaire pendant des prélèvements successifs, à un intervalle de temps court et régulier.

Pour ceci, des prélèvements d'eau, ont été effectués à l'aide de deux échantillonneurs automatiques, présentés Figure 8 ; chaque échantillonneur est équipé de 24 flacons en Polyéthylène Téréphtalate (PET). Ces dispositifs ont été installés du côté des ouvrages d'entrée et de sortie de la STEP de Montbazin et ont été programmés pour prélever 600ml d'eau au pas de temps horaire, pendant 24 heures.



Figure 8 : Préleveur automatique (SIGMA 900) utilisé

I.3.4 Prélèvement des boues

Une campagne de prélèvements des boues de chaque bassin de la STEP de Montbazin a été réalisée en Novembre 2013, afin d'avoir une idée sur la distribution spatiale des concentrations en butylétains dans les boues. Pendant cette campagne, dix prélèvements de boues ont été effectués dans le premier bassin et cinq prélèvements sur les autres bassins. Pour chaque bassin, les prélèvements ont été effectués sur les pourtours des bassins sauf pour les deux bassins L2 et L3, où seules les digues de filtration nous ont permis de prélever sans risque de tomber dans les deux bassins.

I.4 La préparation et la conservation des échantillons

Avant la détermination des concentrations en butylétains, les échantillons passent par une étape de préparation, suivie d'une étape de conservation : une attention particulière a été portée aux échantillons d'eau et de boues, les concentrations en butylétains dans l'environnement étant généralement très faibles (de l'ordre du ng(Sn).L^{-1} dans les eaux et du ng(Sn).g^{-1} dans les sédiments), toute contamination peut biaiser les résultats. La préparation et la conservation des échantillons pour la détermination des butylétains sont réalisées de la façon suivante :

Préparation : Pour l'analyse des butylétains dans la matrice dissoute, les échantillons d'eaux sont aussitôt filtrés (filtres à 0.45µm préalablement pesés) et acidifiés à 1/1000 à l'aide d'acide nitrique (HNO_3) ultra pur. Les filtres sont placés dans des PetriSlides™ avant l'analyse des butylétains dans la matrice particulaire. 2 grammes de boues de chaque échantillon prélevé sont pesés. 2 à 5 g de boues sont séchés à l'étuve à 105°C ± 5°C jusqu'à masse constante afin de déterminer la teneur en eau des boues.

Conservation : les échantillons d'eau filtrée sont conservés à l'abri de la lumière à une température de +4°C. Les PetriSlides et les boues précédemment pesées (2g) sont conservés au congélateur.

Il a été démontré que le stockage des échantillons à basses températures et à l'obscurité favorise la stabilité à long terme des butylétains et maintient l'équilibre entre les formes chimiques de l'étain (Bancon-Montigny et al., 1999, 2001; De Carvalho Oliveira et al., 2010).

I.5 La détermination des concentrations en butylétains par le couplage GC-ICP-MS :

La directive cadre de l'Union européenne sur l'eau, recommande une norme de qualité environnementale inférieure à 1ng.L^{-1} pour les composés du tributylétain, ce qui nécessite l'utilisation de méthodes analytiques performantes, permettant d'atteindre des limites de quantification suffisantes pour la détermination du TBT et des autres butylétains à des concentrations aussi faibles. La plupart des méthodes les plus sensibles pour la spéciation des butylétains et des organoétains, se présentent sous forme d'une combinaison entre une technique de séparation chromatographique, et une technique spécifique de détection.

La séparation peut être effectuée par chromatographie en phase gazeuse (CG), par chromatographie liquide à haute performance (HPLC) ou par chromatographie par fluide supercritique (SFC). Les détecteurs utilisés sont : les spectromètres d'émission atomique (AES), d'absorption atomique (AAS), et de fluorescence atomique (AFS), le photomètre de flamme (FPD), ainsi que le spectromètre de masse (MS) qui peut être associé à un plasma induit par micro-onde (MIP), ou à un plasma induit par haute frèquence (ICP) (De Carvalho Oliveira et al., 2010; Popp et al., 2010; Hoch et Bandera, 2005; Ritsema et al., 1998).

Le laboratoire de chimie des eaux de l'UMR HydroSciences dans lequel ce travail a été réalisé est équipé d'un couplage analytique entre un chromatographe en phase gazeuse, un plasma induit par haute fréquence, et un spectromètre de masse (GC-ICP-MS), pour la détermination de niveaux de concentrations très faibles en butylétains (limites de détection=0.2 ng.L^{-1}). Il fait partie du Grand Plateau Technique Régional « Analyse des Eléments en Trace dans l'Environnement » de l'Université de Montpellier.

I.5.1 Prétraitement des échantillons

En amont de la technique analytique, les échantillons conservés passent par des étapes de prétraitement, visant tout d'abord à :

1. la mise en solution des butylétains par extraction à partir de la matrice solide (matrice particulaire, boues), qui est composée dans les systèmes de traitement par une variété de contre-ions (carbonates, chlorures, sulphates, sulphides, hydroxydes et biopolymères, acides gras, stéroïdes, phénols, indoles ou pyrimidines) avec lesquels les butylétains peuvent réagir de façon différente (ion-dipole, dipole-dipole, forces de van der Waals, et par pont hydrogène)(De Carvalho Oliveira et al., 2010; Jarde, 2002).
2. Les butylétains sont ensuite éthylés (dérivation) pour les rendre suffisamment volatiles pour une analyse en CG, cette étape peut être réalisée par alkylation avec du sodium borohydrate ($NaBH_4$), ou par du sodium tétraethylborate ($NaBEt_4$) selon la réaction suivante : $(C_4H_9)_nSn_{aq}^{(4-n)} + NaBEt_4 \rightarrow (C_4H_9)_nSnEt_{(4-n)} + NaBEt_{(4-n)}$

Le tétraéthylborate de sodium ($NaBEt_4$) présente le rendement de dérivation le plus optimal, même s'il peut présenter certains inconvénients en raison de sa sensibilité à l'air libre. Xiao et al. (2008) ont développé une procédure analytique pour la mesure des butylétains dans des échantillons biologiques et environnementaux, et ont effectué une comparaison entre la dérivation par le $NaBEt_4$ et le $NaBH_4$. Leurs résultats ont montré que les deux réactifs permettaient d'avoir une bonne linéarité pour les trois butylétains avec une limite de détection de 1 à 2$ng.L^{-1}$ avec le $NaBEt_4$, les auteurs ont conclu que le protocole avec le NaBEt4 était le plus sensible et le plus robuste (Xiao et al. et al., 2008a). La solution de $NaBEt_4$ doit être utilisée immédiatement après préparation, ou stockée à 20°C deux semaines maximum, afin d'éviter l'altération de ce composé. 30 min de réaction avec les butylétains à un pH entre 4 et 5 permettent d'obtenir le meilleur rendement de dérivation (De Carvalho Oliveira et al., 2010) .

3. Après dérivation, une extraction liquide-liquide des butylétains est effectuée pour concentrer les butylétains dans un solvant organique (isooctane), avant d'en mesurer les concentrations en butylétains par GC-ICP-MS.

Dans la matrice dissoute, les butylétains se retrouvent déjà en solution, ils subissent donc directement une dérivation-extraction liquide, en milieu légèrement acide. Les analyses concernant les boues et la matrice dissoute sont effectuées en duplicata.

I.5.1.a Extraction

- Boues

Dans un tube à centrifuger en polyéthylène, 1 à 2g de boues sont mis en contact avec 20ml d'acide acétique concentré pour favoriser la libération des butylétains, et 50µL de TPrT à 1ppm est ajouté comme étalon interne. Le mélange est alors agité à 400 tours/min, toute une nuit sur une table d'agitation elliptique pour un rendement d'extraction optimal.

- Matrice particulaire

Chaque filtre préalablement conservé dans les PétriSlides est séché en salle blanche, sous hotte à flux laminaire, puis pesé et introduit dans un tube à centrifuger en polyéthylène, où il est mis en contact avec 20ml d'acide acétique concentré et 50µL de TPrT à 1ppm (étalon interne). Le mélange est alors agité toute la nuit à 400 tours/min, sur une table d'agitation elliptique.

I.5.1.b Dérivation- Extraction

- Boues et matrice particulaire

Après agitation durant une nuit, les tubes sont centrifugés et 1ml d'extrait acide est prélevé et mélangé dans un tube en verre avec 1ml d'ammoniaque NH_3, 18ml de tampon acétate de sodium (2M), 500µL de $NaBEt_4$ (2%), et 2ml d'isooctane. Sur l'un des échantillons une gamme d'ajouts dosés est préparée à partir d'une solution de mélange de MBT, DBT, TBT à 100ppb. Le mélange est agité pendant 30min sur une table d'agitation elliptique ; la phase organique est ensuite récupérée dans des flacons et analysée par GC-ICP-MS.

- Matrice dissoute

100ml d'échantillon d'eau préalablement filtrée (0,45µm) sont mélangés dans un réacteur en verre (250ml), avec 1ml de tampon acétate, 25µL de TPrT (25ppb), 0.5ml de $NaBEt_4$ (2%), et 2ml d'isooctane. Le mélange est agité pendant 30min, pour permettre l'extraction des butylétains dans l'isooctane. Une gamme d'ajouts dosés est préparée sur l'un des échantillons d'une solution de mélange de MBT, DBT, TBT à 25ppb.

Après agitation, nous avons remarqué la présence d'une émulsion visqueuse liée à la présence de matière organique dans la phase organique (isooctane) ; l'introduction directe de cette dernière dans la chromatographie gazeuse risquant de colmater la colonne chromathographique, afin de remédier à ce problème, nous avons procédé de la façon suivante :

1. La phase organique est récupérée dans des réducteurs.
2. Ajout de 0.5 à 2g de sulfate de sodium Na_2SO_4.
3. Centrifugation du mélange pendant 10min à 40 tr/min

La phase liquide est retenue par le Na_2SO_4 permettant ainsi de purifier la phase organique, qui est récupérée dans des vials et analysée par GC-ICP-MS pour la détermination des concentrations en butylétains dans l'échantillon.

I.5.2 Le couplage analytique GC-ICP-MS

La première utilisation de ce couplage présenté Figure 9 a été réalisée par Ritsema et al. pour la détermination des niveaux de contamination en butylétains des sédiments et des eaux de deux régions portuaires au Pays-Bas (Ritsema et al., 1998). Pour la détermination des concentrations en butylétains par la technique analytique GC-ICP-MS, l'échantillon passe par trois étapes principales :

1. la séparation à l'échelle moléculaire des composés constituant le mélange analysé par la chromatographie en phase gazeuse (GC).
2. Les molécules séparées traversent une ligne de transfert qui relie la colonne chromatographique à la torche plasma.
3. la détection s'effectue par Spectroscopie de masse (MS), après atomisation et ionisation de chaque molécule par Plasma à Couplage Inductif (ICP).

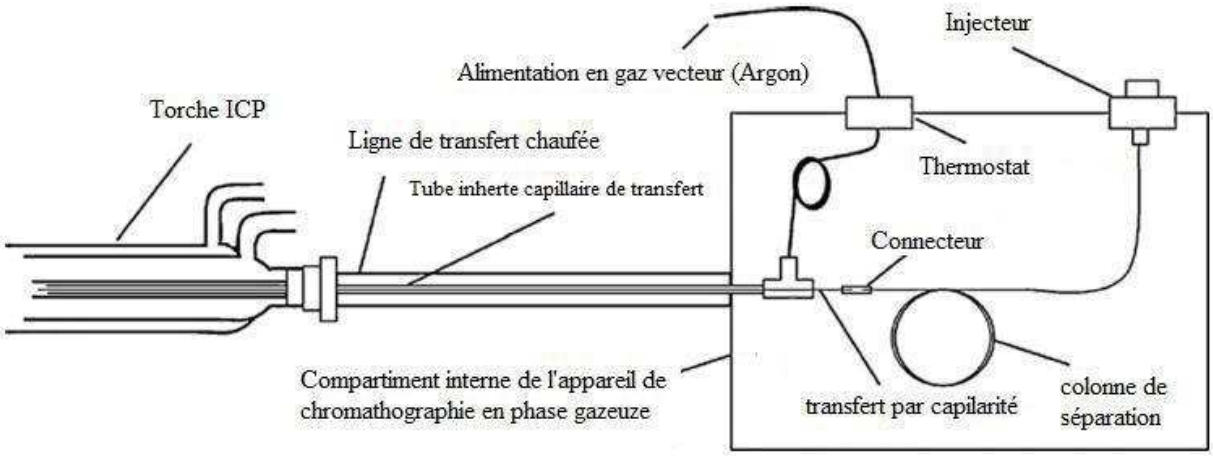


Figure 9 : Schéma du couplage entre la CG et L'ICP-MS d'après Popp et al., 2010

Dans cette partie, une description brève de l'appareillage analytique utilisé est présentée :

- Chromatographie en phase gazeuse (GC)

Entre 1 à 5µL de l'échantillon à analyser sont introduits, dans l'injecteur de la GC, qui est muni d'un diviseur d'entrée, en mode splitless (injection sans division). L'échantillon est évaporé dans l'injecteur grâce à un système de chauffage, et se mélange avec un flux gazeux d'azote, qui l'emmène jusqu'à la colonne capillaire de séparation (30m de longueur, et 0.25mm de diamètre). Une fois dans la colonne, les différentes molécules qui constituent la solution injectée sont éluées entre le gaz vecteur (azote) et la phase stationnaire (0.25µm de DB5 : polyméthylsiloxane à 5% de méthyle), et sont séparées les unes des autres selon leur affinité pour la phase stationnaire. La colonne de séparation doit être chauffée en continu de façon à éviter la condensation des composés, ce qui peut fausser l'analyse et user la colonne, le choix de la température se faisant en fonction des points d'ébullition de chaque composé. L'augmentation progressive de la température de la colonne a été effectuée de la façon suivante :

$$80°C\ (1\ \text{minute}) \xrightarrow[50°C/\text{minute}]{} 280°C$$

Cette programmation permet la volatilisation et la séparation des différentes molécules, qui vont sortir de la colonne les unes après les autres après un temps de rétention caractéristique de chaque molécule.

- Ligne de transfert

En sortie de colonne, les molécules séparées sont conduites vers la base de la torche plasma par une ligne de transfert-transfert, sur laquelle repose la réussite de toute la technique analytique, les molécules séparées devant absolument rester volatiles lors de leur passage entre la GC et l'ICP, afin d'éviter une perte de l'analyte par condensation, ce qui peut fausser les résultats et limiter ainsi les performances de cette technique. Par conséquent, les basses températures doivent être évitées pendant le passage des analytes entre la GC et la torche ICP.

Pour cela, trois modèles principaux de ligne de transfert ont été développés. Ils diffèrent principalement par la façon avec laquelle le chauffage est effectué. On distingue alors :

- les lignes de transfert non chauffées : elles ont été employées pour le transport de composés volatiles qui ont été retenus et pré-concentrés par cryogénie puis désorbés thermiquement. Dans ce type d'interface, la sortie de la colonne chromatographique est reliée grâce à un dispositif en forme de T, où les molécules séparées se retrouvent mélangées avec un flux approprié de gaz porteur. L'avantage de ce modèle est sa facilité d'utilisation, mais son utilisation reste limitée aux composés ayant des points d'ébullition <200°C, sinon, un élargissement des pics peut être provoqué par condensation des analytes dans la ligne de transfert (Bouyssiere et al. et al., 2002; Wuilloud et al. et al., 2004).
- les lignes de transfert partiellement chauffées : ce modèle admet que l'effluent en sortie de la colonne chromatographique est suffisamment chaud pour maintenir l'analyte sous forme gazeuse dans les régions non chauffées de la ligne de transfert-transfert. Malgré la simplicité du principe, ce modèle ne peut pas être utilisé pour les composés à haute température d'ébullition comme les triphenylétains ; de plus la partie de la ligne de transfert en contact avec la torche plasma peut être mal chauffée et provoquer une condensation des analytes conduisant à un élargissement des pics.

De Smaele et al. ont comparé une ligne de transfert commerciale partiellement chauffée, et une ligne de transfert qu'ils ont développée. La première était chauffée jusqu'au dernier 15 cm du côté du plasma. La présence de sites à faible température provoquait la condensation des analytes de ce côté de la ligne de transfert et impliquait la production de pics chromatographiques assez larges, représentant le plus grand problème de cette ligne de transfert. Dans le modèle qu'ils ont développé, ils ont utilisé un tube en acier chauffé pour étendre le chauffage sur toute la ligne de transfert ; de plus un flux d'argon entourait le tube capillaire à l'intérieur de la ligne de transfert, et permettait d'éviter la condensation des analytes, et l'obtention de pics chromatographiques fins (De Smaele et al. et al., 1995).

- les lignes de transfert chauffées : le premier modèle a été proposé pour l'analyse des métalloporphyrines, et était composé d'un tube en acier chauffé à 400°C contenant la colonne capillaire la plaçant à 24mm du plasma. Ce modèle causait une faible sensibilité de l'appareil et donnait des pics assez larges. Rapprocher la sortie du tube de la source plasma n'était pas possible, par peur d'interaction avec le champ de radiofréquence et la production d'arc électrique à ce niveau (Pretorius et al., 1993).

Dans ce travail, pour analyser les butylétains, nous avons utilisé une ligne de transfert commerciale chauffée à 250°C et isolée thermiquement permettant une continuité de la colonne capillaire qui arrive jusqu'à l'extrémité de la torche plasma. La partie rigide de la ligne de transfert contient un fil chauffé à 5cm du tube capillaire et un thermocouple pour mesurer la température. Le gaz vecteur (argon) est chauffé par un thermostat à l'intérieur de la GC et passe à l'intérieur de la ligne de transfert (autour du tube capillaire) avec un débit de 300ml/min, pour se mélanger avec le flux gazeux provenant de la GC juste avant le plasma, assurant une température constante autour de la ligne de transfert et le transport des molécules dans la torche à plasma (Bouyssiere et al., 2002; Popp et al., 2010).

- Atomisation-ionisation par ICP, et détection par MS

Le plasma est généré par l'ionisation de l'argon dans un champ magnétique crée par un courant électrique qui parcourt une spire d'induction métallique entourant l'extrémité de la torche à plasma. Cette dernière, est constituée d'un ensemble de cylindres concentriques, et reçoit au minimum trois apports d'argon :

- le gaz de refroidissement : d'un débit approximatif de 13L/min, il est à l'origine de la formation du plasma ainsi que du refroidissement de la torche (Popp et al., 2010).
- le gaz auxiliaire : introduit via le tube intermédiaire et à un débit de 0.8 L/min, il positionne le plasma par rapport à l'extrémité de l'injecteur et à la spire d'induction (Popp et al., 2010).
- le gaz de nébulisation et de transport : ce flux gazeux est généralement constitué d'argon, mais certains gaz spécifiques peuvent être rajoutés, comme quelques dizaines de mL/min d'oxygène par exemple, afin de favoriser la combustion des échantillons riches en carbone et éviter ainsi le dépôt de suie à la surface des cônes métalliques de l'interface (Popp et al., 2010).

Une fois à l'intérieur du plasma, l'échantillon est dissocié, atomisé et ionisé grâce à la température élevée du plasma, de l'ordre de 6 000 K. Un système de vide différentiel accélère les ions depuis le plasma vers un ensemble de lentilles électrostatiques (lentille ionique), qui extrait les ions chargés positivement et les transporte vers un filtre de masse quadripôlaire. En fonction de la fréquence appliquée au quadripôle, le filtre de masse transmet uniquement les ions présentant un rapport

masse sur charge particulier, le spectromètre de masse sépare ainsi les différents éléments en fonction de leur charge et de leur masse avant de les transmettre au détecteur (Mermet et Poussel, 1992).

La détection se fait selon la charge des ions ; pour attirer les ions positifs à la sortie du quadripôle, une multitude de dynodes est soumise à une tension négative de quelques milliers de volts. Le contact entre l'ion et la surface semi-conductrice de la première dynode provoque l'émission d'électrons secondaires qui heurtent la paroi de la deuxième dynode provoquant l'émission de nouveaux électrons secondaires qui heurtent la troisième dynode et ainsi de suite, jusqu'à l'extrémité de la série de dynodes, où les électrons (environ 100 pour chaque ion qui heurte le détecteur) atteignent un collecteur équipé d'un préamplificateur. Le signal créé se traduit en nombre d'impulsions (nombre de coups), et une interface informatique assure le transfert des données afin qu'elles soient traitées par un logiciel de traitement quantitatif et qualitatif de l'enregistrement. Les nombres de coups sont convertis en concentrations grâce à l'utilisation de deux types d'étalonnage: externe (solutions étalon) et interne (spikes) (Mermet et Poussel, 1992; Ritsema et al., 1998; Thomas, 2001; Nsengimana et al., 2009; Paucot et Potin-Gautier, 2010; Popp et al., 2010;).

L'appareil utilisé pour la détermination des butylétains dans les matrices étudiées est un spectromètre de masse à plasma induit par haute fréquence (Thermo Electron ICPMS, X Series II), couplé à un chromatographe en phase gazeuse (Thermo Electron CGC, Focus series). Cet appareillage analytique a été réglé selon les paramètres présentés dans le Tableau 10.

Tableau 10 : Réglages du couplage GC-ICP-MS pour l'analyse des butylétains

Paramétres	Valeurs
Colonne capillaire HP 5 MS	30 m, df 0,25 mm, 0.25mm i.d.
Mode et volume d'injection	Splitless-1µL
Température du port d'injection	250 °C
Débit de la phase mobile (gaz N_2)	1 mL/min
Température de la ligne de transfert	250 °C isotherme
Programme de température du four GC	80 °C (1 min) (50 °C/min) →250 °C (1 min)
Gaz additionel	Argon 300mL/min
Débit gaz de nébulisation	0.7 L/min
Débit du gaz auxiliaire	0.8 L/min
Débit du gaz de refroidissement	13.0 L/min
Acquisition des données PlasmaLab	signal transitoire
Isotopes	118 Sn, 117 Sn, 120 Sn (30 ms) 115In (5 ms)
Intervalle de mesure	150 ms
standard interne	Indium (1 $ng.mL^{-1}$)
durée de l'analyse	300 s

I.6 Le traitement statistique des données

I.6.1 Les tests d'hypothèse

L'une des meilleures méthodes statistiques destinées à la prise de décision sont les tests d'hypothèse. En général le test d'hypothèse est le processus dans lequel on admet qu'une hypothèse initiale appelée hypothèse nulle (H0) est réelle, puis on teste l'exactitude de cette hypothèse par rapport à une autre hypothèse alternative (H1) en se servant des données existantes.

Le processus de prise de décision pour un test d'hypothèse peut être basé sur la valeur de probabilité (p-value) pour le test donné :

- Si la p-value est inférieure ou égale à un niveau prédéterminé de signification (α=0.05), alors on rejette l'hypothèse nulle en faveur de l'hypothèse alternative.
- Si la p-value est supérieure au niveau de signification (α=0.05), on accepte l'hypothèse nulle et on rejette l'hypothèse alternative.

I.6.2. Les tests statistiques non paramétriques utilisés

1.6.2.a Test de Kruskal-Wallis :

Le test de Kruskal-Wallis est un test de rang non paramétrique (pour lequel il n'est pas nécessaire d'assumer la normalité de la population échantillonnée). Le test de Kruskal-Wallis est utilisé pour comparer au moins trois échantillons indépendants. Les hypothèses, nulle et alternative, à vérifier sont :

- H0 : il n'y a pas de différence statistiquement significative entre les médianes des populations.
- H1 : il y a une différence statistiquement significative entre au moins deux médianes parmi les médianes des populations.

Ce test statistique a été effectué on se servant du logiciel Minitab qui calcule la valeur de probabilité (p-value) sur laquelle on se base pour trancher entre les deux hypothèses H0 et H1.

1.6.2.b Test de Mann-Whitney :

Le test de Mann-Whitney est un test non paramétrique de rang (appelé aussi test de rang de Wilcoxon pour deux échantillons), ce test est utilisé pour estimer la différence entre les médianes de deux populations, en se servant de la comparaison entre les médianes de deux séries d'échantillons indépendants. Les hypothèses, nulle et alternative, à vérifier sont :

- H0 : il n'y a pas de différence statistiquement significative entre les médianes des deux populations.
- H1 : il y a une différence statistiquement significative entre les médianes des deux populations.

Ce test statistique a été effectué avec le logiciel Minitab qui calcule la valeur de probabilité (p-value) sur laquelle on se base pour trancher entre les deux hypothèses H0 et H1.

Chapitre II : Pollution des eaux résiduaires de la commune rurale de Montbazin par les butylétains et efficacité du traitement par lagunage

II.1 Présentation des résultats

Les campagnes de prélèvements se sont déroulées dans des conditions variables de température et de précipitations qui sont présentées en détails dans le § 0 de cette partie 2.

II.1.1 Paramètres physicochimiques

Le Tableau 11 présente les statistiques descriptives (moyenne, CV, médiane, minimum, et maximum) des paramètres physicochimiques mesurés dans chaque bassin.

Tableau 11 : Moyenne, coefficient de variation, minimum, médiane, et maximum des valeurs de paramètres physicochimiques, mesurées en entrée, sortie et dans chaque bassin de la STEP

	Température (°C)					**Conductivité (µS.cm^{-1})**				
	Moyenne	CoefVar %	Minimum	Median	Maximum	Moyenne	CoefVar %	Minimum	Median	Maximum
Entrée	16	11	13	15	18	1287	24	892	1358	1689
R1	13	32	8	12	20	1320	22	782	1341	1800
R2	12	40	5	10	20	1287	18	819	1282	1477
L1	11	47	5	10	22	1171	17	745	1182	1341
L2	11	44	4	10	20	1089	17	736	1139	1266
L3	11	47	4	10	21	1046	19	639	1104	1205
Sortie	12	39	5	11	19	1033	19	641	1103	1192
	pH					**Oxygène (mg.L^{-1})**				
	Moyenne	CoefVar %	Minimum	Median	Maximum	Moyenne	CoefVar %	Minimum	Median	Maximum
Entrée	9	3	8	9	9	2	41	1	2	3
R1	8	9	6	8	9	3	157	0	1	11
R2	8	2	8	8	8	6	62	0	5	10
L1	8	5	8	8	9	8	33	3	8	10
L2	8	5	8	8	9	9	59	2	8	19
L3	8	4	8	8	9	7	46	3	6	13
Sortie	8	3	8	8	8	7	61	2	6	14

(suite)

	COD ($mg.L^{-1}$)					MES ($mg.L^{-1}$)				
	Moyenne	CoefVar %	Minimum	Median	Maximum	Moyenne	CoefVar %	Minimum	Median	Maximum
Entrée	89	25	41	95	109	422	18	336	418	518
Sortie R1	19	22	14	17	26	190	44	60	193	326
Sortie R2	21	26	15	19	32	93	75	6	74	212
Sortie L1	16	39	11	13	29	99	72	20	83	229
Sortie L2	14	27	10	12	21	61	63	12	60	119
Sortie	13	23	10	12	18	26	81	10	20	70

A l'entrée de la STEP, le pH de l'eau est alcalin, avec des valeurs peu variables, entre 8.5 et 9, ceci peut être attribué à la présence d'ions bicarbonates dans l'eau potable. Les valeurs médianes de pH de l'eau au cours de son passage dans les bassins de lagunage se situent entre 7,5 et 8,1 avec une valeur minimale de 6.2 mesurée dans le bassin R1 en mars 2012 (C1).

Lors du passage de l'eau usée dans les bassins de lagunage, le développement de micro-algues et de bactéries favorise la dégradation de la matière organique par le biais de la photosynthèse, les algues planctoniques (microphytes) consomment le CO_2 dissous dans l'eau conduisant à une alcalinisation. Plus le développement phytoplanctonique est important, plus les valeurs de pH ont tendance à augmenter. Ainsi, dans les bassins de finitions (L1, L2, et L3) connus pour leur forte prolifération phytoplanctonique, le pH atteint des valeurs maximales (8.87 dans le bassin L3 pendant la campagne d'avril 2014 (C7)). Dans les bassins anaérobies, les valeurs de pH sont généralement inférieures. En effet, du fait de l'absence d'activité photosynthétique liée aux conditions d'anaérobiose et à une fermentation bactérienne importante à ce niveau, le milieu tend à s'acidifier.

La conductivité des eaux usées brutes à l'entrée de la STEP est comprise entre 958 $\mu S.cm^{-1}$ en novembre 2013 (C2) et 1465 $\mu S.cm^{-1}$ en janvier 2014 (C4). En sortie de la STEP, la conductivité des eaux est comprise entre 1033 $\mu S.cm^{-1}$ en février 2014 (C5) et 1192 $\mu S.cm^{-1}$ en novembre 2013 (C2).

La concentration en oxygène dissous dans les milieux aquatiques et notamment dans les bassins de lagunage, varie en fonction de la température de l'eau, de la profondeur, de l'heure de la journée, de la concentration en matière organique et en nutriments ainsi que de la quantité de plantes aquatiques, d'algues et de bactéries présentes. La présence de l'oxygène dissous dans les bassins de lagunage provient soit des échanges avec l'atmosphère selon le degré de saturation de l'eau, soit par photosynthèse. Il est consommé lors de la décomposition des matières organiques par les micro-organismes aérobies et lors de l'oxydation de certaines substances chimiques (WHO, 1987). Les eaux brutes sont caractérisées par une très faible teneur en oxygène dissous, comprise entre 1 $mg.L^{-1}$ (mars 2014) et 2.81 $mg.L^{-1}$ (janvier 2014). Les eaux d'alimentation de l'installation de lagunage, sont des eaux usées domestiques brutes n'ayant subi aucun prétraitement et sont donc caractérisées par une forte concentration en matière organique non stabilisée. De plus, à ce niveau de la station, il n'y a aucun apport notable d'oxygène par photosynthèse (le réseau d'égout de Montbazin étant complètement couvert le seul moyen possible de dissolution de l'oxygène dans ces eaux étant la diffusion depuis l'atmosphère). Ceci explique les faibles teneurs en oxygène dissous observées à l'entrée de la station.

Lors de son passage dans les bassins de lagunage, l'eau s'enrichit en oxygène, comme le montre la Figure 10 qui présente une comparaison des concentrations en oxygène dissous mesurées dans chaque bassin.

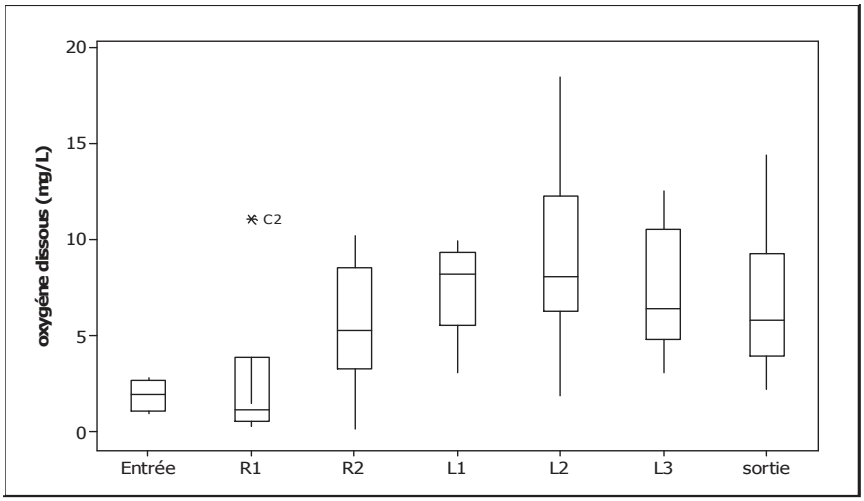


Figure 10 : Comparaison des concentrations en oxygène dissous (mg.L^{-1}) dans chaque bassin au cours du traitement par lagunage

Les plus fortes valeurs en oxygène dissous sont mesurées dans les trois derniers bassins L1, L2 et L3. Dans le bassin L2, elles sont comprises entre 1.89 et 18.5 mg.L^{-1} respectivement en janvier et avril 2014. La faible profondeur de ces bassins (1m) et leur faible teneur en MES, favorisent l'infiltration de la lumière en surface et facilitent ainsi l'oxygénation du milieu par photosynthèse des algues planctoniques. Les concentrations en oxygène dans le dernier bassin L3 sont inférieures aux concentrations mesurées dans les bassins L1 et L2 ce qui est principalement lié au développement important du zooplancton responsable de la régulation des densités de population phytoplanctonique (WHO, 1987).

La température de l'eau influe sur un certain nombre de paramètres (oxygène dissous, pH.). Elle agit également comme facteur physiologique sur le métabolisme et la croissance de la plupart des organismes vivants dans l'eau, notamment les organismes microscopiques (WHO, 1987) et donc agit sur la dégradation de la matière organique (El Hachimi, 2012). La température à l'entrée de la STEP affiche les valeurs les plus importantes durant toutes les campagnes de prélèvement par rapport aux bassins, où les températures les plus importantes sont mesurées durant la campagne d'avril 2014 (C7) (jusqu'à 22°C dans le bassin L1). Les températures les plus basses ont été mesurées pendant la campagne de décembre 2013 (C3) (jusqu'à 4°C dans le bassin L2).

Les températures peuvent présenter une variation selon le profil vertical des couches d'eau des bassins. La fluctuation thermique a un impact sur le développement, la dominance des populations algales, de par son influence sur le taux de photosynthèse, la circulation des masses d'eau, ainsi que sur le processus d'assimilation et de recyclage des nutriments. Les variations thermiques saisonnières ont donc toujours une influence significative sur la performance épuratrice des bassins de lagunage (El Hachimi, 2012)

Le carbone organique dissous (COD) permet de suivre l'évolution de la pollution organique dissoute des milieux aquatiques. Il provient de la décomposition des substances organiques émises par les effluents municipaux. Les micro-organismes consomment d'importantes quantités d'oxygène pour décomposer les molécules organiques, des concentrations élevées de COD peuvent affecter les réserves d'oxygène des cours d'eau.

Le COD diminue d'un facteur 4 entre l'entrée de la STEP et la sortie du premier bassin passant de 89±25 mg.L^{-1} en entrée de STEP à 18,9±22,9 mg.L^{-1}.

II.1.2 Nature et distribution du matériel particulaire

L'évolution de la quantité de matières en suspension (MES) >0.45µm au cours du passage des eaux usées, entre les différents bassins de la STEP de Montbazin est présentée dans la figure suivante :

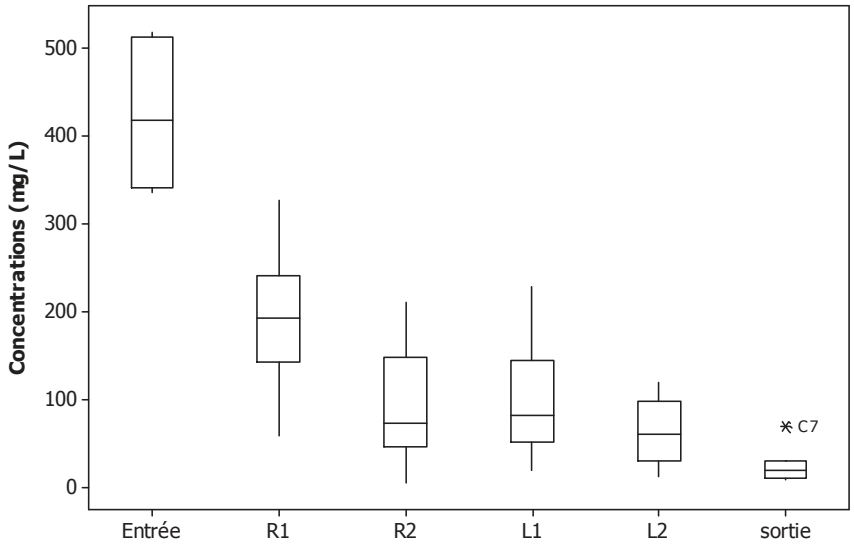


Figure 11 : Concentrations en matières en suspension au cours du traitement des eaux usées par la STEP de Montbazin

La Figure 11 montre que la STEP de Montbazin reçoit une forte charge en matières en suspension avec une médianne de 418mg/L (flux massique de 200 kg/jour), qui diminue fortement au cours du passage d'un bassin à l'autre avec des abattements de 45%, 49%, 107%, et 62% dans les bassins R1, R2, L1, et L2 respectivement, pour atteindre une valeur médiane de 20mg/L (flux massique de 11kg/jour), de MES en sortie de la STEP.

La Figure 12 présente le résultat de l'analyse granulométrique, effectuée par granulométrie laser, des matières en suspension prélevées dans le premier bassin. Cette technique permet d'obtenir la distribution granulométrique d'un échantillon de particules dispersées, lorsque ce dernier est traversé par un faisceau laser, à partir de la mesure de la variation angulaire de la lumière diffusée.

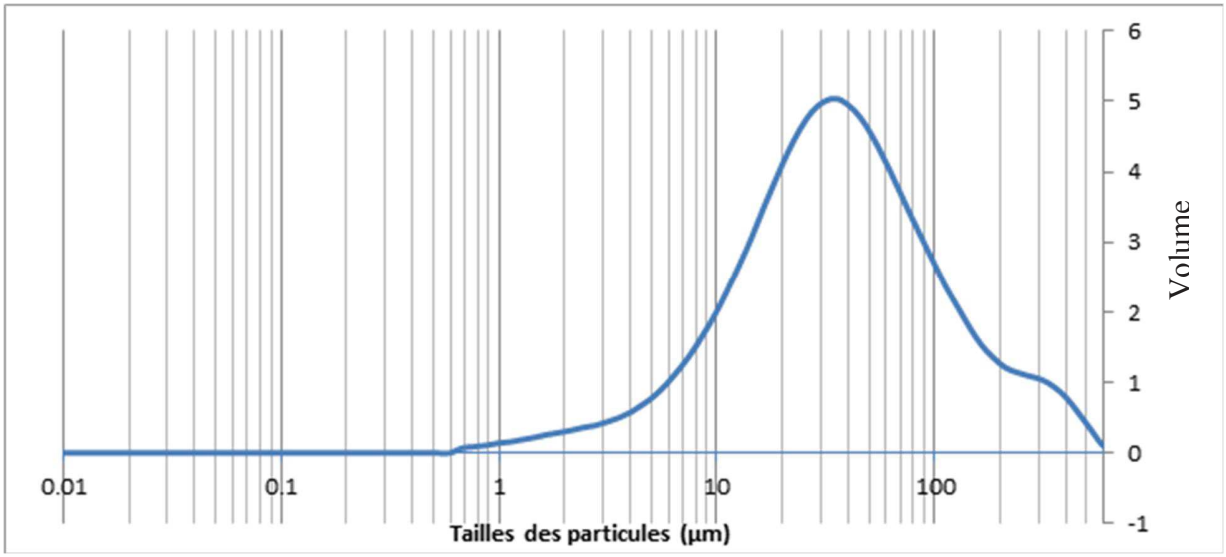


Figure 12 : Distribution granulométrique des boues

Des particules de nature et de taille différentes, comme les colloïdes (<0.5µm), les bactéries et minéraux argileux (<3µm), les microflocs (entre 3 et 80µm), les limons (entre 5et 50µm), le phytoplancton (entre 9 et 120µm), les sablons (entre 50 et 200µm) et les macroflocs (à partir de 80µm) sont présentes dans les boues (Dupont et al., 2001). Selon leurs tailles et les conditions d'écoulement dans chaque bassin, ces différents composants du matériel particulaire ont un comportement mécanique différent. Soit ils sont maintenus en suspension et constituent la charge en suspension qui est surtout formée d'argiles et de limons en régime d'écoulement laminaire (transport d'un bassin à l'autre) soit se déposent au fond de chaque bassin (agrégation et formation des boues de fond) et forment la charge de fond, qui peut être remise en suspension (Celestini et al., 2007; Harris et Wiberg, 2002; Tessier, 2004).

II.1.3 Commentaires généraux sur les butylétains dans les matrices étudiées

Le Tableau 13 présente les statistiques descriptives (moyenne, CV, médiane, minimum, et maximum) des concentrations en butylétains mesurées dans chaque bassin au cours des campagnes de prélèvements.

II.1.3.a Matrice dissoute

Les MBT, DBT, et TBT sont systématiquement présents dans la matrice dissoute de tous les échantillons d'eaux analysées, le tableau suivant présente le domaine des concentrations en butylétains dissous avec les pourcentages en chaque butylétains.

D'après le Tableau 12, la somme des butylétains dissous est comprise entre 2.53 $ng.L^{-1}$ (80% en MBT, 11% en DBT et 9% en TBT) mesurées en sortie de la STEP en mars 2012 (C1), et 47,72$ng.L^{-1}$ (94% en MBT, 3% en DBT et 2% en TBT) mesurées en sortie du bassin R2 en mars 2014 (C6).

Tableau 12 : Domaine des concentrations en butylétains dissous

	Somme Butylétains (ng(Sn)/L	MBT (%)	DBT (%)	TBT (%)
Valeurs maximales	2,53	80	11	9
Valeurs minimales	47,72	94	3	2

On remarque que :

- Le MBT dissous est le composé majoritaire suivi du DBT puis du TBT.
- Les concentrations dissoutes de chaque composé, présentent une importante variabilité à chaque point de prélèvement
- Les concentrations médianes en DBT et TBT dissous ont tendance à diminuer entre le début et la fin du traitement, alors que les MBT dissous ne semblent pas suivre cette logique.

II.1.3.b Matrice particulaire

Les MBT, DBT, et TBT sont systématiquement présents dans la matrice particulaire de tous les échantillons d'eaux analysés, avec Σbutylétains comprises entre 192,67 ng(Sn).L^{-1} (91.2% en MBT, 5.6% en DBT et 3.5% en TBT) et 2054,37 ng(Sn).L^{-1} (78.5% en MBT, 17.8% en DBT et 3.6% en TBT), mesurées en Mars 2012 (C1) et décembre 2013 (C3) respectivement. On remarque que :

- Le MBT dissous est le composé majoritaire suivi du DBT puis du TBT.
- Une grande variabilité des concentrations particulaires à chaque point de prélèvement est observée pour les trois composés.
- Les concentrations médianes en DBT diminuent entre le début et la fin du traitement, alors qu'elles semblent augmenter dans le bassin L1 par rapport au bassin précédent R2 pour le MBT et le TBT.

Tableau 13 : Statistiques descriptives des concentrations en butylétains (ng.L^{-1}) dans les matrices dissoute et particulaire des eaux prélevées en entrée de STEP d'une part et en sortie de chaque bassin

	MBT dissous					DBT dissous					TBT dissous		
Variable	Mean	CoefVar	Minimum	Median	Maximum	Mean	CoefVar	Minimum	Median	Maximum	Mean	CoefVar	Minimum
Entrée	19,58	35,23	9,97	20,87	29,68	6,47	76,26	2,87	5,22	17,33	2,36	104,12	0,77
Sortie R1	22,97	44,73	11,76	19,28	41,33	1,96	40,61	0,7	1,93	3,11	2,05	83,18	0,42
Sortie R2	25,75	48,28	4,15	26,99	45,01	1,42	37,19	0,64	1,49	2,13	1,29	54,23	0,56
Sortie L1	16,94	45,28	6,29	15,6	27,31	1,35	40,83	0,4	1,36	2,23	1	42,56	0,53
Sortie L2	10,54	58,54	2,43	9,96	17,33	0,88	42,87	0,32	0,81	1,46	0,6	58,1	0,28
sortie Step	8,39	56,26	2,03	9	15,34	0,74	45,31	0,28	0,76	1,33	0,68	61,89	0,22
	MBT particulaires					DBT particulaires					TBTparti		
Variable	Mean	CoefVar	Minimum	Median	Maximum	Mean	CoefVar	Minimum	Median	Maximum	Mean	CoefVar	Minimum
Entrée	631	88,68	176	395	1614	114,3	122,03	10,7	30,6	365,9	43,6	117,68	6,3
Sortie R1	459	115,75	40	250	1590	60,1	177,99	3,3	14,8	298,4	17,8	72,51	4,02
Sortie R2	272	107,97	12	101	738	35,3	171,3	0,5	5,2	163,9	13,13	102,23	0,26
Sortie L1	203,2	80,85	23,9	195,6	399,7	24,3	152,79	1,2	4,9	93,8	9,77	79,73	1,02
Sortie L2	119	110,94	10,6	73,5	391,7	18,2	169,37	0,6	1	83,7	6,04	123,82	0,7
sortie Step	108,9	103,58	9,2	56,4	332,1	10,04	151,49	0,4	1,62	42,12	5,03	164,96	0,38

II.2 Bilan entrée-sortie

II.2.1 Les butylétains en entrée de la STEP

La Figure 13 présente les concentrations dissoutes (a) et particulaires (b) en butylétains dans les eaux usées brutes arrivant à l'entrée de la STEP de Montbazin (STEP) (4500 E.H).

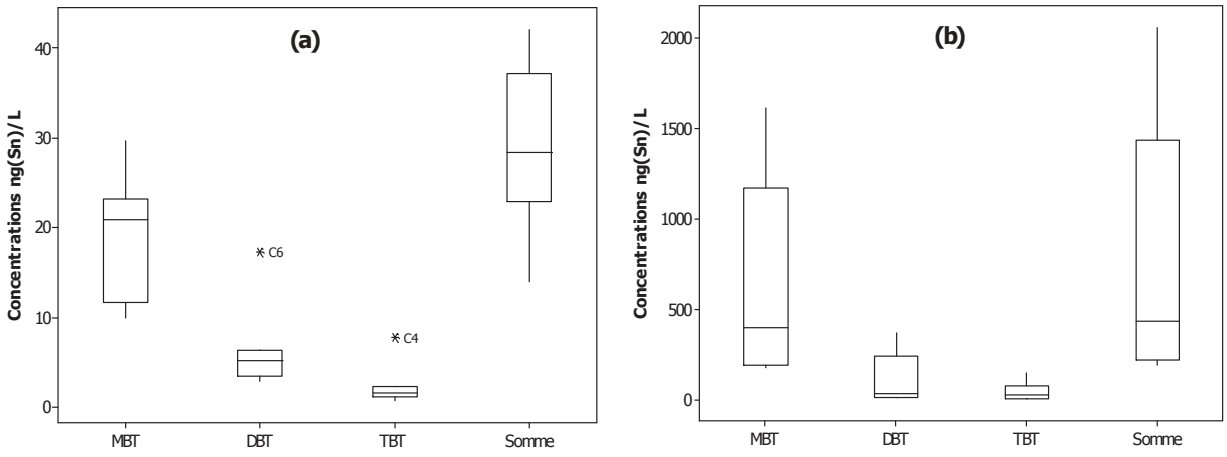


Figure 13 : Concentrations en butylétains (ng(Sn).L^{-1}) mesurées dans les eaux arrivant à la STEP : (a) Butylétains dissous, (b) Butylétains particulaires

Le MBT, DBT, et TBT sont systématiquement présents en entrée de la STEP, dans tous les échantillons d'eaux brutes analysés (particulaire et dissous). Au cours de toutes les campagnes, le MBT est toujours l'espèce majoritaire, et les concentrations en TBT sont inférieures aux concentrations en DBT. La fraction particulaire représente entre 87% et 98% de la concentration totale.

D'après l'étude effectuée par Gardner et al. (2013), où plusieurs familles de polluants ont été mesurées en entrée de 16 stations d'épurations en Angleterre, les concentrations en tributylétain étaient parfois plus élevées dans les communes à faible charge polluante par rapport à d'autres communes produisant une charge polluante plus importante (en EH), ceci met en évidence la variabilité des sources de pollutions par les butylétains et leur indépendance du nombre d'habitants connectés aux stations de traitement.

Les butylétains ont été utilisés, et le sont apparemment toujours, dans l'industrie plastique en tant que stabilisateurs pour éviter la dégradation du PVC par la chaleur et la lumière, sous forme de catalyseurs pour les mousses de polyuréthanes et de silicones, fongicides, bactéricides, catalyseurs industriels, et en tant qu'agents de protection du bois. Ainsi, la plus importante voie non-pesticide d'entrée de ces organoétains dans l'environnement continental est leur lixiviation à partir des produits où ils ont été utilisés (Fent, 1996; Mersiowsky et al., 2001; Bancon-Montigny et al., 2004; Díez, 2005; Thomaidis et al., 2007; Antizar-Ladislao, 2008; De Carvalho Oliveira et al., 2010), ce qui peut expliquer la présence de concentrations majoritaires en MBT par transformations du DBT

et du TBT. De plus, malgré les dispositions législatives, la diminution du rejet, de ces composés dans le milieu récepteur ne peut pas se faire du jour au lendemain, surtout pour le TBT qui est mesuré en entrée de la STEP de Montbazin avec des concentrations allant jusqu'à 148,24 ng(Sn).L^{-1} (Avril 2014), même si la loi européenne interdisant sont utilisation a été adoptée en 2010.

II.2.2 Les butylétains en sortie de la STEP

La Figure 14 présente une comparaison des concentrations entre chaque espèce en sortie de STEP, où les butylétains ont été mesurés dans les matrices dissoute et particulaire de tous les échantillons d'eaux analysés.

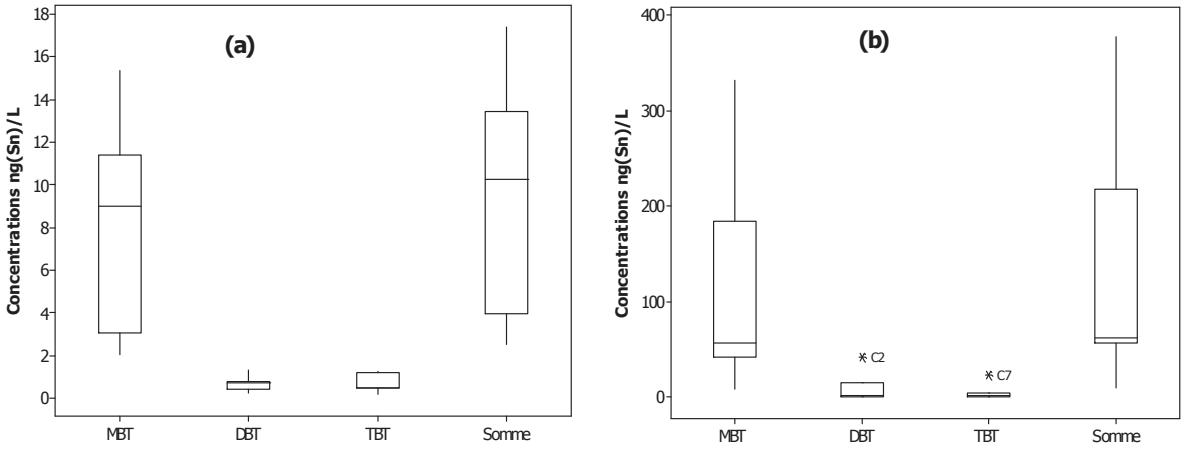


Figure 14 : Comparaison entre les concentrations en MBT, DBT, TBT mesurées en sortie de STEP : (a) Butylétains dissous, (b) Butylétains particulaires.

Les niveaux des concentrations mesurées sont inférieurs à ceux mesurés en entrée de la STEP. Les concentrations totales mesurées en sortie de STEP ne sont pas significativement différentes d'une campagne à l'autre (Kruskall-wallis, p-value=0,423) indiquant l'absence de l'influence de la variabilité saisonnière sur les concentrations en sortie de STEP. La campagne de novembre 2013 (C2) se distingue par des concentrations inhabituellement élevées dans la matrice particulaire, de l'ordre de 394.12 ng(Sn).L^{-1} en MBT et 84.37 ng(Sn).L^{-1} en DBT ; la concentration la plus importante en TBT est de 24 ng(Sn).L^{-1} et a été mesurée en avril 2014 (C7).

En sortie de STEP, les concentrations en butylétains dans la matrice particulaire représentent des proportions importantes par rapport aux concentrations totales (jusqu'à 99% en novembre 2013). Les concentrations dissoutes sont comprises entre 2.53 ng(Sn).L^{-1}et 17.39 ng(Sn).L^{-1}.

Des études menées dans d'autres stations d'épuration montrent la présence systématique des butylétains en entrée et en sortie de STEP dans la majorité des échantillons analysés. Par exemple, dans les eaux résiduaires brutes de la station d'épuration à boues activées de la ville de Zurich dont la capacité est de 350000 (EH), les concentrations en TBT en sortie de STEP sont comprises entre 7 et 33ng.L^{-1} (Fent et Muller, 1991). D'autres études en France et au Canada ont montré la présence des butylétains dans les eaux en sortie de stations d'épuration. Au Canada, le MBT était

régulièrement mesuré, alors que le DBT et le TBT ont rarement été détectés (Fent, 1996). En France les trois composés butylés ont été mesurés en sortie de deux STEP étudiées au sud de la France (Lespes et al., 2005), les résultats des études concernant la présence des butylétains, dans les STEP sont présentés dans la publication soumise à Chemosphere.

II.2.2. a Bilan de la pollution rejetée en termes de toxicité

La directive cadre 16/12/2008 du Parlement européen établissant les normes de qualité environnementale (NQE) dans le domaine de l'eau, a identifié les composés du TBT en tant que substance toxique prioritaire, et a fixé la concentration maximale (dissous + particulaire) admissible pour le TBT à 0.61 ng(Sn).L^{-1} dans les eaux de surface intérieures comprenant les rivières et les lacs et les masses d'eau artificielles qui y sont reliées. Dans cette étude, il est pertinent de comparer les rejets de la STEP avec les NQE, puisque les rejets de la STEP de Montbazin constituent la source principale d'apport d'eau dans la Vène surtout en période sec, où aucun phénoméne de dillution n'y est observé. La Figure 15 présente les concentrations totales en TBT dans l'eau en sortie de STEP et la concentration limite de 0.61 ng(Sn).L^{-1} fixée par la DCE.

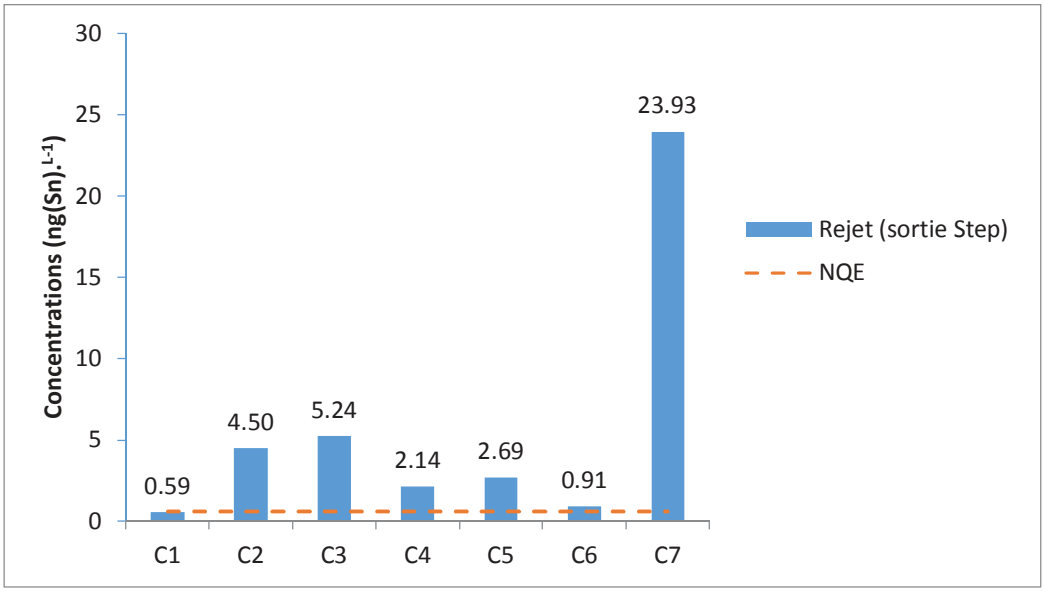


Figure 15 : Concentrations en TBT (ng(Sn).L^{-1}) dans les eaux en sortie de STEP

Les concentrations en TBT mesurées en sortie de STEP sont supérieures à la NQE établie par la DCE, dans six prélèvements sur sept réalisés sur la STEP de Montbazin.

Les valeurs sont de une à quarante fois supérieures à 0.61 ng(Sn).L^{-1}. L'objectif fixé par la DCE n'est quasiment jamais respecté sur le déversement des eaux résiduaires traitées de la commune de Montbazin dans le milieu récepteur. Ceci est malheureusement dû au fait que les stations d'épuration ne sont dimensionnées que pour traiter une partie de la pollution émise et leur fonctionnement est évalué de façon très générale par des mesures de DBO_5, de DCO et de MES, qui ne donnent pas une idée précise concernant la nature des molécules émises par les STEP, où les taux avec lesquels elles sont rejetées, dans l'environnement. Ceci dit, certains prélèvements en sortie sont en conformité avec d'autres normes, notamment la norme canadienne où une

concentration limite de 3.3 ng(Sn).L^{-1} a été recommandée pour la protection de la vie aquatique d'eau douce. En sortie de la STEP de Montbazin, quatre mesures sur sept respectent cette recommandation avec une valeur maximale de 24 ng(Sn).L^{-1} pendant la septième campagne.

La variabilité des concentrations en TBT entre les différentes campagnes en sortie de la STEP ne semble pas être en relation avec les précipitations enregistrées dans la région ou avec les variations saisonnières de température, mais peut dépendre principalement des points suivants :

- La variabilité des concentrations en entrée de STEP.
- Les débits de passage de l'eau usée d'un bassin à l'autre, et le temps de séjour assez importants dans ce type de traitement.
- Le comportement des butylétains au cours du traitement (transfert de concentrations importantes depuis la boue vers les eaux).

II.2.3 Variabilité des concentrations en butylétains après prélévement à intervalle de temps court et régulier

Le suivi de l'évolution des butylétains dans les deux matrices dissoutes et particulaires a été réalisé par prélevement automatique pendant 24h en entrée et en sortie de la step de MBZ. Aucune corrélation n'est observée entre les concentrations particulaires mesurées en entrée de STEP et ceux mesurées en sortie, ce qui est totalement normale puisque les butylétains en sortie de STEP représentent l'abattement des concentrations en butylétains qui ont traversés la STEP pendant 140 jours (temps de séjour au cours du traitement) avant notre date de prélévement.

La figure suivante montre l'évolution des concentrations totales en butylétains en fonction de l'heure de chaque prélévement.

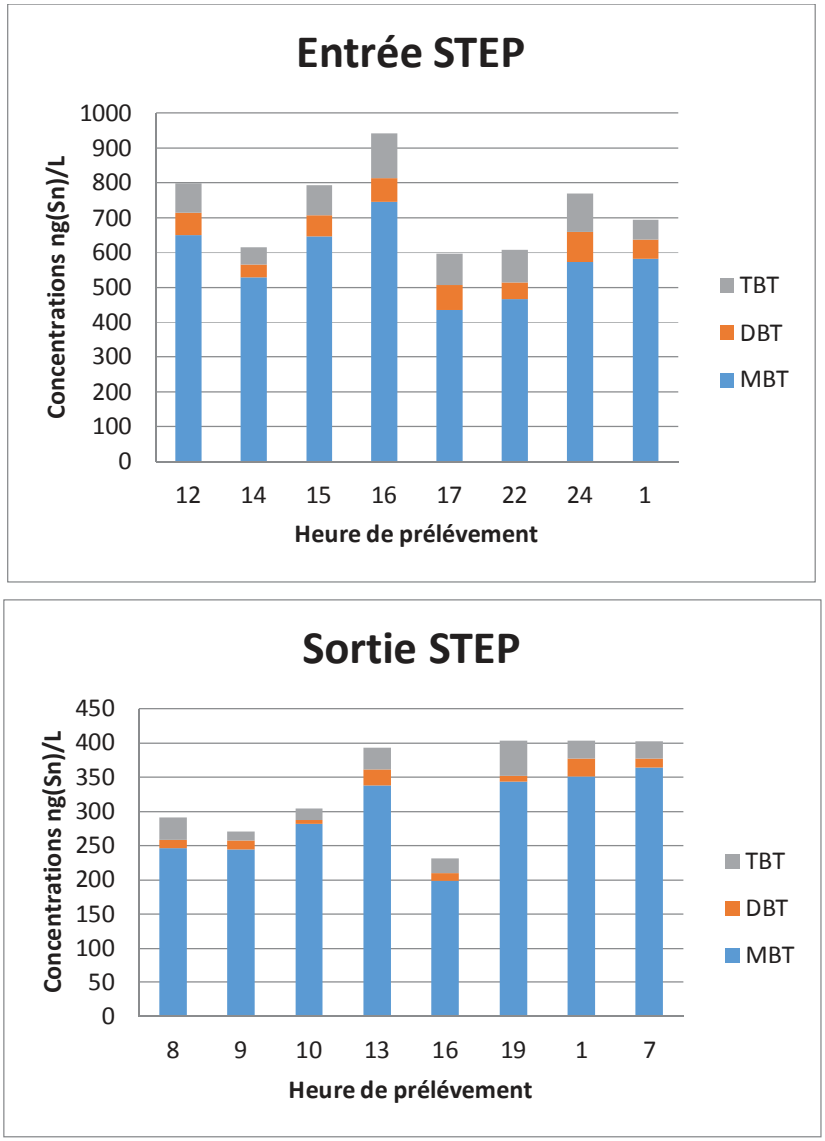


Figure 16: évolution des butylétains totales en fonction des horaires de prélèvement

A l'entrée de la STEP, les butylétains particulaires atteignent un pic de concentrations à 16h, par contre sortie de STEP des concentrations plus importantes entre 19h et 7h du matin sont observées ce qui peut être expliqué de deux façons :

1. l'abscence de la lumière à cette intervalle de temps, influence considérablement l'activité de photosynthése des algues planctoniques dans les bassins de finition et cause une diminution des concentrations en oxygéne dissous, et par conséquence une faible biodégradation anaérobie des butylétains, qui s'accumulent sur les matières en suspension rejetées par la STEP.
2. Le changement de température (température plus froide la nuit par rapport à la température au cours de la journée), pourrait provoquer une restratification thermique du surnageant des bassins de finition, provoquant la remise en suspension des butylétains accumulés dans les

boues de fonds de ces bassins, conduisant à une hausse des concentrations en butylétains particulaires en sortie de STEP.

II.3 Comportement des butylétains au cours du traitement

Dans cette partie, l'évolution des concentrations en butylétains dans les matrices étudiées (dissoute, particulaire, et boues) avant et après le passage de l'eau résiduaire par les bassins de traitement sera présentée et discutée selon la nature du processus épuratoire, que ce soit au cours du traitement par les bassins anaérobies (R1 et R2), ou lors du traitement par les bassins de finition (L1, L2, et L3).

II.3.1 Traitement dans les bassins anaérobies

Les deux premiers bassins (R1 et R2) de la STEP de Montbazin sont caractérisés par une profondeur de trois mètres et par une charge organique élevée favorisant le développement d'un milieu anaérobie avec une oxypause (transition entre le milieu aérobie et anaérobie) proche de la surface.

II.3.1.a Les butylétains dans la colonne d'eau

La Figure 17 présente une comparaison entre les concentrations dissoutes (a) et particulaires (b) en butylétains, dans les eaux brutes en entrée de STEP, et en sortie des deux premiers bassins anaérobies R1 et R2.

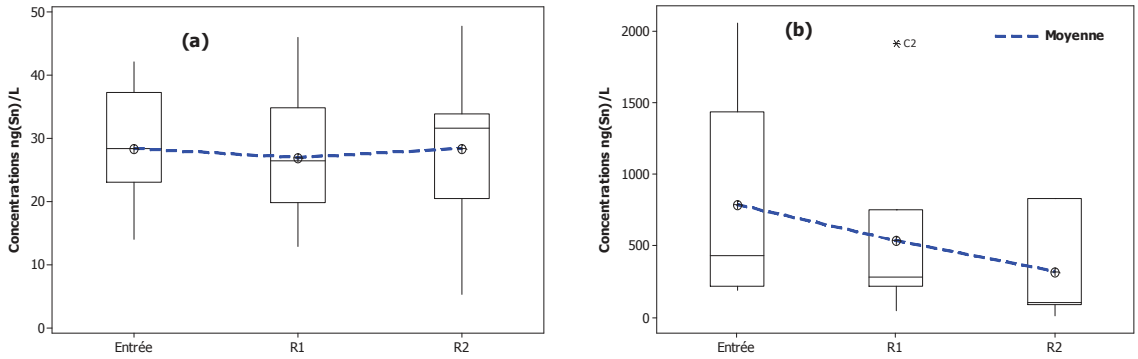


Figure 17 : Somme des butylétains dans les eaux usées en entrée et dans les deux bassins anaérobies de la STEP de MBZ: (a) matrice dissoute, (b) matrice particulaire

Les butylétains ont tendance à s'accumuler dans la matrice particulaire par rapport à la matrice dissoute. En effet, à cette étape du traitement une corrélation très importante entre les concentrations particulaires en butylétains et les matières en suspension (R^2=0.97) est observée. L'affinité des butylétains pour la matrice particulaire limite leur présence dans la matrice dissoute (Scrimshaw et al., 2013).

Les concentrations moyennes particulaires (reliées par la droite en bleu) diminuent régulièrement entre l'eau brute (entrée) et la sortie du premier bassin R1 avec une diminution plus importante des concentrations après passage de l'eau usée dans le deuxième bassin R2. A l'inverse, les concentrations moyennes en butylétains dissous ne semblent pas subir de changement significatif entre l'entrée, le bassin R1 et le bassin R2.

La tendance générale des concentrations particulaires à diminuer entre ces deux étapes du traitement est expliquée par la décantation de quantité importante de matières en suspension chargées en butylétains au fond des deux bassins. En effet jusqu'à 90% des concentrations totales en butylétains sont mesurées dans les MES, ainsi après le passage de l'eau brute à travers le bassin R1, une diminution de 45% en MES est observée, qui se traduit par l'élimination par décantation de 468 ng(Sn).L^{-1} (RSD=60%) de butylétains particulaires. Entre le bassin R1 et le bassin R2 on observe une diminution de 49% en MES, qui se traduit par l'élimination par décantation de 216 ng(Sn).L^{-1} (RSD 36%) de butylétain particulaire.

La décantation des matières en suspension est favorisée par les longs temps de séjour dans les bassins anaérobies (R1=24 jours, R2= 16 jours). Les concentrations totales en MBT en sortie du bassins R2 sont comprises entre 31.33 ng(Sn).L^{-1} (40% dans la matrice particulaire) et 763.68 ng(Sn).L^{-1} (97% dans la matrice particulaire), les concentrations totales en DBT sont comprises entre 1.52 ng(Sn).L^{-1} (35% dans la matrice particulaire) et 164.54 ng(Sn).L^{-1} (99.6% dans la matrice particulaire), les concentrations totales en TBT sont comprises entre 0.91 ng(Sn).L^{-1} (29% dans la matrice particulaire) et 35.47 ng(Sn).L^{-1} (97% dans la matrice particulaire). Pour les trois butylétains, les concentrations totales minimales ont été mesurées pendant la campagne de Mars 2012 (C1) dans des conditions de températures moyennes de 10°C. Les concentrations les plus importantes en MBT et TBT ont été mesurées au cours de la campagne de décembre 2013 (C3) qui s'est déroulée avec une température moyenne de 4°C, alors que les concentrations totales les plus importantes en DBT sont mesurées au cours de la campagne de Novembre 2013 (C2) avec une température moyenne de 16°C. Aucune corrélation entre les variations de température, l'activité épuratrice des microorganismes et la présence des butylétains dans les bassins anaérobies ne peut être établie.

L'agitation provoquée par l'aération mécanique en surface de ces deux bassins favorise le contact entre les butylétains et les MES permettant probablement une meilleure association entre les deux. Cette agitation peut également limiter la décantation complète des MES favorisant ainsi le transfert de particules en suspension chargées en butylétains du bassin R1 au bassin R2 et depuis ce dernier vers les bassins de finition.

L'élimination de concentrations importantes en butylétains au cours du traitement par les bassins anaérobies est principalement le résultat de l'affinité entre les butylétains et la matrice particulaire grâce au caractère hydrophobe de cette famille de micropolluants, qui favorise la sorption des butylétains sur les MES. Ainsi la sorption est le processus physicochimique principal permettant l'atténuation de concentrations importantes en butylétains par décantions des MES, conduisant à l'accumulation de concentrations persistantes en butylétains dans les boues. Ce résultat est en conformité avec l'étude menée sur la station d'épuration par boues activées de Zurich (Fent et Muller, 1991) et l'étude menée en Angleterre (Voulvoulis. et al., 2004). Ces auteurs ont conclu que l'atténuation des concentrations en butylétains était principalement le résultat de leur association avec les matières en suspension, ainsi Fent et Muller concluent que les butylétains sont efficacement éliminés depuis la phase liquide, après sédimentation des MES dans le clarificateur primaire (Fent et Muller, 1991). Voulvoulis et al. (2004) font une remarque similaire en mettant en

évidence la bonne corrélation entre l'élimination des MES et les butylétains, attribuant ceci à l'hydrophobicité de ces composés(N Voulvoulis et al. et al., 2004

II.3.1.b Les butylétains dans les boues de fond de bassin

La Figure 18 présente une comparaison des concentrations en butylétains mesurées dans les boues des deux bassins anaérobies R1 et R2.

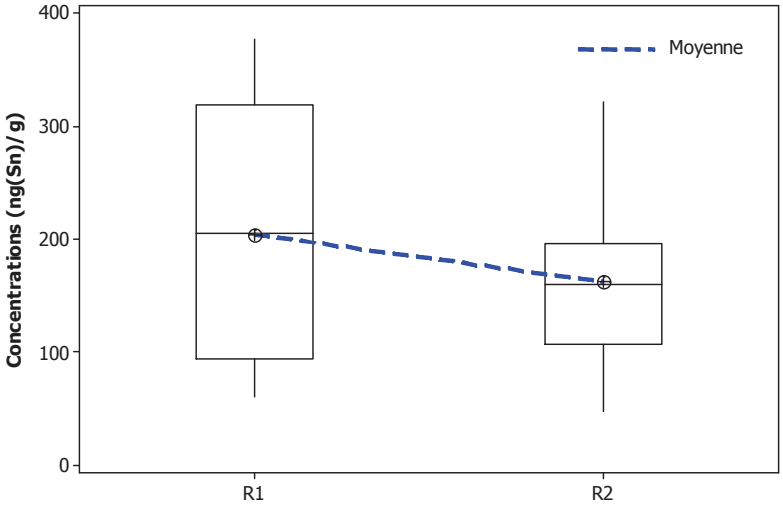


Figure 18 : Comparaison des concentrations en butylétains (ng(Sn).g^{-1} de matières sèches) dans les deux bassins anaérobies R1 et R2 de la STEP de MBZ

La Figure 18 montre l'accumulation importante et la variabilité des concentrations en butylétains dans les boues du premier bassin R1 par rapport aux boues du deuxième bassin R2. Ces concentrations sont plus importantes comparées aux concentrations en butylétains mesurées dans les boues provenant des bassins de finitions.

La décantation des particules en suspension au fond des deux bassins forme des boues chargées en butylétains, avec des concentrations persistantes liées à la lente biodégradation des butylétains en condition d'anaérobiose (Voulvoulis et Lester, 2006). Le MBT est généralement la molécule la plus présente dans les boues des deux bassins avec des concentrations comprises entre 31.23 et 176.24 ng(Sn).L^{-1} . En février 2014(C5), les concentrations en DBT varient entre 14.52 et 157.58 ng(Sn).L^{-1} dans les deux bassins (R1, R2) et sont donc plus élévées que les concentrations en MBT. De même, pour le prélèvement d'avril 2014(C7), les concentrations en DBT dans le bassin (R1) sont supérieures au MBT. Dans tous les échantillons de boues, le TBT présente les concentrations les plus faibles, comprises entre 1.89 et 39.07 ng(Sn).L^{-1}.

Lu et al. (2012) lors de leur étude concernant les concentrations en TBT et DBT dans les boues de 24 stations d'épuration en Chine, ont montré la présence de niveaux de concentrations plus importants comparés à notre étude avec des concentrations dans les boues comprises entre 258 et 3886 ng(Sn).g^{-1}, et entre 126 et 629 ng(Sn).g^{-1} respectivement pour le TBT et le DBT. Les valeurs maximales en TBT et DBT ont été mesurées dans des STEP recevant des eaux usées provenant des zones d'industries chimiques et d'huiles végétales. Voulvoulis et al. (2006) ont signalé la présence

de concentrations en TBT allant jusqu'à 18000 ng(Sn).g^{-1} et ont mis en évidence que la dégradation du TBT en milieu anaérobie est très limitée, puisque le TBT est un biocide qui peut limiter l'activité microbienne des microorganismes, limitant ainsi sa propre biodégradation en DBT et MBT puis en étain minéral. Gadd (2000) a observé l'arrêt du métabolisme bactérien par le TBT à partir d'une concentration de 39 ng(Sn).g^{-1} de matières sèches, ce qui montre que les concentrations en TBT de notre étude, ainsi que celles des études précédemment citées, peuvent atteindre des seuils critiques dans les boues, à partir desquels l'inhibition de la biodégradation anaérobie peut avoir lieu.

II.3.2 Traitement par les bassins de finition

II.3.2.a Les butylétains dans la colonne d'eau

La Figure 19 présente une comparaison des concentrations dissoutes (a) et particulaires (b) en butylétains entre les eaux reçues par le bassin L1 (sortie R2) jusqu'à la fin du traitement par lagunage (Sortie STEP).

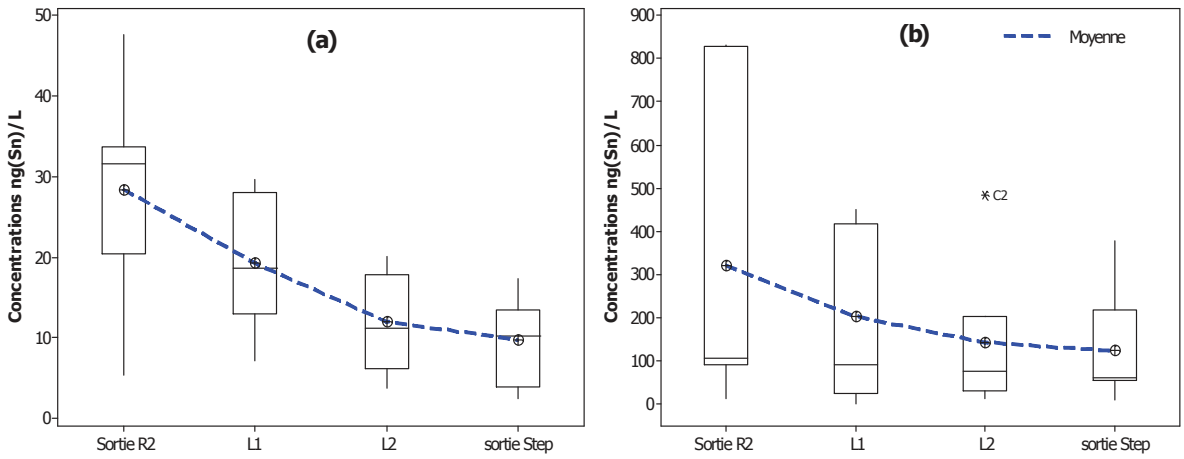


Figure 19 : Comparaison des concentrations en butylétains (ng(Sn).L^{-1}) dans les eaux usées au cours du traitement par les bassins facultatifs de la STEP de MBZ ; (a) butylétains dissous, (b) butylétains particulaires

Une diminution progressive des concentrations moyennes en butylétains au cours du passage de l'eau d'un bassin à l'autre est observée. La différence entre l'écart interquartile des concentrations totales reçues par le bassin L1 (sortie R2) et les concentrations mesurées en sortie de la STEP montre la diminution importante des concentrations en butylétains pendant le traitement par les bassins facultatifs.

Le MBT est toujours la molécule la plus présente avec des concentrations médianes comprises entre 131.3 ng(Sn).L^{-1} (sortie R2, 93% des concentrations en butylétains sont mesurées dans les MES) et 71,8 ng(Sn).L^{-1} (sortie STEP, 96% des concentrations en butylétains sont mesurées dans les MES). Les concentrations médianes en DBT sont comprises entre 7.30 ng(Sn).L^{-1} mesurées en sortie R2 et 2.44 ng(Sn).L^{-1} mesurées en sortie de STEP, et finalement le TBT avec des

concentrations comprises entre 8.24 ng(Sn).L^{-1} mesurées en sortie L1, et 2.5 ng(Sn).L^{-1} mesuré en sortie L2.

Dans ce type de bassins, on observe une prolifération de microorganismes aérobies en surface, et de microorganismes facultatifs qui peuvent vivre en présence ou en absence de dioxygène) (US EPA, 2011). La dégradation aérobie des butylétains en étain minéral peut avoir lieu dans la partie superficielle des bassins facultatifs où l'oxygénation est assurée par photosynthèse des algues planctoniques.

Peu d'études ont été réalisées sur les bactéries résistantes au TBT et qui peuvent le dégrader en DBT, en MBT, puis en étain minéral. Des cultures de *pseudomonas aeruginosa*, *alcaligines faecalis* et les champignons *coniophora puteana*, *trametes versicolor* et *chaetomium globosum* peuvent dégrader le TBT. Des cultures de champignons isolées du bois transforment le TBT en ses produits de dégradation. De plus les organismes photosynthétiques présents dans les systèmes lagunaires comme les algues planctoniques sont impliqués dans la dégradation du TBT, Deux espèces de chlorella, *chlorella vulgaris* et *chlorella sp*, peuvent transformer le TBT en DBT qui est moins toxique, L'algue verte *Ankistrodesmus falcatus* dégrade le TBT complétement en étain minéral (Antizar-Ladislao, 2008; Cooney, 1988; Hoch, 2001).

Les butylétains présentent une absorption importante aux longueurs d'onde inférieures à 290 nm. par conséquent, les sources lumineuses de 190 à 290 nm peuvent conduire à la photo-dégradation des butylétains, qui est un processus de débutylation séquentiel menant à l'étain inorganique(Hoch, 2001; Navio et al., 1993). La lumière UV de longueur d'onde 290 nm possède une énergie d'environ 411 kJ mol^{-1}, et l'énergie de dissociation de liaisons Sn-C est dans la gamme de 190 à 220 kJ mol^{-1} (Hoch, 2001; Muller et al., 1989; Navio et al., 1993). Par conséquent, l'exposition des bassins de finition (peu profonds et peu chargés en MES) à la lumière du soleil, provoque la rupture photochimique de la liaison Sn-C par la lumière UV, dans la partie superficielle de chaque bassin.

Navio et al. (1993) ont mis en évidence la rapidité de la dégradation par photolyse du MBT en étain minéral par rapport au DBT et au TBT. La photodégradation du TBT est limitée en présence d'oxygène, et augmente en présence de gaz inerte comme l'argon ou l'azote, alors que la photo-dégradation du DBT semble plus rapide en présence d'oxygène, la photodégradation du MBT est indépendante de la nature du gaz environnant (Navio et al., 1993). D'autre part la présence de substances photosensibles accélère la photodégradation des butylétains, par exemple les acides fulviques améliorent la vitesse de photolyse du TBT à 300 nm et à 350 nm par un facteur de 2 à 3, conduisant à des temps de demi-vie de 6 jours à 300 nm et à plus de 18 jours à 350 nm, alors que le TBT dans les eaux distillées irradiées par la lumière du soleil pendant l'été, a été lentement dégradé avec un temps de demi-vie de 120 jours (Muller et al., 1989).

L'affinité des butylétains pour la matrice particulaire limite leur biodisponibilité et permet une atténuation importante des concentrations en butylétains dans la colonne d'eau par décantation. C'est surtout le cas dans le bassin L1 caractérisé par un long temps de séjour (57jours) permettant la stabilisation de la pollution accumulée dans la matrice particulaire après décantation de cette dernière, ce qui se traduit par une élimination de 63% des concentrations moyennes totales en butylétains dans la matrice particulaire dans ce bassin.

Les concentrations moyennes en butylétains ont tendance à augmenter entre l'entrée et la sortie de certains bassins selon la saison. C'est le cas du DBT, sauf au cours des deux campagnes hivernales de mars 2012 et de février 2014 où on observe une augmentation des concentrations entre l'entrée et la sortie du bassin L1. Pour le TBT on peut faire la même remarque dans les bassins L1 et L3 en

février 2014 (Hiver) et dans les bassins L2 et L3 en avril 2014 (printemps) respectivement. Pour le MBT l'augmentation des concentrations entre le début et la fin du traitement dans chaque bassin semble plus fréquente, on observe ainsi pendant le mois de novembre 2013 une augmentation de la concentration en MBT de 37,81 ng(Sn).L^{-1} après passage de l'eau à travers le bassin L2. Une augmentation des concentrations en MBT est également mesurée pendant les campagnes de printemps dans les bassins L2 et L3, avec par exemple dans le bassin L2 des augmentations des concentrations de 23.52 ng(Sn).L^{-1} en mars 2013 et de 91.19 ng(Sn).L^{-1} en avril 2013.

Ce dysfonctionnement saisonnier des bassins est dû à une remobilisation des particules en suspension depuis les boues vers la phase liquide, qui est le résultat de la variabilité du comportement hydrodynamique à l'intérieur de chaque lagune. En effet des études menées sur les lagunes à faible profondeur ont montré l'existence d'une stratification thermique causée par l'alternance entre températures nocturnes et diurnes, cette stratification conduisant à une différence de densité entre les couches d'eau superficielle et profonde. Cette stratification conduit ainsi à la création de courants de convection dans la phase liquide (Nico, 2004 ; Dejoux, 1998) qui peuvent être responsables de la remise en suspension de la couche superficielle des boues de fond, formant ainsi des particules en suspension parfois chargées en concentrations importantes en butylétains, et qui sont transférées vers les bassins suivants jusqu'à la sortie de la STEP, provoquant ainsi une inefficacité épuratoire de la station.

II.3.2.b Les butylétains dans les boues de fond de bassin

Sur la Figure 20 sont comparées les concentrations en butylétains mesurées dans les boues provenant des bassins de finition.

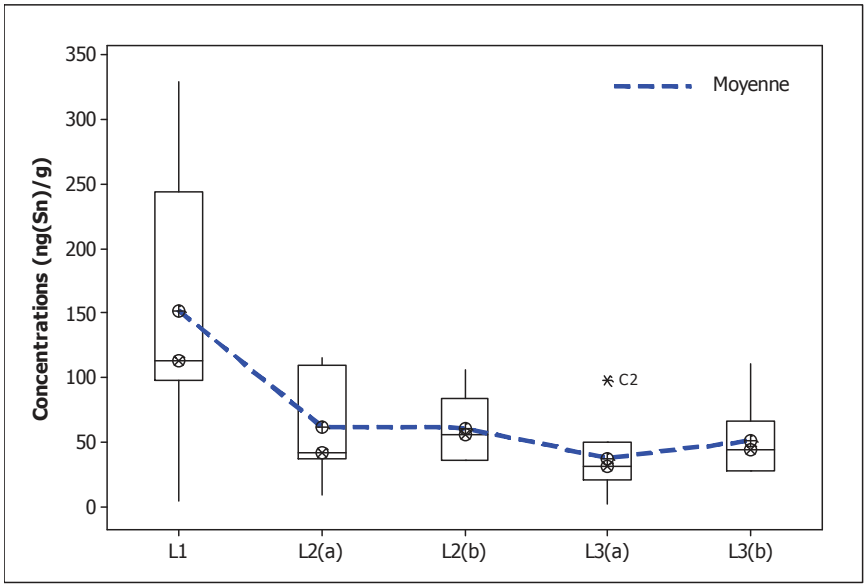


Figure 20 : Comparaison des concentrations totales en butylétains (ng(sn).g^{-1}) dans les boues de chaque bassin de finition de la STEP de MBZ

On peut remarquer l'accumulation de concentrations importantes dans les boues des bassins de finition, surtout dans le bassin L1, qui reçoit des MES contenant en moyenne 321 ng(Sn).L^{-1} de butylétains. Dans le bassin L1 la concentration la plus importante en butylétains dans la boue (330

ng(Sn).g^{-1}), est mesurée en Mars 2014 (C6) avec 82.78ng(Sn).g^{-1} en MBT, 125.88ng(Sn).g^{-1} en DBT et 121.52 ng(Sn).g^{-1} en TBT, alors que la valeur la plus faible (4.44 ng(Sn).g^{-1}) est mesurée en mars 2012 avec 1.81ng(Sn).g^{-1} en MBT, 1.67ng(Sn).g^{-1} en DBT et 0.96 ng(Sn).g^{-1} en TBT. En deux ans les concentrations en butylétains dans la boue du bassin L1 ont été multipliées par 46 pour le MBT, par 75 pour le DBT et par 127 pour le TBT, ce qui montre d'une part, l'influence des nouveaux apports en butylétains en entrée du bassin, et d'autre part la persistance de ces substances une fois accumulées dans les boues.

Les bassins L2 et L3 sont divisés en deux parties (a : du côté de l'entrée du bassin) et (b : du côté de la sortie du bassin), par des digues de filtration en pouzzolane (roche volcanique à forte porosité) dont le rôle est de diminuer le taux de matières en suspension et surtout des algues planctoniques qui traversent chaque bassin, conduisant à un dépassement des normes de MES en sortie de la STEP.

On n'observe pas (Figure 20) une différence significative entre les concentrations totales en butylétains de part et d'autre des digues de filtration, ces digues ne semblent pas avoir d'influence sur le transfert des butylétains particulaires à l'intérieur des deux derniers bassins qui subissent après décantation une biodégradation anaérobie similaire des deux côtés de chaque digue.

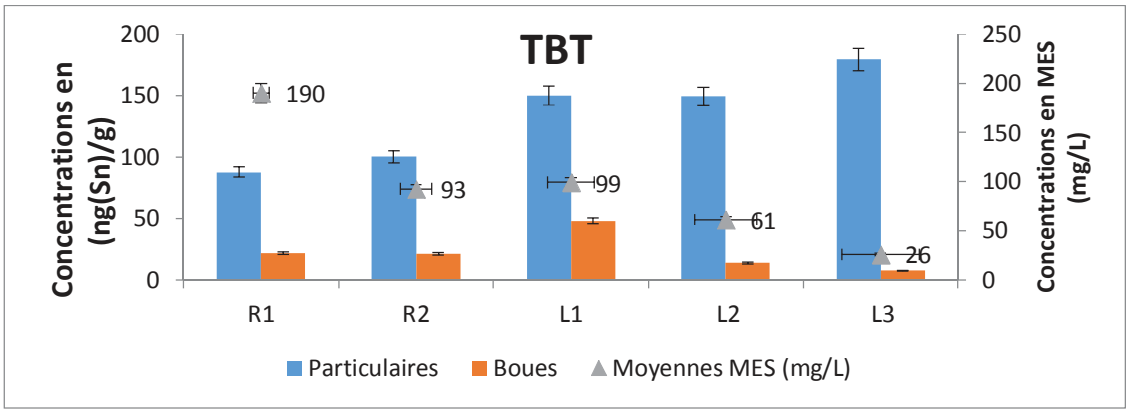
II.3.3 Transfert de la contamination en butylétains depuis les matières en suspension vers les boues

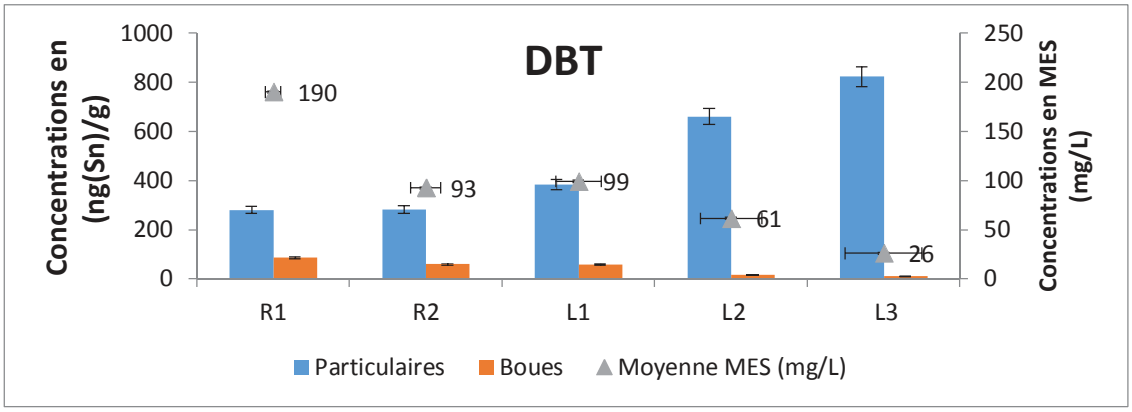
II.3.3.a Comparaison entre les concentrations en butylétains dans les boues de fond de bassin et dans les MES

La présence de concentrations importantes en butylétains dans la boue provient principalement de la décantation des matières en suspension (MES) chargées en butylétains. Les résultats des analyses effectuées sur chaque matrice servent à la comparaison des niveaux de butylétains particulaires (ng(Sn).g^{-1}) dans l'eau, avec les niveaux des concentrations présents dans les boues (ng(Sn).g^{-1}). La comparaison des concentrations moyennes en MBT, DBT, et TBT dans les deux matrices, ainsi que les concentrations en MES, dans chaque bassin sont présentées dans la Figure 21.

Les concentrations moyennes dans les boues formées de matériel grossier et fins sont inférieures aux concentrations particulaires (<0.45µm) pour tous les butylétains, et notamment dans les trois derniers bassins (L1, L2, et L3). De plus, la moyenne des concentrations en MBT particulaire dans tous les bassins est supérieure aux concentrations moyennes en MBT particulaire mesurées en entrée de la STEP (1594 ng(Sn).g^{-1}). Les concentrations moyennes en DBT et TBT particulaire dans les deux premiers bassins sont inférieures aux concentrations particulaires moyennes mesurées en entrée de STEP qui s'élèvent à 307 et 105 ng(Sn).g^{-1} en DBT et TBT respectivement, ces dernières étant moins importantes comparées aux niveaux de concentrations mesurés dans les bassins de finitions (L1, L2, et L3). On note que le transfert des eaux usées entre le bassin L1 et le bassin L2 se fait par une canalisation en PVC, susceptible de libérer des composés organostanniques. Or, après 2 jours de contact avec de l'eau du robinet les tuyaux en PVC ne relarguent plus de MBT ni de DBT (Quevauviller et al., 1991), donc après plus de 17 ans de fonctionnement de la station, on peut conclure que la présence d'une canalisation en PVC qui relie les bassins L1 et L2 ne peut pas avoir une influence significative sur les concentrations en butylétains mesurées à cet étape du traitement.

La différence de concentrations entre les deux matrices est particulièrement marquée pour le MBT avec des rapports [Particulaire]/[Boues] compris entre 23 et 253 dans les bassins R1 et L3 respectivement. Pour le DBT, les niveaux de concentrations dans la phase particulaire sont 83 plus élevés que ceux mesurés dans les boues(L3). Enfin le TBT présente les concentrations particulaires les plus faibles par rapport aux autres composés, mais elles sont de 4 à 25 fois plus élevées que les concentrations mesurées respectivement dans les boues des bassins R1 et L3





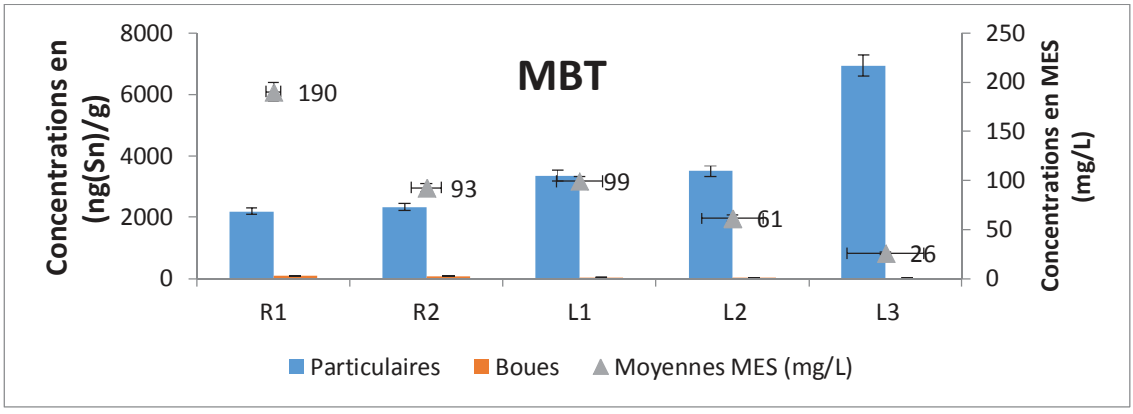
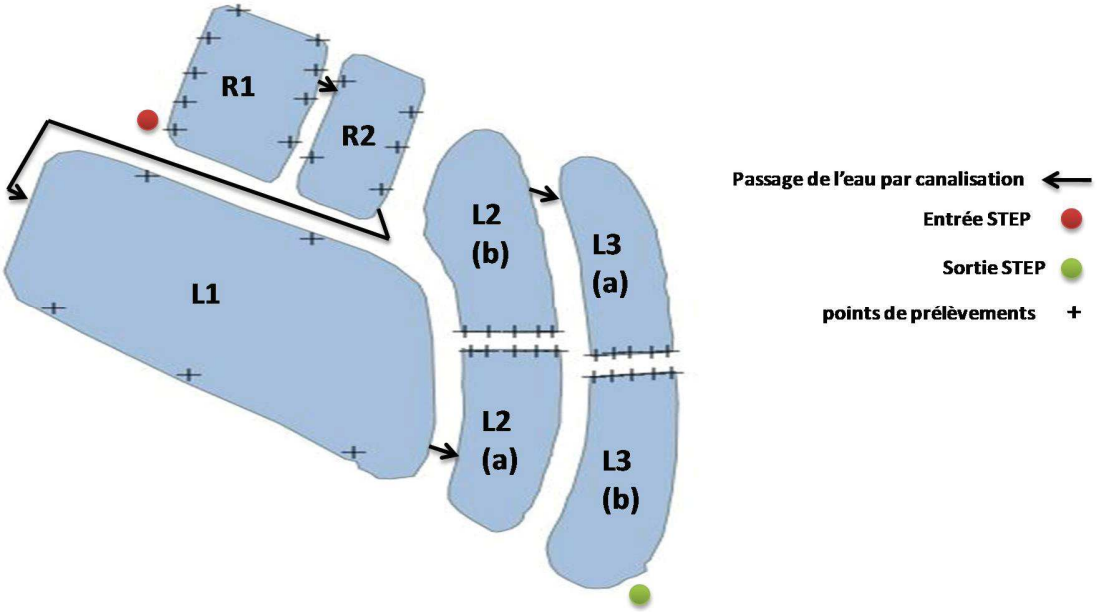


Figure 21 : Comparaison entre les concentrations moyennes en butylétains mesurées dans les matières en suspension (MES) et dans les boues.

II.3.3.b Variabilité spatiale des concentrations en butylétains dans les boues

En Novembre2014, dix prélèvements de boues ont été effectués, dans le premier bassin R1, et cinq prélèvements sur les autres bassins. Les prélèvements ont été effectués à différents endroits de chaque bassin sauf pour les deux bassins L2 et L3, où les prélèvements ont été effectués autour des digues de filtration. La Figure 22 présente les points de prélèvements et le parcours de l'eau dans la STEP, la Figure 23 présente les domaines de concentrations en chaque composé.



.

Figure 22 : Points de prélèvements et parcours de l'eau dans la STEP de MBZ

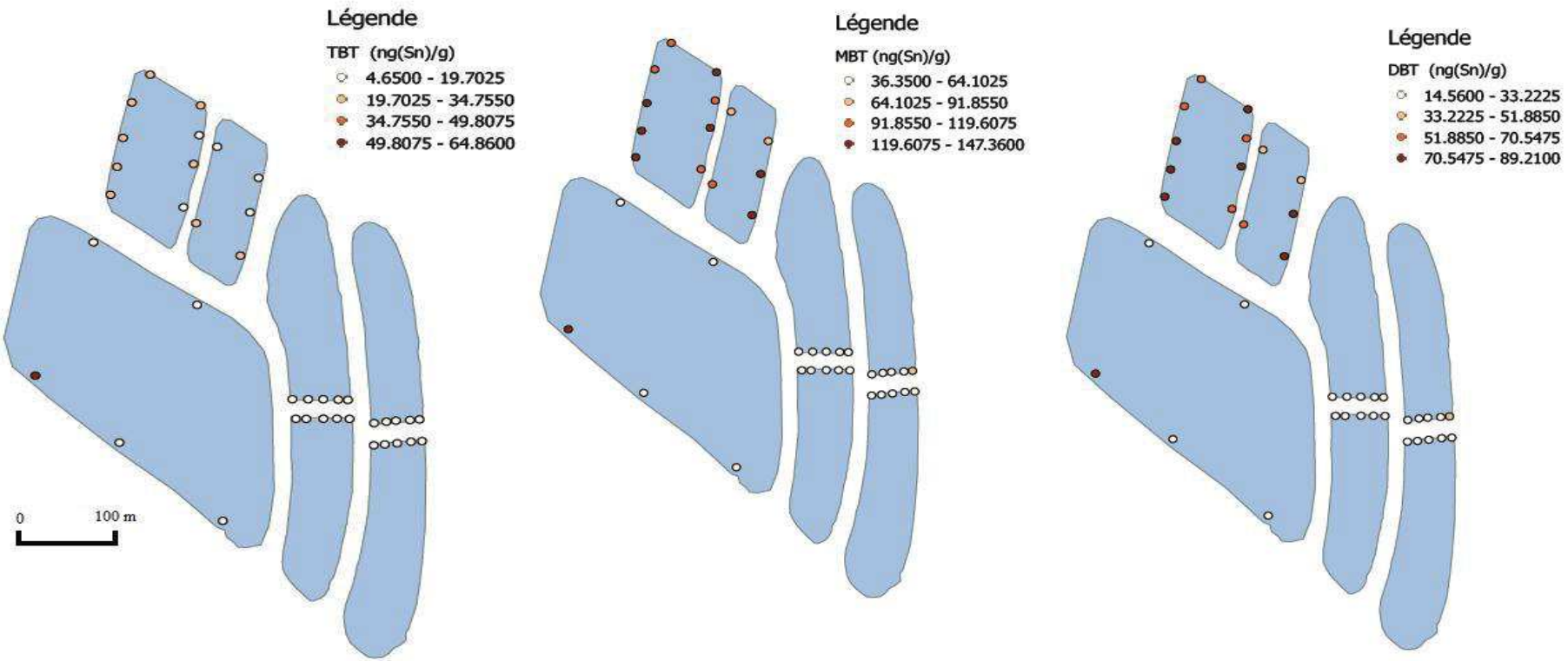


Figure 23 : Gamme de concentrations en chaque composé dans les différentes régions échantillonnées dans chaque bassin de la STEP de MBZ.

Les trois butylétains ont été systématiquement mesurés dans tous les échantillons prélevés. Les concentrations en butylétains dans toutes les boues prélevées étaient réparties selon l'ordre suivants : MBT>DBT>TBT, avec des concentrations intra- et inter-bassin variables.

Variabilité intra bassin

La figure 20 renseigne sur la répartition non uniforme des concentrations en butylétains dans chaque bassin avec des coefficients de variations compris entre 10% dans le bassin L3(b) et 106% dans le bassin L1 pour le DBT et le TBT respectivement. Les boues du premier bassin anaérobie présentent les concentrations moyennes les plus importantes en butylétains avec une concentration de 206(±39%) ng(Sn).g^{-1} (54% MBT, 35% DBT, 11% TBT), alors qu'une concentration moyenne minimale de 98,5 ng(Sn).g^{-1} a été mesurée dans les boues prélevées du bord de la digue de filtration du bassin L3(a). Le MBT qui est le composé majoritaire dans tous les bassins présente la variabilité la plus importante (40%) dans le bassin L1.

Variabilité inter bassin

Dans les bassins R1, R2, et L1, on remarque que les butylétains ont tendance à se concentrer dans certaines parties de chaque bassin indifféremment de la distance qui les sépare de l'entrée des eaux résiduaires dans chaque bassin. Dans les bassins L2 et L3 on remarque que les concentrations des boues de chaque côté des digues de pouzzolane sont les plus faibles pour les trois composés.

La présence de concentrations variables en butylétains dans les boues d'un endroit à l'autre dans chaque bassin est un résultat qui témoigne de la relation entre les mécanismes de transport et de dépôt des MES qui sont fonction de la nature et la répartition granulométrique des MES, ainsi que de l'hydrodynamique de chaque bassin (Dupont et al., 2001)

II.3.3.c Relation entre MES et boues

Les processus hydro-sédimentaires de décantation, de remise en suspension et de transport sont étroitement liés aux vitesses de chute de chaque classe de taille, qui varient en fonction de la vitesse de l'eau (régime d'écoulement laminaire ou turbulent) (Dupont et al., 2001; Tessier, 2004). Ainsi la vitesse de déplacement de l'eau à l'intérieur de chaque bassin est à l'origine d'une décantation sélective des MES à différents endroits de chaque bassin constituant un apport continu en butylétains, qui se traduit par une hétérogénéité spatiale du dépôt des MES et par conséquent des concentrations variables et persistantes à différents endroits de chaque bassin. surtout dans des conditions d'anaérobiose où la dégradation de ces composés est assez lente (Voulvoulis et Lester, 2006).

Le rapport entre le niveau des concentrations dans les MES et dans les boues résulte d'une relation complexe entre la dynamique sédimentaire dans chaque bassin (apport en MES, granulométrie, vitesse d'écoulement, dépôt, profondeur de chaque bassin) conduisant ainsi à la formation des boues de fonds, et la dynamique de la contamination (sources, historique et comportement des butylétains) reçue par chaque bassin, ainsi que la nature de ces particules. Les niveaux des butylétains dans les MES de chaque bassin correspondent à un apport récent, tandis que ceux dans les boues correspondent à une contamination plus ancienne qui a subi une lente biodégradation anaérobie. Ce schéma suppose un comportement relativement conservatif des contaminants dans les boues, tandis que l'augmentation progressive des concentrations en butylétains dans les MES d'un bassin à l'autre et indépendamment des concentrations en entrée de STEP laisse envisager deux hypothèses : i) les concentrations élevées en butylétains dans les MES des trois derniers

bassins par rapport aux autres bassins peuvent être expliquées par le phénomène de stratification thermique qui crée des courants de convection capables de remettre les boues en suspension, surtout que ces bassins sont caractérisés par une faible profondeur de 1m. ii) les quantités non négligeables d'algues planctoniques et de zooplancton qui se développent dans les bassins à faible profondeur (L1, L2, L3), sont responsables de la rétention de concentration importante en butylétains à ce niveau du traitement.

Chapitre III : Présence et transfert des butylétains dans la station de lagunage de Gigean

Ce paragraphe présente une synthèse des résultats présentés lors du congrès ICCE-2013 à Barcelone en 2013 (3-ANNEXE 2 : Congrès ICCE 2013- Résumé et poster) et de la publication acceptée dans CHEMOSPHERE (0-ANNEXE 3 : Article publié dans CHEMOSPHERE).

III.1 Introduction

Plusieurs auteurs ont lié la présence et l'accumulation des butylétains dans les cours d'eau continentaux aux effluents des systèmes de traitement des eaux usées (Antizar-Ladislao, 2008; Bancon-Montigny et al., 2004; Chahinian et al., 2011;2013; Díez, 2005; Lekkas et al., 2004; Liu et al., 2006; Nikolaou et al., 2007). Ainsi l'étude du devenir des butylétains et surtout du plus toxique d'entre eux, le TBT au cours du traitement des eaux résiduaires reste d'une part une étape primordiale pour l'amélioration des processus de traitement, et d'autre part permet d'attirer l'attention sur la façon très générique et imprécise avec laquelle l'aptitude de ces procédés à atténuer la charge polluante est évaluée, cette évaluation se limitant généralement à l'estimation de toute la charge polluante en se basant seulement sur la DBO5 et la DCO, sans aucune identification des polluants toxiques qui la composent et de leur réel impact sur l'environnement récepteur.

Les études portant sur le comportement des butylétains au cours du traitement des eaux usées, restent assez rares et limitées aux systèmes de traitement par boues activées des grandes villes (Fent et Muller, 1991; Fent, 1996; Scrimshaw et al., 2013), et aucune étude n'a porté sur le traitement par lagunage qui est largement utilisé à travers le monde pour traiter les effluents domestiques et industriels des communes rurales (le traitement par lagunage représentant plus de 20% des STEP en France), d'où la nécessité de mieux comprendre l'influence des processus physico-chimiques et biologiques sur cette famille de polluants. Cela constitue une étape primordiale à toute tentative d'amélioration du rendement épuratoire du lagunage.

En plus de la détermination des butylétains au cours du traitement, des expériences de sorption ont été effectuées par Jar Test, en mettant en contact des concentrations croissantes en TBT (comprises entre 200 et 1000 ng(Sn)/L), avec des boues de fond du premier bassin, afin d'étudier la présence et le transfert des butylétains au cours du traitement des eaux usées par lagunage, de la commune française de Gigean.

III.2 Synthèse des principaux résultats

Les trois butylétains, ont été systématiquement mesurés dans tous les échantillons prélevés, avec des concentrations variables d'une étape de traitement à l'autre que ce soit, en entrée et sortie de STEP, ou dans les cinq bassins de traitement. Une grande affinité entre les butylétains et les MES a été remarquée, ce qui implique l'accumulation de ces composés dans les boues après décantation

des MES. Les butylétains sont dégradés au cours du traitement selon la profondeur de chaque bassin qui régit le processus de dégradation mis en jeu (biodégradation anaérobie dans les bassins profonds, biodégradation aérobie et photo-dégradation dans les bassins peu profonds). Les tests de sorption ont montré que plus de 98% des concentrations en TBT sont sorbés en moins de deux heures de contact. Ces expériences ont aussi permis le calcul d'un coefficient de distribution (Kd = 75000 $L.kg^{-1}$, $R^2 = 0,85$) entre le TBT et les matières particulaires, coefficient assez important comparé aux valeurs de Kd pour d'autres phases solides.

Ces résultats et bien d'autres sont présentés avec plus de détails et discutés dans l'article soumis au journal Chemosphere.

III.3 Conclusions majeures

L'omniprésence des butylétains et surtout du TBT dans les eaux brutes, montre l'ampleur de l'utilisation de ces composés. L'élimination des butylétains au cours du traitement est largement liée aux caractéristiques de chaque bassin et principalement à la profondeur. La sorption des butylétains sur les MES est le mécanisme majeur d'élimination. Les butylétains sont détectés avec des concentrations importantes en sortie de la STEP.

Chapitre IV Comparaison entre les niveaux de concentrations en butylétains dans les stations d'épuration des communes de Gigean et de Montbazin.

IV.1 Points communs et différences entre les deux STEP

Le Tableau 14 suivant présente un récapitulatif des données techniques de chaque bassin des deux STEP étudiées.

Tableau 14 : Données techniques des deux STEP

	STEP de Gigean (GG)					STEP de Montbazin (GG)				
	Bassins anaérobies		Bassins de finition			Bassins anaérobies		Bassins de finition		
	B1	B2	B3	B4	B5	R1	R2	L1	L2	L3
Profondeur (m)	3	3	1.5	1	2	3	3	1.4	1.1	1.1
Surface (m²)	3600	2400	14000	10900	4500	2800	1867	14200	6800	6800
Volume (m^3)	10800	7900	21000	8300	9000	8400	5600	19880	7480	7480
Temps de séjour (jours)	12	9	24	9	114	24	16	57	21	21

Les deux STEP des communes de Gigean (GG) et de Montbazin (MBZ) sont dimensionnées avec le même nombre de bassins, deux bassins anaérobies au début du traitement (3m de profondeur), puis trois bassins de finition qui sont moins profonds à la STEP de GG par rapport à la STEP de MBZ. Le nombre d'équivalent habitant à traiter par chaque STEP (4500 E.H (MBZ) et 6000 E.H (GG)), peut expliquer les différences de volumes et surfaces de chaque bassin.

On ne remarque pas une grande différence entre les deux STEP, ni au niveau des concentrations en carbone organique dissous (COD), ni au niveau du pH, de la température, ou de l'oxygène dissous. La STEP de GG présente des valeurs de conductivité plus importantes que la STEP de MBZ. La STEP de MBZ reçoit en entrée des quantités en MES (422 mg/L) plus importantes par rapport à la STEP de GG (114 mg/L), avec des débits médians de 834 et 386 m^3/jour à GG et MBZ respectivement, alors qu'en sortie de STEP les concentrations en MES à GG (34 mg/L) sont supérieures par rapport à MBZ (26mg/L) avec des débits médians de 860 et 275 m^3/jour à GG et MBZ respectivement.

IV.2 Evolution des butylétains dans la colonne d'eau au cours du traitement par les STEP de GG et MBZ

Dans les deux stations d'épurations étudiées, les trois composés butylés (MBT, DBT, TBT) sont systématiquement présents dans tous les échantillons liquides prélevés, que ce soit en entrée et sortie, ou dans les bassins composant chaque STEP. La figure 23 présente les concentrations moyennes en butylétains mesurées dans les eaux (i.e concentrations dissoutes + particulaires) des deux STEP au cours du traitement.

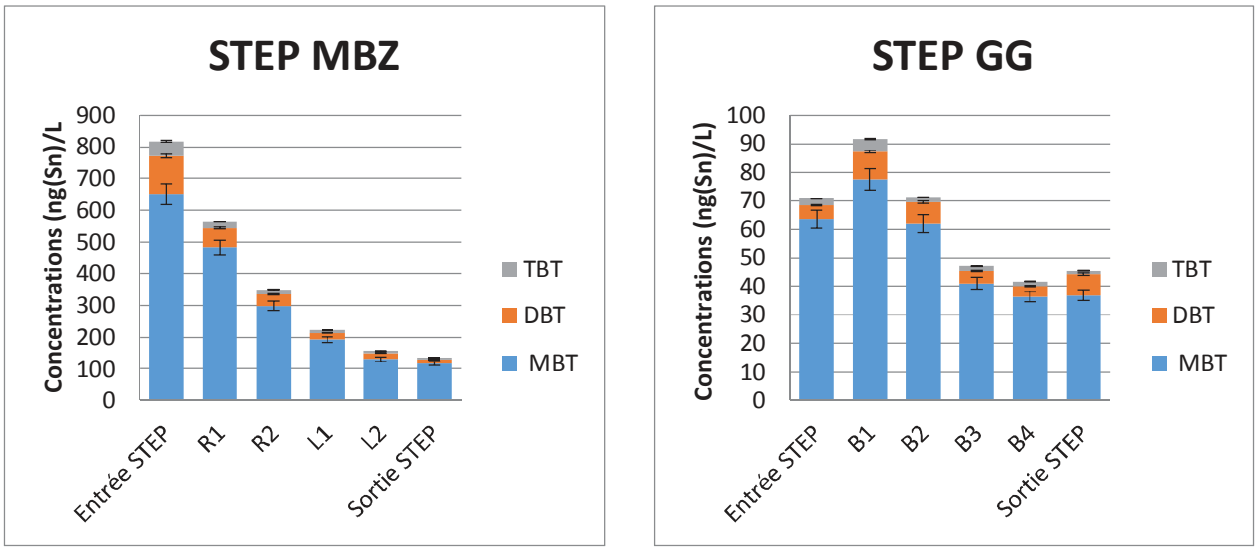


Figure 23: Concentrations en butylétains (ng(Sn)/L) mesurées dans le compartiment liquide

Les concentrations mesurées dans les eaux usées entrant et traitées par la STEP de la commune de Montbazin sont plus importantes par rapport à la commune de Gigean. On remarque aussi une diminution exponentielle des butylétains au cours du traitement dans la STEP de MBZ. Concernant la STEP de GG, une concentration plus importante dans le premier bassin anaérobie B1 par rapport à celle mesurée en entrée de la STEP est observée. Les deux communes sont munies d'un réseau d'assainissement non séparatif (Grillot et al., 2006), ce qui permet la dilution des concentrations arrivant aux deux STEP pendant les périodes de crues, et le transport de ces composés par lessivage des surfaces imperméabilisées vers l'entrée des deux STEP.

Le Tableau 15 présente les pourcentages de butylétains particulaires mesurés dans les eaux en entrée et en sortie des deux STEP. Depuis l'entrée et jusqu'aux rejets des eaux, les butylétains sont majoritairement mesurés dans les matières en suspension. Entre 87% (Mars 2012) et 98% (Novembre 2013, Décembre 2013, Avril 2014) des butylétains arrivent sous forme particulaire à la STEP de MBZ, entre 77% (Avril 2013) et 84% (Mars 2012) des butylétains arrivent sous forme particulaire à la STEP de GG. La différence des fractions particulaires en butylétains, entre MBZ et GIG peut être expliquée par la différence entre la nature physicochimique et granulométrique du matériel particulaire arrivant à chaque STEP ainsi que par les niveaux de concentrations en butylétains émises par chaque commune.

Tableau 15: Pourcentages de butylétains dans la phase particulaire dans les eaux en entrée et en sortie des deux STEP

	Entrée		Sortie	
	MBZ	GG	MBZ	GG
C1	87	84	80	50
C2	99	_____	99	_____
C3	98	_____	87	_____
C4	90	77	77	60
C5	90	_____	86	99
C6	91		83	
C7	98		95	

Le Tableau 16 présente les températures (°C) de l'eau dans chaque bassin pendant chaque campagne. Dans la STEP de MBZ une différence de température de 18°C entre les températures maximales (22°C) et minimales (5°C) des campagnes d'avril 2014 et de décembre 2013 respectivement, ne semble pas avoir une influence significative sur les concentrations des trois espéces (Kruskal-Wallis, p-value=0.416), idem pour la STEP de GG, où une différence de tempérrature de 13°C entre les températures maximales (18°C) et minimales (5°C) des campagnes de fin février 2013 et début juin 2013 respectivement, ne semble pas avoir une influence significative sur les concentrations des trois espéces (Kruskal-Wallis, p-value=0.406). Par conséquent les variations saisonnières de température ne semblent pas avoir une influence sur l'élimination des butylétains au cours du traitement.

Tableau 16 : Température de l'eau dans chaque bassin au cours des différentes campagnes de mesures

	Montbazin (MBZ)								Gigean (GG)					
	Entrée	R1	R2	L1	L2	L3	sortie		Entrée	B1	B2	B3	B4	B5
C1	15	13	13	11	11	11		C1	16	15	14	14	16	15
C2	18	12	10	10	10	10	10	C2	14	10	7	7	6	6
C3	13	8	5	5	4	4	5	C3	12	7	6	5	7	5
C4	15	12	10	9	10	10	12	C4	15	13	13	12	12	12
C5	14	10	9	9	8	8	9	C5		18	18	17	12	17
C6	18	15	14	13	13	13	14	Max	16	18	18	17	16	17
C7		20	20	22	20	21	19	Min	12	7	6	5	6	5
Max	18	20	20	22	20	21	19							
Min	13	8	5	5	4	4	5							

Dans les deux STEP, les bassins anaérobies (B1, B2, L1 et L2) sont caractérisés par une profondeur plus importante (3m), et des temps de séjour plus longs (MBZ : R1=24jours, R2=16 jours ; GG : B1=12jours ; B2=9 jours), permettant une élimination moyenne de 215 ng(Sn)/L et 20 ng(Sn)/L en

butylétains principalement par décantation des MES à MBZ et GG respectivement. Les bassins anaérobies de la STEP de MBZ permettent l'élimination de 57% des butylétains arrivant à la STEP. Au niveau de la STEP de GG, les concentrations ne diminuent pas entre l'eau brute et la sortie du bassin B2, du fait de la contamination importante en butylétains dans le bassin B1, qui peut être expliquée par la remise en suspension de concentrations particulaires en butylétains à partir des boues. Ces deux bassins sont aussi caractérisés par la présence d'aérateurs mécaniques plus fréquemment utilisés à GG qu'a MBZ. L'agitation de l'eau effectuée par ces aérateurs empêche la décantation d'une partie des MES et favorise ainsi le transfert de butylétains sous forme particulaire d'un bassin à l'autre. En ce qui concerne les bassins de finition (B3, B4, L1, L2), ils permettent l'élimination de 40% des concentrations en butylétains entre L1 et la sortie de la STEP de MBZ, et 4% seulement entre le B3 et la sortie de la STEP de GG.

Ces résultats sont en conformité avec ceux présentés dans des études sur les butylétains dans d'autres processus de traitement comportant une étape de décantation primaire, par exemple Scrimshaw et al.,(2013), ont observé l'élimination de 103ng(Sn)/L-1 de TBT après passage de l'eau dans le décanteur primaire qui est une étape de prétraitement, lors de leur étude sur le comportement du TBT au cours du traitement des eaux usées domestiques dans une STEP par lit bactérien. Les auteurs ont souligné le fait que cette abattement est corrélé à l'abattement en MES et ont conclu que l'élimination du TBT à ce niveau est le résultat de la sédimentation des MES (Scrimshaw et al., 2013). Gardner et al. (2013) lors de leur étude concernant les performances épuratoires de plus de 16 STEP en Angleterre, ont reporté l'élimination de plus de 60% des concentrations en TBT par décantation primaire dans les STEP comprenant cette étape de prétraitement.

L'analyse en composantes principales (ACP), a été utilisée pour avoir un aperçu global de la relation entre les concentrations en butylétains dans la phase liquide et les paramétres physicochimiques mesurés in-situ. Cette méthode statistique permet de présenter l'information contenue dans un large ensemble de données, sous forme de nouvelles variables appelées composantes principales.

L'ACP des données physicochimiques ainsi que des concentrations en butylétains mesurées dans les matrices dissoutes et particulaires, recueillies sur les deux STEP est présentée dans la Figure 24.

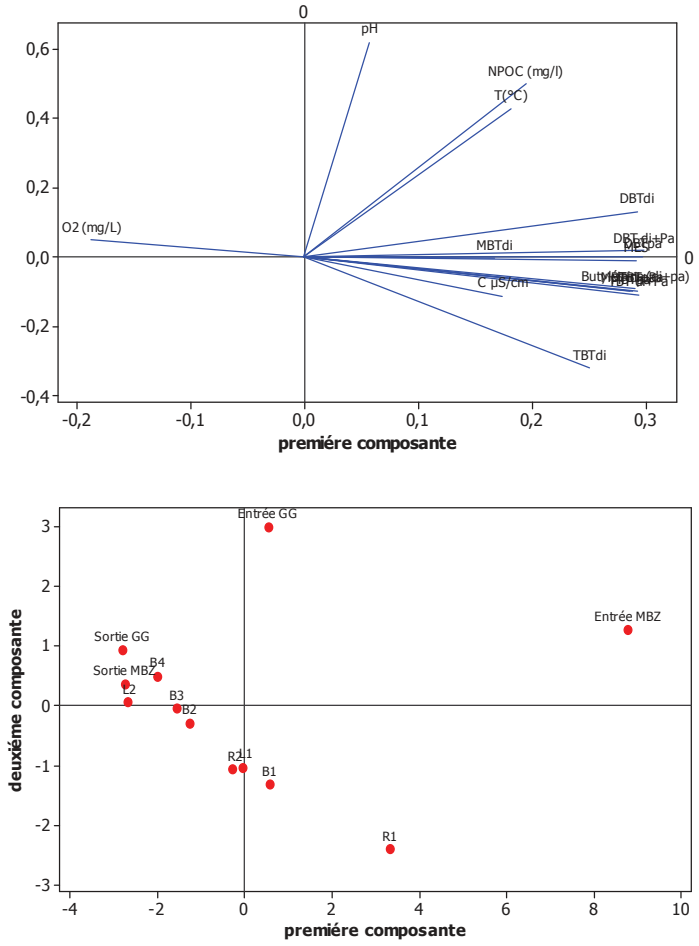


Figure 24 : Analyse en composantes principale des concentrations en butylétains dans le surnageant (matices dissoutes et particulaires) et les paramètres physicochimique mesuré in-situ

Les deux premières composantes permettent d'expliquer 80% de la variance des données (PC1=68%, PC2= 12%). La première composante présente la pollution en butylétain traversant les deux STEP dans le surnageant, en fonction des teneurs en oxygène dissous (O_2). Ce dernier paramétre est décorrélé par rapport au butylétain dissous et particulaire dans la phase liquide, autrement dit lorsque les concentrations en O_2 sont élévées les concentrations en butylétain dans le surnageant diminue, et inversement. La même figure montre que les bassins de finition et les sorties de STEP sont caractérisés par une forte oxygénation qui résulte de la photosyntése des algues planctoniques qui prolifèrent dans ces bassins. Ce constat montre le rôle de la biodegradation aérobie dans l'élimination des butylétains au cours du traitement dans les deux STEP, cette dégradation étant plus significative dans les bassins de finitions que dans les bassins anaérobies. La deuxiéme composante présente certains paramétres physicochimiques (pH, T, carbonne organique dissous), et montre la corrélation non néligeable entre ces trois paramétres (Tableau 17) :

Tableau 17 : Coefficient de corrélation (R^2)entre le carbone organique dissous, le pH et la température

	pH	T
Carbone organique dissous (COD)	0.654	0.836
P-value	0.021	0.001

IV.3 Les butylétains dans les boues au cours du traitement

Les butylétains sont systématiquement mesurés dans tous les échantillons de boues prélevées. La présence des butylétains dans les boues dépend principalement de la dynamique de sédimentation des MES chargées en butylétains au fond de chaque bassin, en fonction de la granulométrie et des temps de séjour. Ainsi les concentrations importantes en butylétains dans les boues des deux STEP reflètent la pollution antérieure à nos campagnes de prélévement et qui demeurent persistantes à la biodégradation anaérobie au fond de chaque bassin (Papadopoulos et al., 2003; Scrimshaw et al. et al., 2013).

La figure suivante présente les concentrations moyennes en butylétains mesurées dans les bassins des deux STEP.

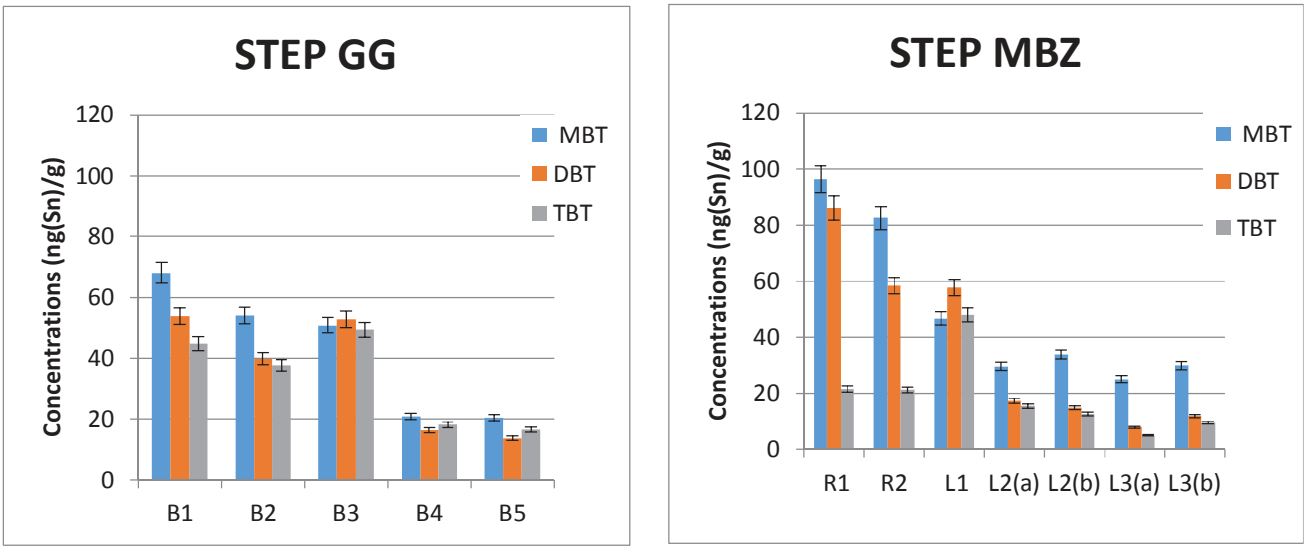


Figure 25: Concentrations moyennes en butylétains dans les boues de fond de chaque bassin (a-

On note que les boues de la STEP de MBZ accumulent des concentrations plus importantes en butylétains que celles de la STEP de GG. Les concentrations les plus importantes en TBT sont mesurées dans les premiers bassins de finition B3 et L1.Les concentrations moyennes de chaque espèce ne dépassent pas 100ng(Sn)/g^{-1} de matiéres sèches. Dans les deux STEP, la somme des

composés accumulés dans les boues est plus importante dans les trois premiers bassins, ce qui peut être expliqué par plusieurs hypothèses :

- les MES les plus chargées en butylétains sont principalement décantées dans les trois premiers bassins. La dégradation des composés est ralentie après décantation au fond par l'inhibition de l'activité biologique.
- la dégradation des butylétains est plus rapide dans les deux derniers bassins de chaque STEP.

De plus, l'âge des boues contrôle leur aptitude à stocker les butylétains. En effet la complexation des butylétains par les polyméres extracellulaires, dont la quantité augmente en fonction de l'âge des boues, favorise la diminution de l'action inhibitrice de l'activité biologique qui caractérisent ces molécules et surtout le plus toxique d'entre eux le TBT (Stasinakis et al., 2010).

IV.4 Comparaison avec la bibliographie

Le tableau 16, présente les concentrations en butylétains mesurées dans les boues de certaines STEP étudiées en Suisse, au Canada et en France.

Les concentrations mesurées pendant notre étude sont clairement inférieures aux concentrations reportées dans la littérature, ce qui peut être dû à la nature de la charge polluante, très importante reçue par les autres STEP, traitant potentiellement des effluents industriels provenant de grandes agglomérations par rapport aux effluents domestiques traités au niveau de Montbazin et Gigean.

Tableau 16 : Concentrations en Butylétain (µg/kg) dans les boues de certaines STEP par boues activé. (e.b.p : échantillons de boues prélevées)

Région	Nombre et nom de STEP	TBT	DBT	MBT	Référence
Suisse	STEP de Zurich	280-1500	410-1240	100-970	(Fent et al., 1991)
	25 STEP	1100±400	1500±500	500	(Fent et al., 1996)
	40	0,2*103 – 6*103	0,7*103 – 7,5*10	0,3*103-6*103	(Muller 1987)
Canada	STEP de Toronto 2/7	245-277	210-305	29	(Chau et al.,1991)
	STEP de Montréal 1/7	1743-234,5		440	
	STEP de Sarnia				
	5/7 e.b.p 9/36 e.b 4/7 e.b.p	5-176 5-278	10,5-62	 16,4-31	
Suede	10 STEP	74	75	4	(Olofsson et al., 2012)
Royaume Uni	Concentrations moyennes	0,71*10^3	0.06*10^3	0,13*10^3	(Voulvoulis et al.,2004)
France	3 STEP	0,054±5	0,081±8	0,24	(Bancon et al., 2000)
	3 STEP de Paris	5-100	5-200	45047	(Mailler et al., 2014)
	STEP de MBZ	11-1644	1-383	1-155	Cette étude
	STEP de GG	91.2±70.6	11.9±9.2	5.7±3.4	(Sabah et al., 2016)

IV.5 Conclusion

Les eaux brutes de la ville de MBZ étant plus chargées en butylétains que celles de la ville de GG, les concentrations en butylétains au cours de toutes les étapes de traitement et dans toutes les matrices sont plus importantes dans la STEP de MBZ que dans celles de GG. Le comportement de ces composés au cours du traitement n'est pas différent d'une STEP à l'autre, et l'effet du mécanisme de sorption et d'accumulation dans les boues sur le comportement des butylétains est incontestable. La présence des butylétains en sortie des deux STEP, montre qu'elles ne permettent pas la dégradation totale des butylétains en étain minéral.

Conclusion

L'omniprésence des butylétains dans les effluents domestiques des communes rurales de GG et MBZ avec des concentrations considérables, montre que ces composés sont toujours utilisés en tant qu'additifs dans la formulation des matériaux plastiques.

La Figure 25 schématise le comportement des butylétains dans chaque bassin au cours du traitement des eaux résiduaires par lagunage.

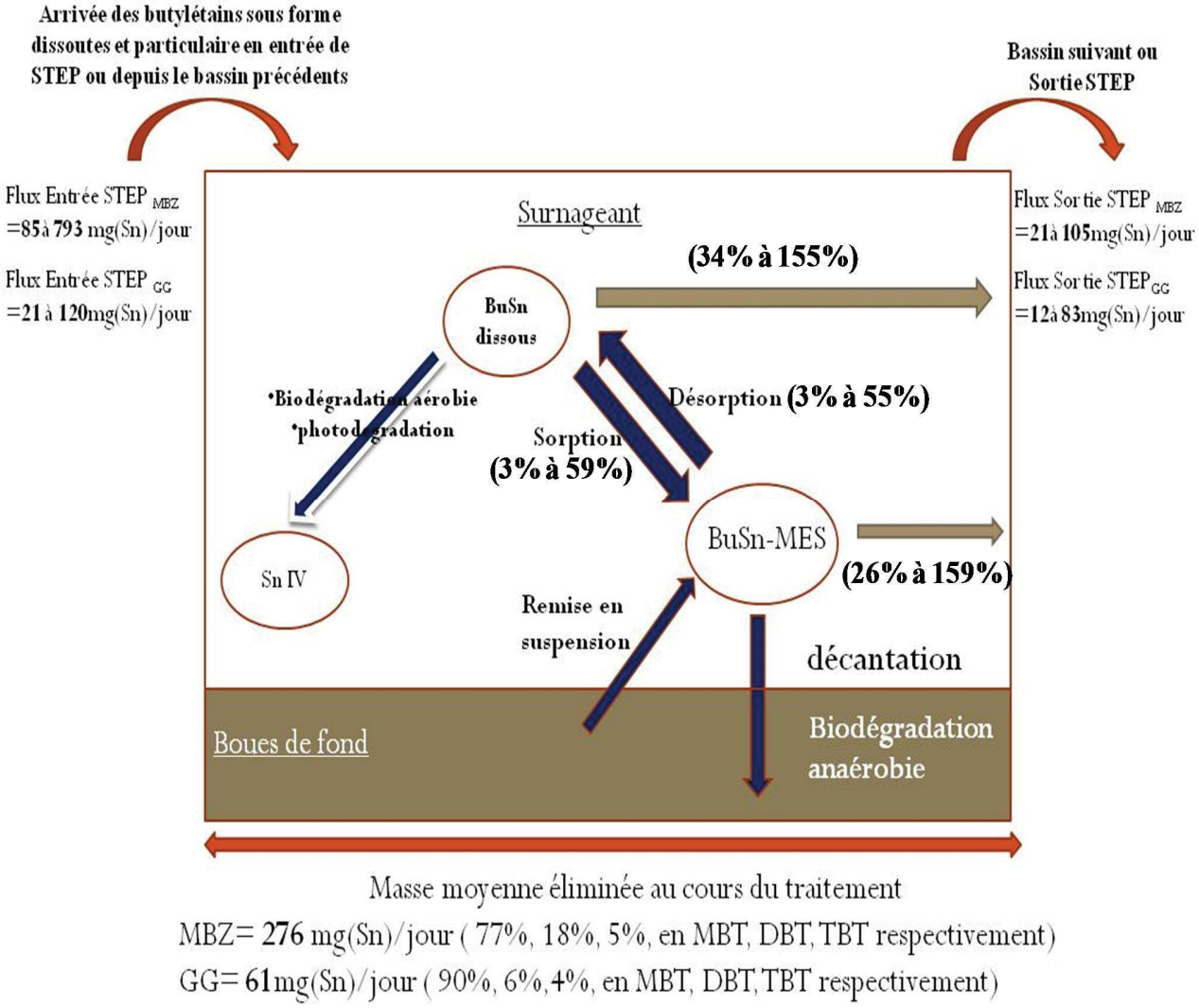


Figure 25: Comportement des butylétains au cours du traitement par lagunage

L'évolution des concentrations en butylétains au cours du traitement montre que, ces composés sont dégradés par voie biologique aérobie ou photolytique, dans la partie supérieure de chaque

bassin. De part leur propriété hydrophobe, une grande partie des butylétains arrivent aux deux STEP sous forme particulaire. La lente biodégradation anaérobie qui caractérise ces composés au fond de chaque bassin, favorise leur accumulation dans les boues, qui constituent un réservoir capable de remobiliser ces composés à long terme. Ces processus qui déterminent le devenir de ces composés au cours du traitement ne semblent pas totalement les éliminer, puisque les quantités rejetées dans le milieu récepteur peuvent atteindre 105mg(Sn)/j et 83 mg(Sn)/j à la sortie des STEP de MBZ et GG respectivement. De plus, la nature ponctuelle des prélèvements effectués rend l'approche de l'efficacité du traitement, à travers des calculs d'abattement, inenvisageable à cause des importants temps de séjour qui caractérisent les lagunages.

Partie 2-Etude expérimentale :

Section B : Comportement des butylétains au cours du traitement

Introduction

L'étude des butylétains au cours du traitement dans les STEP de MBZ et GG, décrite dans la première partie, a permis de mettre en évidence les processus schématisés dans la Figure 26 qui contrôlent le comportement des butylétains au cours du traitement par lagunage.

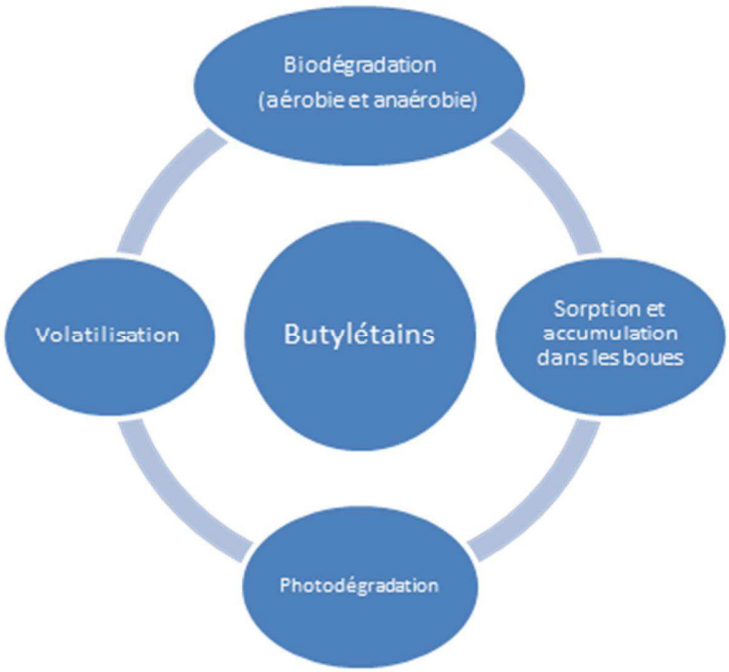


Figure 26 : Voies d'élimination des butylétains dans chaque bassin au cours du traitement par lagunage

La faible pression de vapeur saturante qui caractérise les butylétains (MBT : 0.077mmHg à 25°C, DBT : 2mmHg à 100°C, TBT : 2. 25mmHg à 20°C) rend leur transfert depuis la phase dissoute vers l'atmosphère négligeable (Fent, 1996; WHO, 1999, 2006). D'un autre côté, la biodégradation joue un rôle non négligeable dans l'élimination de ces composés, mais on peut dire qu'avec la photodégradation, elle se limite à la fraction dissoute des butylétains dans la partie aérobie de chaque bassin. En effet, les butylétains sont persistants à la biodégradation anaérobie dans la partie profonde de chaque bassin comme le montrent les concentrations importantes en butylétains mesurées dans les boues des deux STEP. Ceci résulte de l'apport continu en butylétains en entrée de chaque STEP et du phénomène de sorption/désorption qui favorise à la fois la disponibilité des butylétains pour la biodégradation aérobie et la persistance qu'ils présentent lorsque leur rétention est irréversible.

Dans cette deuxième partie de thèse, on s'est intéressé à l'étude du processus de sorption/désorption par une approche expérimentale basée sur le coefficient de partage à partir de plusieurs mises en suspension des boues, ainsi que l'utilisation d'échantillonneurs passifs afin d'obtenir des informations sur la dynamique des concentrations en butylétains en entrée de chaque STEP.

Chapitre I : Sorption / désorption des butylétains au cours du traitement par lagunage

Les phénomènes d'interaction avec les constituants des matrices poreuses font partie des processus qui déterminent le comportement des micropolluants introduits dans les lagunes de stabilisation, puisqu'ils vont contrôler leur rétention par la phase solide, et aussi leur aptitude à être remobilisés plus au moins rapidement dans la phase liquide, ce qui pourrait modifier les capacités épuratoires de chaque lagune. Par conséquent, la compréhension de la nature de ces interactions reste primordiale si on veut les représenter ou les prédire de façon fiable, ce qui reste une tâche assez délicate, à cause de la variabilité spatio-temporelle des MES et des butylétains dans chaque bassin, sans oublier les propriétés physicochimiques qui contrôlent la réactivité de la phase solide, comme le pH, la température, la teneur en matières organiques, le temps de séjour et son influence sur les vitesses de transfert.

La sorption des micropolluants est considérée comme une rétention de ces micropolluants par les matières en suspension (dite aussi fraction particulaire). Or, le phénomène est complexe et la sorption peut avoir lieu à différents niveaux : (i) sur la fraction particulaire décantable (macroflocs, de taille supérieure à 100 µm), (ii) sur la fraction supracolloïdale ou particulaire difficilement décantable (cellules bactériennes isolées, agrégat de colloïdes, taille comprise entre 1 et 100 µm) et (iii) sur la fraction colloïdale et soluble (essentiellement sur les produits microbiens). Au sein du macrofloc (constitué de plusieurs micro-flocs ou colonies bactériennes), le micropolluant pourra diffuser et interagir avec les polymères exocellulaires (PEC) qui s'y trouvent (PEC liés) ou avec la surface d'un microfloc. Enfin, il peut diffuser au sein d'un microfloc pour venir s'adsorber à la surface d'une cellule bactérienne.

Le micropolluant X (le TBT en ce qui nous concerne) peut, du fait de sa dissociation en phase aqueuse et donc de sa présence sous forme cationique, interagir de différentes façons avec les produits microbiens solubles présents à l'extérieur du floc bactérien (PEC libres) dans la matrice liquide entourant le floc. Il peut se sorber par le jeu d'interactions électrostatiques mais également par des interactions apolaires, de par sa très faible polarité.

Ce chapitre est composé de deux parties, la première est consacrée à l'étude de sorption effectuée sur des échantillons de boues prélevés depuis le premier bassin (B1) du lagunage de Gigean, cette étude qui a permis de déterminer le coefficient de distribution évoqué dans le chapitre C1, sera présentée de façon plus détaillée dans la première partie. Concernant la deuxième partie nous avons soumis les boues et les butylétains à des conditions opératoires qui permettent d'étudier les mécanismes de sorption/ désorption, et dé-alkylation des butylétains pendant le traitement, cette partie sera présentée sous forme d'article scientifique précédé par un résumé général.

I.1 Isothermes expérimentales de sorption du TBT sur les boues de la STEP de Gigean

I.1.1 Modèles d'isothermes

Lorsque la rétention d'un soluté par des particules solides en suspension est étudiée, la quantité du soluté C (mol.L^{-1} ou kg.L^{-1}) qui reste en solution, peut être comparée à la quantité Q (mol/kg ou kg/kg) retenue par la phase solide, pour que la relation entre le soluté dans ces deux compartiments Q=f(C) soit appelée « isothermes de sorption », il faut que certaines conditions soient vérifiées :

- L'équilibre entre les réactions de sorption désorption doit être atteint.
- Les paramètres physicochimiques doivent être stables.

Le mot isotherme a été choisi à cause de l'influence de la température sur les réactions de sorption, ainsi la température doit être connue et maintenue constante. Plusieurs modèles mathématiques permettent de décrire ces isothermes de sorption.

I.1.1.a Modèle linéaire

Lorsque le rapport entre les concentrations restantes en solution et celles retenues sur la phase solide est le même quelle que soit la concentration en contaminant, la relation Q=f(C) est sous forme linéaire, et l'équilibre global est présenté par le coefficient de distribution (Kd) qui est le rapport entre les concentrations dans les deux compartiments liquide et solide, selon l'équation suivante :

$$\mathrm{I}_{\mathrm{I}} = \frac{q_{\mathrm{I}}}{C_{\mathrm{I}}}$$

Avec : Kd : coefficient de distribution, q_e : concentrations en butylétains dans la matrice particulaire (ng(Sn).g^{-1}), C_e : concentrations en butylétains dans la matrice dissoute (ng(Sn).L^{-1}).

Si l'affinité de sorption d'une phase solide pour un contaminant varie en fonction de la concentration en contaminant dans la phase dissoute, l'isotherme est décrite dans ce cas par les isothermes de Langmuir ou de Freundlich.

I.1.1.b Modèle de Langmuir

Le modèle de Langmuir est basé sur l'hypothèse que les butylétains forment une monocouche sur la surface des particules en suspension, avec l'absence d'interaction entre les molécules adjacentes c.à.d. que la sorption des butylétains sur un site particulier, ne dépend pas du fait que le site de sorption voisin soit occupé ou non. Le modèle de Langmuir est présenté par l'équation suivante :

$$\frac{\mathrm{I}_{\mathrm{I}}}{\mathrm{I}_{\mathrm{I}}} = \frac{\mathrm{I}_{\mathrm{I}}}{\mathrm{I}_{\mathrm{I}}} + \frac{1}{\mathrm{I}_{\mathrm{I}}\,\mathrm{I}_{\mathrm{I}}}$$

avec : q_e : concentrations en butylétains dans la matrice particulaire (ng(Sn).g^{-1}),

C_e : concentrations en butylétains dans la matrice dissoute (ng(Sn).L^{-1})

Q_m : quantité maximale de butylétains sorbée par gramme de MES pour la formation d'une monocouche complète sur la surface de sorption ng/g, K_L est la constante de Langmuir (L/mg) si le tracé de C_e/q_e en fonction de C_e est linéaire on peut dire que la sorption des butylétains sur les MES se fait selon le modèle de Langmuir.

I.1.1.c Modèle de Freundlich

Le modèle de Freundlich est applicable dans le cas d'une sorption hétérogène et implique la formation de plusieurs couches, ce modèle est présenté par l'équation suivante :

$$1_1 = 1_1 1_1^{1_1 1_1}$$

Avec : q_e : concentrations en butylétains dans la matrice particulaire (ng(Sn).g^{-1}),

C_e : concentrations en butylétains dans la matrice dissoute (ng(Sn).L^{-1})

K_f et n sont les constantes de Freundlich. K_f est une mesure de la quantité sorbée et n est le degré de non linéarité. Si le tracé de log (q_e) en fonction de log (C_e) est linéaire on peut dire que la sorption des butylétains sur les MES se fait selon le modèle de Freundlich.

I.1.2 Protocoles expérimentaux

Pour nos essais, nous avons travaillé sur banc d'un jar-test avec des concentrations croissantes de 288, 481, 769 et 961 ng(Sn).L^{-1} en doublant chacun des essais. Tout le dispositif a été mis à l'abri de la lumière puisque le TBT est une molécule photosensible.

Aux temps t1=2h, t2 = 4h, t3 = 24h, 20ml d'échantillon sont prélevés au sein des six béchers et filtrés sur un filtre de fibre de verre de 1,2µm de diamètre. Les filtrats obtenus sont conservés, avant analyse, au réfrigérateur à 4°C après ajout de 2ml d'acide nitrique (1/1000). Le gâteau de filtration et son support filtrant sont conservés, avant analyse, au congélateur (-18°C) dans des PetriSlides. La détermination des concentrations en TBT dans les deux phases est effectuée par ICPMS sur les différents prélèvements.

La mesure de la concentration des matières en suspension (MES) se fait selon la méthode normalisée. Elle consiste à filtrer, sous vide ou sous pression, un certain volume V de suspension (généralement 20ml) sur des filtres en fibre de verre préalablement pesés (filtres GF/C Whatmann, ou Legallais, de 47mm de diamètre pour un seuil de coupure de l'ordre de 1,2µm).
Le filtre obtenu est séché à l'étuve à 105°C pendant 2 heures minimum, refroidi au dessiccateur (atmosphère sèche) puis pesé. Le taux de MES est ainsi donné par la différence des deux pesées, ramenée au volume filtré. Le passage au four (550°C) de ce dernier échantillon permet de déterminer la quantité de matières volatiles sèches (MVS).

I.1.3 Résultats

I.1.3.a Caractérisation des boues

Deux prélèvements de boues ont été effectués à deux périodes différentes dans le bassin (B1) de la STEP de Gigean, nous appellerons boue (A) l'échantillon prélevé le 28/11/2012 et boue (B) celui prélevé le 10/12/2012. Le tableau 15 présente les caractéristiques physico-chimiques de ces boues.

Tableau 18 : Caractéristiques physicochimiques des boues

	Boue (A)	**Boue (B)**
MES ($g.L^{-1}$)	66,4	34,6
MVS ($g.L^{-1}$)	29,4	11,4
Ratio (MVS/MES)	41,8%	30,5%
Résidu sec (g/g)	70,5	38,1

La boue est une suspension fortement organique qu'il est classique de caractériser par sa concentration en matières volatiles en suspension (MVS). Le rapport MVS/MES s'apparente à l'organicité de la boue. Les boues de lagunage sont particulièrement chargées en MES et d'une organicité nettement moindre que celle des boues activées (80%). Pour deux prélèvements effectués au même endroit, suivant le même mode opératoire, mais à deux périodes différentes, les caractéristiques de la boue changent très nettement. Pour pouvoir rendre les tests de sorption réalisables, les boues ont été diluées pour présenter une concentration moyenne en MES de $2,2 g.L^{-1}$ pour les boues A et de $4,7 g.L^{-1}$ pour les boues B.

I.1.3.b Cinétique de sorption

L'évolution en fonction du temps du pourcentage de sorption, déduit à partir du rapport entre les concentrations restantes dans la phase liquide et la concentration initiale, permet de déterminer les cinétiques de sorption pour les différentes concentrations de TBT ajoutées, qui sont présentées dans les Figure 27 et Figure 28.

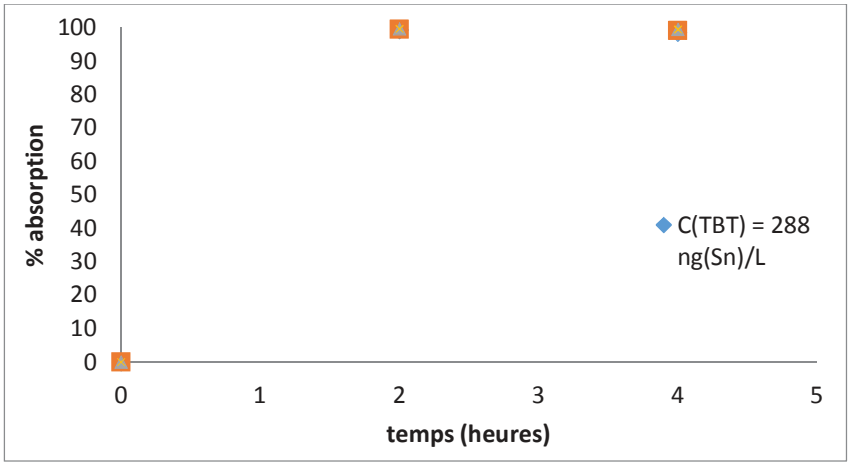


Figure 27 : Cinétique de sorption (boue A)

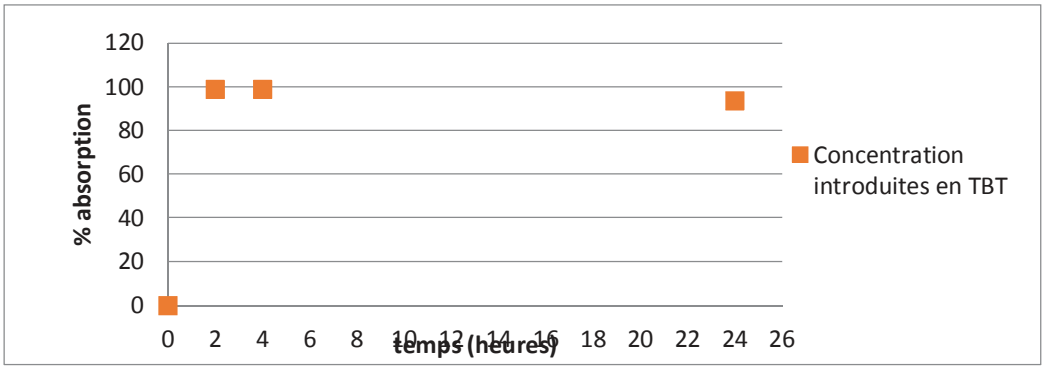


Figure 28 : Cinétique de sorption (Boue B)

Les deux figures précédentes montrent la rapidité de la sorption du TBT. Quelles que soient les concentrations de dopage en TBT, le pourcentage de sorption avoisine les 100% dès la première mesure réalisée après 2h de contact, Ce qui permet de considérer que l'équilibre est déjà atteint au bout de 2h.

Pour la boue (B), on remarque que le pourcentage de sorption du TBT diminue au bout de 24h, ceci montre la capacité de désorption du TBT depuis les boues dopées en fonction du temps de contact. Ainsi, la comparaison entre la capacité de désorption des boues dopées et les boues récemment prélevées permettrait d'avoir une idée concernant le comportement des butylétains fraîchement adsorbés et ceux anciennement liés à la boue.

I.1.3.c Désorption du TBT depuis les boues de lagunage

Des essais préliminaires de désorption ont été effectués en parallèle avec les tests de sorption sur les mêmes boues (A et B). Pour les boues non dopées, nous avons suivi les concentrations en MBT, DBT et TBT aux temps 2, 4 et 24h. En ce qui concerne les boues dopées, nous avons laissé décanter les échantillons dopés avec le TBT à 961 ng(Sn).L^{-1} au cours des tests de sorption. Après avoir laissé décanter la phase solide et remplacé le surnageant par de l'eau du robinet, nous avons suivi

de la même façon, la désorption aux temps 2, 4 et 24h. Les résultats de cette étude sont présentés dans la Figure 29 :

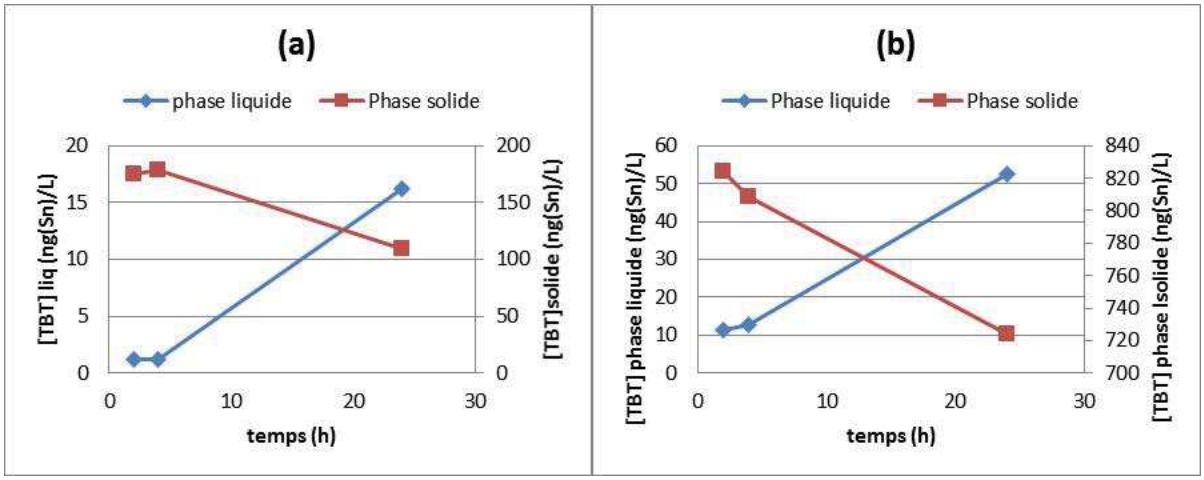


Figure 29 : Cinétiques de désorption (boue A) : non dopée (a) –dopée (b)

Pour les boues non dopées, une perte en TBT de 70 ng(Sn).L^{-1} depuis la phase solide est obtenue après 24h de contact (90 rpm, T= 22°C), soit 40% de la concentration initialement mesurée dans la boue non dopée. Dans la phase liquide, les concentrations en TBT n'ont augmenté que de 15 ng(Sn).L^{-1} ce qui témoigne de la transformation du TBT désorbé en DBT et MBT. Une phase stationnaire entre les mesures effectuées après 2h et 4h est observée avant la variation significative au bout de 24h.

Pour les boues dopées, la diminution de la concentration initiale en TBT est plus importante (110 ng(Sn).L^{-1}) avec une augmentation de la concentration en phase liquide de 10 à 50 ng(Sn).L^{-1}. Il faut cependant noter que cette désorption ne présente que 13% de la concentration initiale. Ce pourcentage est faible comparé aux boues non dopées. Ainsi les boues dopées semblent retenir le TBT plus fortement. La désorption depuis les boues dopées est plus rapide comparée aux boues non dopées, puisqu'on n'observe pas de phase stationnaire, mais une variation de la concentration dès la mise en contact de la boue avec l'eau du robinet.

La désorption des butylétains et surtout du TBT, sera abordée de façon plus détaillée dans la partie consacrée à l'étude de sorption-désorption-déalkylation.

I.1.3.d Isotherme expérimentale de sorption

La répartition du TBT entre les phases liquides et solides à l'équilibre aux quatre concentrations initialement introduites pendant les essais de sorption effectués sur la boue (A) diluée à 2,2g.L^{-1}, permet de tracer l'isotherme de sorption présentée dans la Figure 30.

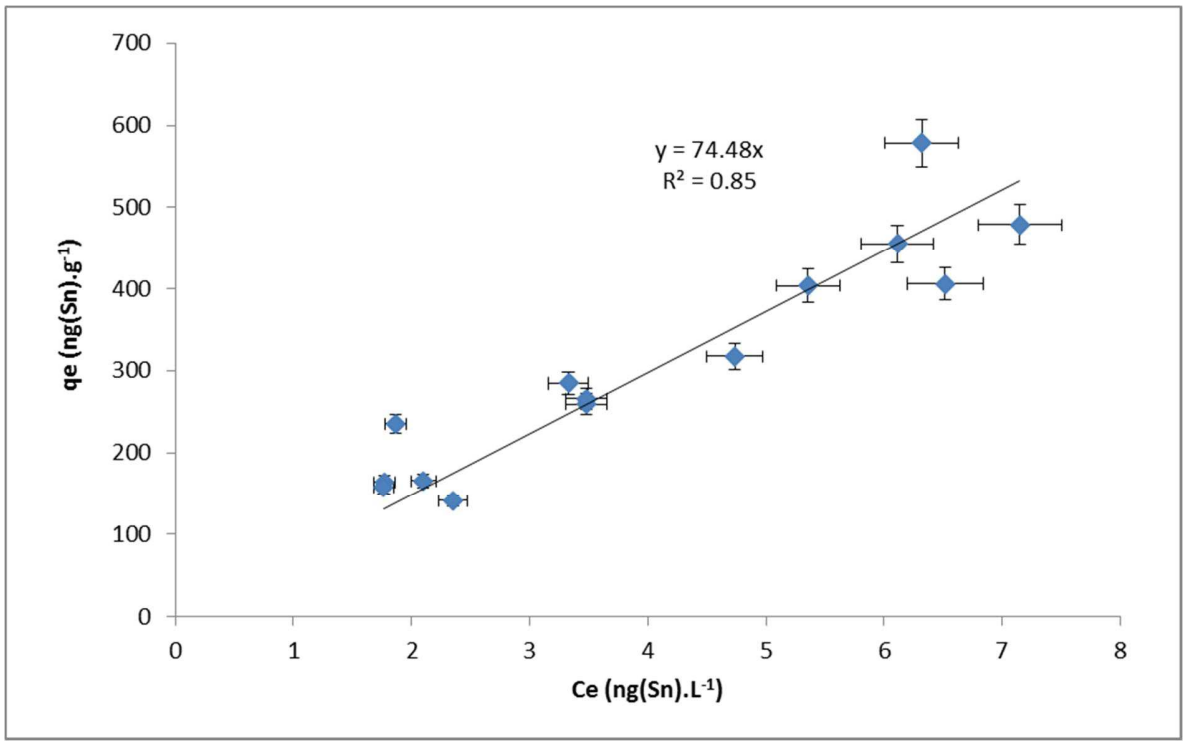


Figure 30 : Isotherme de sorption du TBT sur la boue (a)

Etant donné les faibles concentrations restantes dans la phase liquide et la gamme des concentrations choisies (<1µg.L^{-1}), on ne peut visualiser à partir de l'isotherme que le tout début du processus de sorption. Il semble ainsi logique d'interpréter nos points d'équilibre à travers une isotherme de type linéaire et de dégager un coefficient de partage Kd, au lieu de chercher à caler les valeurs expérimentales avec les modèles de Langmuir ou de Freundlich.

Le coefficient de partage obtenu est de 75000 L/Kg. Dans la littérature, une importante variabilité des valeurs de Kd est observée. Ceci est principalement dû à la composition et à la nature physicochimique des sorbants étudiés et aux conditions expérimentales choisies (température, pH et salinité). De plus, la présence de matière organique influence positivement la sorption du TBT. Kram et al. (1989) ont obtenu un Kd compris entre 17000 et 292000 L/Kg pour des sédiments ayant un pourcentage en matière organique compris entre 18 et 29%. Poershman et al. (1997) ont obtenu une valeur de 17783 L/Kg pour des sédiments composés de 28% de matière organique.

I.2 Mécanismes de sorption / désorption et désalkylation du tributylétain

Ce paragraphe présente la synthèse de la publication soumise à ESPR. Le texte intégral de la publication soumise est fourni en annexe

.

La précédente étude de sorption du TBT par les boues a permis de quantifier l'affinité de ce composé pour les matières en suspension. L'objectif principal de cette partie est d'étudier l'évolution des processus de sorption-désorption-transformation des butylétains dans le temps. Ces processus sont responsables de la distribution et du transfert des butylétains dans chaque phase au cours du traitement par lagunage. Plusieurs conditions susceptibles de se produire dans les stations sont étudiées avec notamment l'impact d'une dilution tel que cela peut se produire lors d'épisodes pluvieux importants ou l'apport brutal d'une pollution en TBT avec l'arrivée d'effluents contaminés. Trois approches expérimentales basées sur la mise en contact de boue diluée avec les butylétains dans des conditions opératoires différentes ont été adoptées, permettant ainsi de décrire le comportement des butylétains dans chaque cas.

I.2.1 Protocoles expérimentaux

Chacune des trois méthodologies expérimentales suivantes, est basée sur l'utilisation d'un système jar-test (agitation 90rpm) à une température contrôlée de 20°C et un pH maintenu à 7,2. Les boues utilisées ont été prélevées dans le premier bassin anaérobie de Gigean (G1 et G2) en novembre – décembre 2012 et de Montbazin (M1 et M4) juin-juillet 2013.

I.2.1.a Test 1

Les boues sont diluées avec de l'eau du robinet ou une solution de $NaNO_3$. Immédiatement après la dilution des boues, les concentrations initiales en butylétains sont quantifiées, avant de suivre leur évolution dans les phases liquide et solide après 24h pour les boues G1 et G2, et pendant 14 jours pour les boues M3 et M4.

Le test 1 vise à étudier le comportement à court et à long terme des espèces butylées après dilution dans l'eau du robinet ou $NaNO_3$ solution simulant un apport important d'eau de pluie par exemple ou un changement brutal de force ionique.

I.2.1.b Test 2 :

Après dilution des boues G1 et G2 dans de l'eau du robinet, la suspension est dopée avec des concentrations croissantes en TBT. L'évolution des concentrations dans les phases liquide et solide est suivie après 2 et 4 heures.

Le test 2 vise à observer le comportement des boues en cas d'apport soudain de TBT, simulant donc une pollution accidentelle.

I.2.1.c Test 3 :

Après dilution, la suspension est dopée avec une concentration connue en TBT et maintenue sous agitation pendant 24h. Elle est ensuite décantée en cône Imhoff pendant 2 heures. Le surnageant est remplacé par de l'eau du robinet (G1, G2, M3) ou par une solution de $NaNO_3$ (M4). L'évolution des concentrations des butylétains dans les phases liquide et solide a été suivie pendant 24 h pour les boues G1, G2, et pendant 14 jours pour les boues M3 et M4.

Le test 3 vise à mieux comprendre le comportement à long terme après un dopage par du TBT.

de l'OTC. Ces essais ont consisté à étudier le devenir du TBT fraîchement adsorbé sur les boues (24 heures) après une mise en contact avec une phase liquide exempte de butylétains.

I.2.2 Hypothèses

Au vu des résultats obtenus et des données de la littérature, les hypothèses suivantes ont été formulées pour permettre le traitement des données. La transformation des espèces n'a été prise en considération que dans la phase liquide, avec une cinétique de dégradation et de production constantes, ainsi toute augmentation des concentrations en butylétains dans la phase liquide est liée à une perte dans la phase solide et vice-versa. L'évaporation et la sorption des butylétains sur les parois des béchers et la transformation du MBT en étain minéral sont négligeables. Ainsi la sorption (O) et la désorption (I) représentent les changements de phases (liquide-solide ou solide-liquide) alors que la production (G) et la perte (Removal : R) représentent la dégradation (i.e. débutylation) au sein de la phase liquide.

I.2.3 Résultats

Les expériences effectuées ont permis d'arriver à plusieurs résultats qui sont détaillés dans l'article, parmi lesquels on peut citer :

- L'affinité importante entre les butylétains et la boue quelle que soit son origine (GG ou MBZ). 98% des butylétains se retrouvent dans la phase solide, ce qui est cohérent avec la littérature où l'hydrophobicité des butylétains est souvent évoquée.
- La distribution des espèces MBT, DBT, TBT, dans la phase solide est variable d'un test à l'autre selon les conditions opératoires.
- Le suivi de l'évolution des concentrations en butylétains au cours du temps a permis l'identification des processus de sorption-désorption - désalkylation du TBT et la réadsorption conduit à l'augmentation des concentrations en MBT et DBT dans la phase solide.
- Les expériences de remise en suspension ont montré la désorption rapide du TBT, qui se dégrade dans la phase liquide en DBT. Une partie se transforme en MBT dont la sorption sur les boues a été systématiquement mesurée. La sorption du DBT sur la phase solide est affectée par l'augmentation de la force ionique, puisque la sorption du TBT n'est pas observée lors des expériences effectuées avec la solution de $NaNO_3$.

Les butylétains qui traversent chaque bassin (BuT^+, pH basique en entrée et dans tous les bassins des deux STEP) sont retenus par le matériel organique ou inorganique qui compose la phase solide soit par complexation avec les ligands chargés négativement ou à travers des interactions hydrophobes (Arnold et al., 1998; Calvet et al., 2005; Gianguzza et al., 2012). Il n'est pas possible dans notre étude d'établir une corrélation satisfaisante entre les concentrations en carbone organique dissous et les concentrations dissoutes en MBT, DBT, et TBT ($ng(Sn).L^{-1}$). Néanmoins l'existence de cette relation a été démontrée par l'étude d'Arnold et al. (1998) qui ont travaillé sur l'association entre le TBT et l'acide humique dissous (AHD) en fonction du pH et du Na^+. Leurs résultats ont mis en évidence la linéarité de la sorption du TBT sur l'AHD et l'importante corrélation entre ce phénomène et le pH (entre 3 et 9). La complexation du TBT par les groupements carboxylates et phénolates des AHD chargés négativement et les interactions

hydrophobes semblent expliquer ce phénomène. Ils ont aussi remarqué que la compétition entre le TBT et le Na^+ pour les sites de sorption est observée à des forces ioniques élevées.

L'étude effectuée dans cette partie est présentée de façon plus détaillée dans l'article en Annexe 4.

I.3 Conclusion

Au cours de cette étude, nous avons porté une attention particulière au TBT car c'est la molécule la plus toxique, et que ce composé peut être à l'origine de la présence des MBT, et DBT. Désormais, la réversibilité de la sorption du TBT depuis les boues de lagunage ne fait aucun doute. Sachant que les boues de lagunage sont souvent épandues sur les sols agricoles, les données relatives à la sorption/désorption présentées, sont importantes pour l'estimation du transport et de la biodisponibilité des butylétains.

Chapitre II Applicabilité de l'échantillonnage passif pour le suivi des butylétains dans l'environnement

II.1 Introduction

Conçus au début pour la surveillance de la qualité de l'air, les échantillonneurs passifs sont utilisés depuis plus de 25 ans pour le suivi des polluants dans les milieux aquatiques. Ils ont été développés afin de contourner les problèmes liés au prélèvement ponctuel, surtout son manque de représentativité de la variation temporel des polluants dans l'eau. La Figure 31 schématise la tendance des concentrations en polluants à la hausse ou à la baisse, lors de prélèvements ponctuels, dans un milieu où la concentration réelle fluctue fortement, alors que l'échantillonnage passif permet d'obtenir une valeur moyenne des concentrations dissoutes en molécules ciblées au cours du temps.

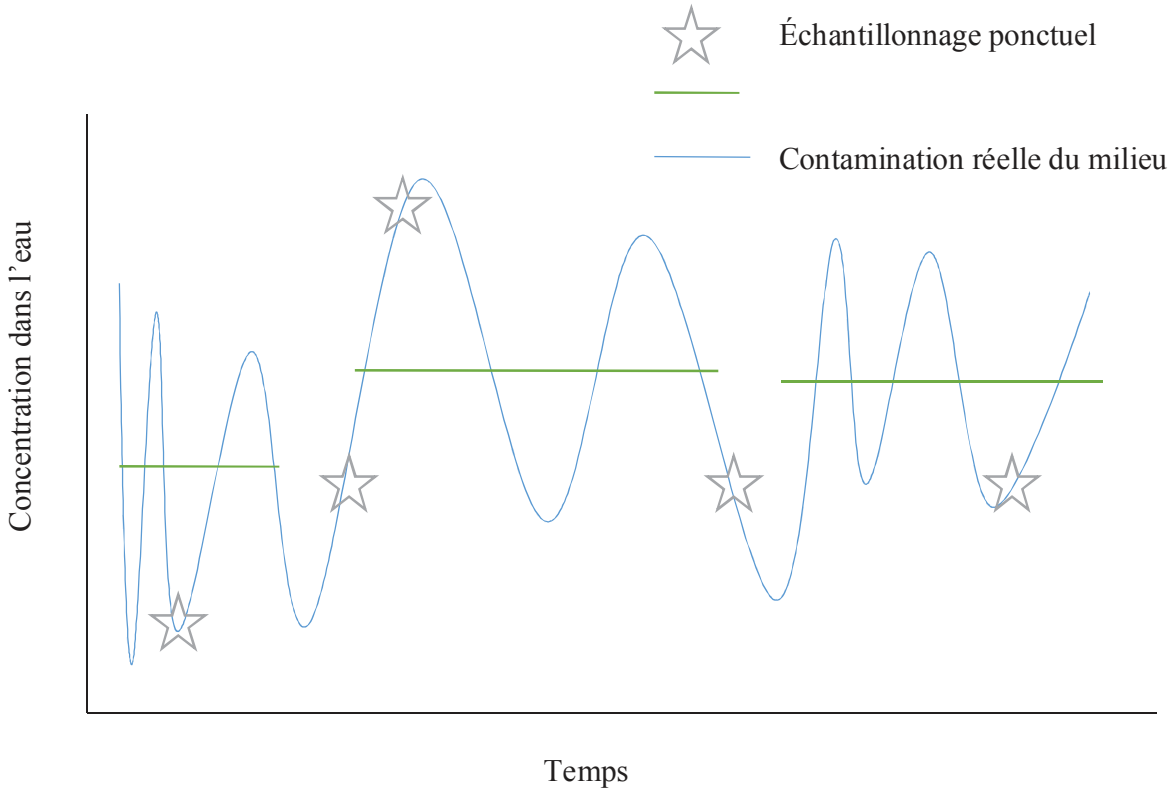


Figure 31 : Comparaison entre l'échantillonnage passif et l'échantillonnage ponctuel.

Cette méthode de prélèvement est surtout utilisée pour :

- Déterminer l'absence ou la présence des contaminants dans le milieu étudié (Cristale et al., 2013; Petty et al., 2004).

- Etudier la variation temporelle des niveaux de concentration des substances ciblées, et l'évaluation de la distribution des contaminants entre les compartiments environnementaux (Weiss et al., 2005; Cristale et al., 2013; Gunold et al., 2008; Aguilar-Martínez et al., 2008).
- Comparer les niveaux de concentration en polluants entre les échantillonneurs passifs et le biote, pour estimer la fraction biodisponible (Pesce et al., 2011).
- Déterminer la toxicité de la fraction biodisponible extraite des échantillonneurs passifs (Pesce et al., 2011).

II.1.1 Echantillonneurs passifs pour le prélèvement de polluants organiques

Les échantillonneurs passifs sont généralement formés d'une phase réceptrice qui peut être un solvant, un réactif chimique, ou un matériau adsorbant, sur laquelle s'accumulent progressivement les molécules ciblées du milieu échantillonné, jusqu'à l'obtention d'un équilibre chimique, ou jusqu'au retrait du dispositif. Ce processus d'accumulation progressive se fait en fonction de différents paramètres tels que la température, la conductivité, la pression, la turbidité, ainsi que le gradient des concentrations dans le milieu échantillonné, et entre le milieu échantillonné et la phase réceptrice à l'intérieur de l'échantillonneur passif (Gunold et al., 2008; US EPA , 2012).

Parmi les dispositifs existants pour le prélèvement passif de plusieurs familles de polluants organiques, on peut citer :

II.1.1.a SPMD: « semi-permeable membrane devices »

Ce dispositif se présente sous forme d'un tube aplati en polyéthylène à basse densité (LDPE), contenant un lipide à fort poids moléculaire, généralement de la trioléine synthétique pure, Le dispositif est inséré dans une cage spéciale avant son installation dans le milieu aquatique (Figure 32). Le LDPE est un matériau non poreux, formé seulement de cavités transitoires de 1nm, qui bloquent le passage des molécules larges, comme les acides humiques ou les colloïdes. Seuls les composés dissous peuvent traverser la membrane de LDPE ; ils se trouvent alors piégés dans la trioléine, qui est une phase réceptrice ayant une grande affinité pour les composés organiques apolaires (log Kow>3). Ce dispositif est utilisé pour le prélèvement passif dans plusieurs compartiments environnementaux comme l'air, les sédiments, les eaux de surface ou souterraines, et mêmes les eaux usées (Ibrahim, 2013; Liu et al., 2006; Lu et al., 2003).



Figure 32 : Echantillonneur passif « SPMD » avant installation dans le milieu aquatique

II.1.1.b POCIS : « polar organic chemical integrative sampler »

Dispositif fabriqué aux Etats-Unis par le laboratoire EST (Environmental Sampling Technology), le POCIS est composé d'une phase réceptrice solide entre deux membranes diffusantes en polyethersulphone (100nm) placées entre deux anneaux (Figure 33) (Dalton et al., 2014; Pesce et al., 2011). Il est spécialement conçu pour le suivi des polluants hydrophiles, comme les pesticides, les produits pharmaceutiques, les hormones et les antibotiques etc….Ces composés pénètrent le milieu aquatique à grande échelle et présentent une toxicité chronique. Le POCIS prélève depuis la phase dissoute et permet ainsi d'estimer la fraction biodisponible des contaminants, et de déterminer la concentration moyenne durant la période de dépôt qui peut être de plusieurs semaines (Dalton et al., 2014; Pesce et al., 2011).



Figure 33 : Dispositif POCIS d'après EST-LAB

Le type de phase réceptrice utilisé dépendant des molécules ciblées, deux configurations sont donc disponibles :

- Une configuration générique : contient un mélange de trois phases réceptrices solides, et est surtout utilisée pour détecter la présence de la plupart des pesticides, des hormones naturelles et synthétiques, ainsi que des polluants organiques d'origine domestique.
- Une configuration pour les résidus pharmaceutiques, composée d'une seule phase réceptrice (Oasis HLB).

II.1.1.c Dosimètre en céramique

Il se présente sous forme d'un tube en céramique de 5cm de long et 1,5mm d'épaisseur avec des pores de 5nm qui est utilisé en tant que barrière limitant la diffusion des composés ciblés vers la phase réceptrice, composée par un adsorbant sec et solide sous forme de billes (Figure 34). Le dosimètre en céramique est surtout utilisé dans le suivi de la contamination des milieux aquatiques par des composés comme le benzène, le toluène, l'ethyl benzène, le xylène (BTEX) et le naphtalène, ainsi que des polluants émergents comme les retardateurs de flamme. La phase réceptrice utilisée est appelée Dowex Optipore L-493 (Cristale et al., 2013; Nyoni et al., 2010; Ibrahim, 2013).

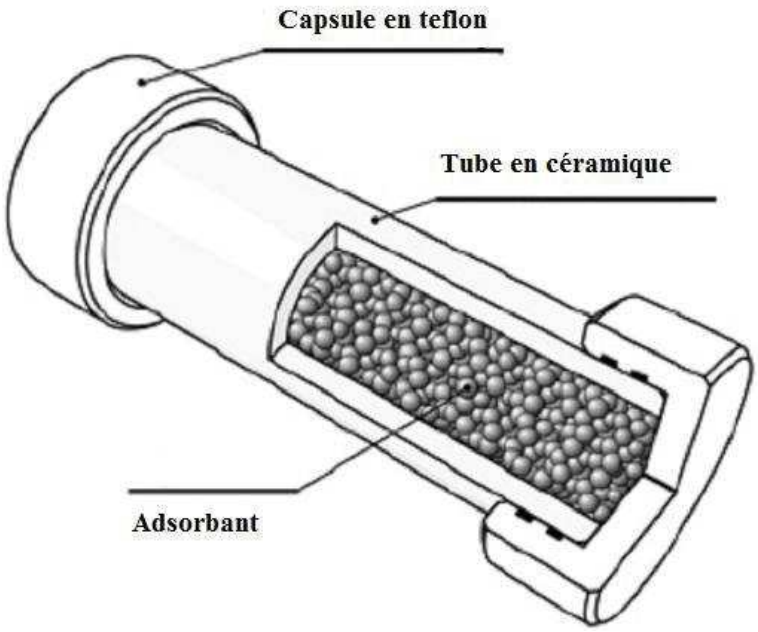


Figure 34 : Schéma d'un dosimétre en céramique (d'après Nyoni et al., 2010)

II.1.1.d PDB « polyethylene diffusion bags » : ou poches de diffusion en polyéthylne

Les PDB sont des dispositifs développés pour l'échantillonnage des composés organiques volatiles (COV). Cet échantillonneur est constitué d'une membrane semi-perméable en LDPE sous forme d'un tube rempli d'environ 50-70ml d'eau déionisée (Figure 35), cette dernière ne contient pas de composés organiques et par conséquent, un gradient de concentration s'établit entre les COV

contenus dans l'eau et l'intérieur de la membrane. Les COV diffusent ainsi à travers le LDPE jusqu'à égalisation des concentrations de part et d'autre de la membrane (Hale et al., 2010).



Figure 35 : Poche de diffusion en polyéthylène

II.1.1.e Chemcatcher (version organique)

Le Chemcatcher est composé d'une membrane et d'une phase réceptrice solide, installées dans une sorte de boîtier inerte en téflon (Figure 36) :

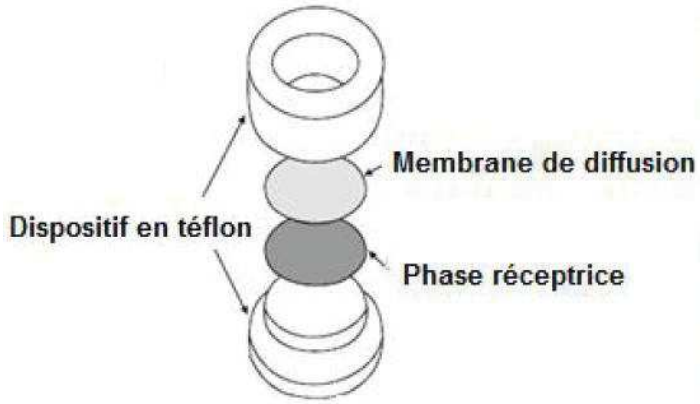


Figure 36 : Schéma des différents composants du chemcatcher (d'après de la Cal et al., 2008)

Il existe plusieurs combinaisons entre différentes membranes et différentes phases réceptrices selon la sélectivité de la phase réceptrice, permettant ainsi d'échantillonner plusieurs classes de composés organiques. Pour les composés organiques apolaires qui ont un log K_{OW} supérieur à 4, le modèle utilisé combine une phase réceptrice de 47mm appelé C18 Empore disk (grande affinité avec les composés non polaires) et une membrane en polyéthersulphone. D'autres modèles sont développés pour des polluants émergents comme les alkylphénols, les anti-inflammatoires et autres composés pharmaceutiques, stéroïdes, et sulphonamides (de la Cal et al., 2008; Vrana et al., 2006) .

II.1.2 Fondement théorique

Le transfert des contaminants entre le milieu étudié et la phase réceptrice des échantillonneurs passifs se fait selon la cinétique présentée dans la Figure 37. Les substances ciblées passent d'abord par une étape d'accumulation linéaire, suivie par une diminution de la cinétique d'accumulation qui se traduit par une étape intermédiaire curvilinéaire, avant que les composés atteignent la phase d'équilibre, où la concentration des composés n'augmente plus dans la phase réceptrice (Ibrahim , 2013).

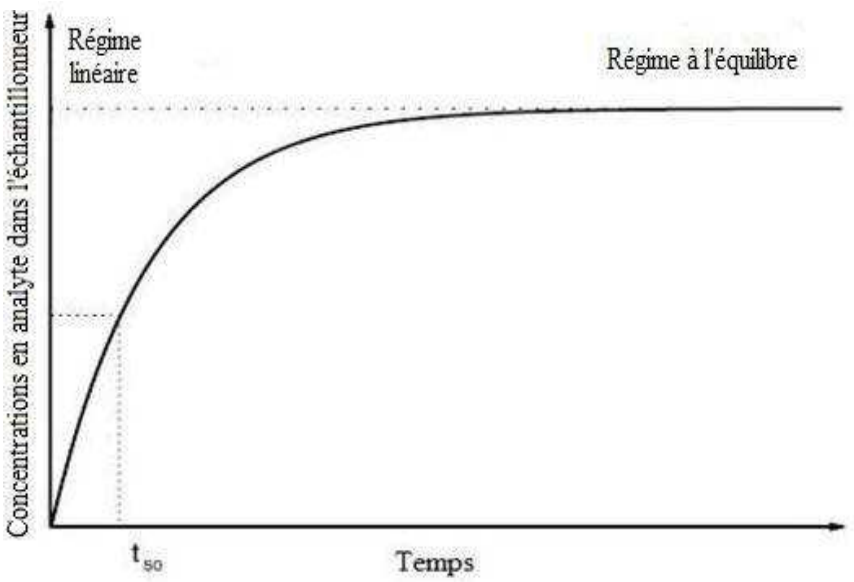


Figure 37 : Accumulation des analytes sur la phase réceptrice au cours du temps

L'accumulation des analytes sur la phase réceptrice au cours du temps est décrite par l'équation de premier ordre suivante :

(1) $$C_S(t) = C_W \cdot \frac{R_s}{K_2}\left(1 - e^{-\frac{K_2}{K_1}t}\right)$$

avec :

$C_S(t)$: concentration de l'analyte dans la phase réceptrice pendant le temps d'expositions t.

C_W : concentration en analyte dans le milieu étudié.

K_1 et K_2 : sont respectivement, les constantes de rétention de l'analyte par la phase réceptrice, et de diminution des concentrations en analyte depuis le milieu étudié.

Ainsi on distingue deux types d'échantillonnage passif, en régime linéaire et à l'équilibre.

II.1.2.a Echantillonnage passif en régime linéaire

En régime linéaire, les échantillonneurs passifs accumulent les polluants de façon continue sans atteindre l'équilibre, à partir de l'instant où le contact entre le dispositif et l'eau est établi, les contaminants s'accumulent de manière continue dans la phase réceptrice, en fonction des concentrations et des coefficients de transfert de masse des composés dans la membrane. Cette façon de prélever permet d'évaluer l'exposition cumulée d'un récepteur de contamination pendant un intervalle de temps spécifique (Masselot et Michel, 2011). Ainsi, et en considérant que le taux de désorption de l'analyte depuis la phase réceptrice est négligeable, on peut présenter l'accumulation des analytes dans l'échantillonneur par l'équation (2) suivante :

(2) $$N = C_W \cdot R_s \cdot t$$

avec :

- $M_S(t)$: la masse de l'analyte accumulée sur la phase réceptrice durant la période de déploiement (t).
- Rs : le taux d'échantillonnage.
- C_w ou TWA (time-weighted average) : la concentration moyenne en analyte dans le milieu durant la période t.

Lorsque le taux d'échantillonnage (Rs) est déterminé, la concentration moyenne C_W peut être facilement déduite à partir des autres paramètres.

Pratiquement, la détermination du taux d'échantillonnage est effectuée en laboratoire, en exposant l'échantillonneur passif à des concentrations connues (mesurées à intervalle de temps régulier) des contaminants ciblés pendant une période déterminée (Cristale et al., 2013; Gunold et al., 2008; Martínez et al., 2008; Vrana et al., 2006). Ces essais de calibration des échantillonneurs passifs permettent de calculer les concentrations moyennes des mêmes contaminants dans le milieu aquatique étudié, à partir des concentrations accumulées sur la phase réceptrice.

II.1.2.b Échantillonnage passif à l'équilibre

Le principe de l'échantillonnage à l'équilibre est basé sur le fait que des concentrations stables en analytes sont retenues par la phase réceptrice après un temps de déploiement suffisamment long pour permettre l'établissement d'un équilibre thermodynamique entre l'eau et la phase réceptrice. L'équation 1 peut alors être simplifiée :

$$[\text{illegible}]_1 = [\text{illegible}]_1 \cdot \frac{[\text{illegible}]_1}{[\text{illegible}]_1} = [\text{illegible}]_1 \quad (1)$$

Ainsi, la détermination du coefficient de partage K (calculé en laboratoire) entre la phase réceptrice et l'eau permet d'obtenir une estimation des concentrations moyennes dissoutes (C_W) du composé étudié. Ce mode d'échantillonnage est souvent utilisé dans les milieux aquatiques, où les fluctuations des flux de polluants sont faibles (Ibrahim, 2013).

II.1.3 Calibration des échantillonneurs passifs

La calibration des échantillonneurs passifs est une étape primordiale. Faite au laboratoire, elle vise à la détermination des taux d'échantillonnage (Rs) des substances ciblées. Cette opération consiste à mettre en contact les échantillonneurs avec une concentration en composés ciblés maintenue constante (Cw) durant toute la période de l'expérience, et à étudier la cinétique d'accumulation de ces derniers dans l'échantillonneur, en mesurant la quantité retenue par la phase réceptrice en fonction du temps d'exposition. La stabilité des concentrations pendant la calibration, ainsi que la présence d'une phase linéaire sur la courbe décrivant la cinétique d'accumulation sur la phase réceptrice, sont les deux conditions à respecter pour une calibration réussie. On peut alors calculer le taux d'échantillonnage (Rs) de chaque composé, à partir de l'équation (2).

L'étude de la cinétique d'accumulation des molécules étudiées sur les échantillonneurs passifs peut se faire de plusieurs façons :

- Dans un système jar test, avec renouvellement quotidien des solutions dans les béchers (Ibrahim, 2013).

- Dans une grande enceinte contenant un volume connu d'eau dopée, avec un approvisionnement continu en substances étudiées de façon à maintenir une concentration constante (Gunold et al., 2008; Aguilar-Martínez et al., 2008; Vrana et al., 2006).
- Dans un canal artificiel qui représente l'écoulement de l'eau dans une rivière : l'eau dopée est pompée depuis des réservoirs volumineux, un système de vannes permet d'alterner le mouvement des masses d'eaux à l'intérieur du canal (Vermeirssen et al., 2012).

II.1.4 Facteurs environnementaux limitant l'utilisation des échantillonneurs passifs

Malgré les avantages importants que présente l'échantillonnage passif, cette méthode présente certains inconvénients une fois les échantillonneurs installés dans le milieu étudié. En effet les échantillonneurs peuvent subir des dégradations, être perdus ou même vandalisés. De plus, le taux d'échantillonnage (Rs) peut être influencé par plusieurs facteurs environnementaux comme la température, le biofouling, et les variations hydrodynamiques.

II.1.4.a Effet de la température :

Le taux d'échantillonnage peut varier proportionnellement avec la température, puisqu'elle modifie la viscosité de l'eau et augmente le coefficient de diffusion des molécules. Pour les échantillonneurs équipés d'une membrane de diffusion, les variations de température peuvent influencer le transport membranaire lors du passage des molécules vers la phase réceptrice (Ibrahim, 2013). Il a été démontré que l'accumulation sur des SPMD de composés organiques hydrophobes comme les pesticides organochlorés est multipliée par deux lorsque la température augmente de 5°C (Lu et Wang, 2003). Lors de l'utilisation du POCIS pour le prélèvement passif de l'atrazine qui est un pesticide hydrophile, Dalton et al., ont remarqué que la température avait un effet significatif sur le taux d'échantillonnage, alors que d'autres grandeurs environnementales comme la turbulence par exemple n'avait pas d'effet sur le Rs (Dalton et al., 2014). L'augmentation de la température de 6 °C (de 15 à 21 °C) entraîne une augmentation du taux d'échantillonnage des POCIS pour la plupart des composés pharmaceutiques testés (sauf pour la carbamazepine), cette augmentation pouvant aller jusqu'à 100% pour le ketoprofène (Mazzella et al., 2011). Lors d'utilisation de Chemcatcher, une corrélation linéaire entre la température et le taux d'échantillonnage d'hydrocarbures aromatiques a été mise en évidence (Vrana et al., 2006).

II.1.4.b Effet des variations hydrodynamiques

La turbulence de l'eau influence le taux d'échantillonnage de différentes façons selon les composés ciblés et l'échantillonneur passif utilisé. Pour les échantillonneurs équipés d'une membrane de diffusion, les mouvements de l'eau peuvent diminuer l'épaisseur de la barrière de résistance à la diffusion formée par une couche limite d'eau située à la surface de la membrane, ce qui influence la vitesse d'accumulation des composés sur la phase réceptrice, et modifie par conséquent le taux d'échantillonnage (Ibrahim, 2013). Par exemple, pour les POCIS, le taux d'échantillonnage de composés organiques polaires peut augmenter de 4 à 9 fois avec l'augmentation de la turbulence. En revanche, il semble que pour le Chemcatcher, l'effet de la turbulence sur le taux d'échantillonnage de pesticides (diuron, atrazine) soit plus limité, bien que cela dépende de la

géométrie et de la configuration du dispositif. De nombreuses études ont également montré que l'accumulation de composés organiques hydrophobes sur des SPMD augmente lorsque la turbulence augmente (Mazzella et al., 2011).

II.1.4.c Effet de l'encrassement biologique (biofouling) :

Des temps de déploiement importants peuvent conduire au développement d'un biofilm (principalement des algues), qui constitue une couche de diffusion supplémentaire capable d'une part d'affecter le transfert de masse des polluants présents dans l'eau vers la phase réceptrice et, d'autre part, entraîner la biodégradation des composés fixés. L'épaisseur de ce biofilm peut être très variable en fonction de la période d'exposition et du système aquatique. De nombreux auteurs ont montré que les taux d'échantillonnage de composés hydrophobes sur les SPMD diminuaient de 30 à 70 % en présence de biofouling. D'autres auteurs ont envisagé l'utilisation d'agents anti biofouling pour limiter le développement de ces biofilms, et ils ont conclu que ces agents n'ont pas d'effet significatif sur le taux d'accumulation des composés (Aguilar-Martínez et al., 2008; Mazzella et al., 2011; Schäfer et al., 2008).

Ainsi, selon les conditions environnementales du milieu de déploiement, les taux d'échantillonnage (Rs), peuvent être sous-estimés ou surestimés. Ce qui peut être contourné par des méthodes de correction des taux d'échantillonnage basées sur l'utilisation de composés de référence et de performance « PRC », marqués au deutérium ou au carbone 13 (Gunold et al., 2008; Ibrahim, 2013; Liu et al., 2006; Aguilar-Martínez et al., 2008; Pesce et al., 2011).

II.2 Protocoles expérimentaux

II.2.1 Calibration de l'échantillonneur passif Chemcatcher pour le prélèvement passif des butylétains

Pour calibrer les Chemcatcher ils ont été mis en contact avec de l'eau dopée en butylétains, et la cinétique d'accumulation sur la phase réceptrice du Chemcatcher a été étudiée. Très peu d'études ont été effectuées sur le prélèvement passif des butylétains. La seule référence à ce sujet est le travail effectué par Aguilar-Martínez et al. (2008), pendant lequel l'auteur a utilisé, après une étape de calibration, le Chemcatcher (avec un C18 Empore disk comme phase réceptrice et une membrane de diffusion en acétate de cellulose) pour le prélèvement passif des butylétains en milieu portuaire. Les résultats obtenus durant la période de calibration ont montré une linéarité de la rétention des butylétains par la phase réceptrice pour différentes conditions de température et d'agitation testées, avec des taux d'échantillonnage R_s (MBT : 3-23ml/jour ; DBT : 40-200ml/jour ; TBT : 30-200ml/jour). Cette calibration a permis l'installation des Chemcatcher dans le port d'Alicante en Espagne.

Pour notre travail, des études préliminaires de calibration du « Chemcatcher » ont été effectuées pour déterminer la faisabilité du prélèvement passif des butylétains. Grace à un pilote spécifique installé à l'école des mines d'Alès, des essais ont été réalisés avant l'installation de ce dispositif dans les stations de traitement des eaux par lagunage de GG et de MBZ. Selon Vrana et al., le Rs que nous essayons de déterminer ne varie pas avec les variations de C_W pour ce type de dispositif

(Vrana et al. et al., 2005), autrement dit, la différence entre les concentrations moyennes pendant la calibration et les concentrations moyennes dans le milieu étudié après installation des Chemcatcher, n'affecte pas le taux de prélèvement Rs. Cela permet d'utiliser la même valeur de Rs obtenue pendant la calibration pour déduire les concentrations moyennes en composé ciblé qui sont assez variables dans le milieu aquatique étudié, d'où l'intérêt de l'échantillonnage passif.

II.2.2 Présentation du pilote de calibration:

Le pilote de calibration utilisé (Figure 38) est composé d'un réservoir de 27 litres, revêtu d'un film en téflon, qui permet l'exposition des Chemcatcher à une concentration choisie de 400 ng(Sn).L^{-1} en chaque butylétain (MBT, DBT, TBT), grâce à deux pompes péristaltiques. La première pompe est reliée à un stock de solution (40µg(Sn) .L^{-1}) permettant un approvisionnement continu en butylétains avec un débit de 0.3mL.min^{-1}. La deuxième pompe permet de réguler en continu la circulation de l'eau entre l'entrée et la sortie du réservoir en pompant de l'eau bipermutée à partir d'un bassin vers le réservoir de calibration avec un débit de 30mL.min^{-1}. Un trop-plein équipé d'un tuyau de surverse permet de maintenir le volume d'eau à l'intérieur du réservoir.

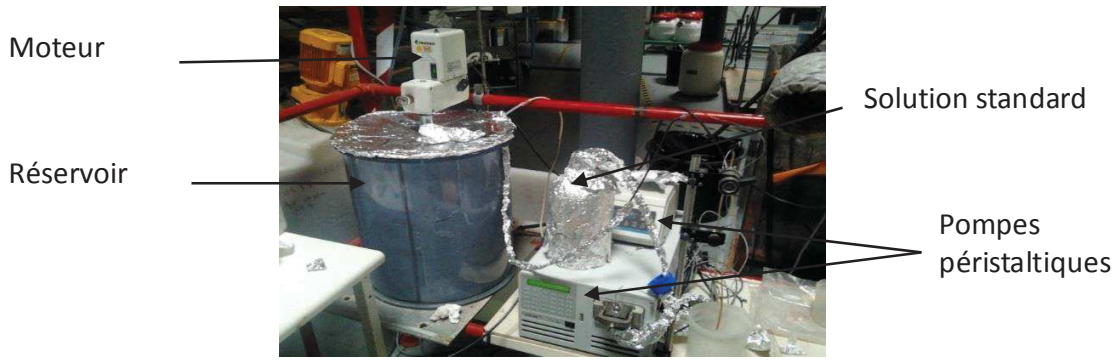


Figure 38 : Pilote de calibration des Chemcatcher

A l'intérieur du réservoir, les Chemcatcher sont fixés sur un carrousel à deux étages (sept Chemcatcher sur chaque étage) relié à l'axe de rotation d'un moteur permettant l'homogénéisation des concentrations à une vitesse de 48 tr/min.

II.2.1.b Conditionnement de la phase réceptrice et de la membrane

La phase réceptrice utilisée est la C18 Empore diskformé de groupement octadécyls greffés sur de la silice, couverte par une membrane en acétate de cellulose (0.45µm). Ce modèle a été largement utilisé pour le prélèvement passif des composés hydrophobes (avec un $\log K_{OW}>3$) (de la Cal et al., 2008; Martínez et al., 2008; Vrana et al., 2006). Avant leur utilisation, la C18 et la membrane 0.45µm ont été conditionnées de la façon suivante :

- C18 : elle est immergée dans le méthanol pendant au moins 24 heures, puis sur une unité de filtration, on fait passer successivement à travers la C18 : 50ml de méthanol, puis 150ml d'eau MQ, en évitant que la C18 ne sèche sur l'unité de filtration.
- La membrane 0.45µm est rincée avec de l'eau MQ.

Les C18 et les membranes sont aussitôt placées dans les boîtiers en téflon qui sont remplis d'eau et fermés avant d'être placés sur le carrousel.

II.2.3 Calibration des Chemcatcher

Le pilote de calibration a, dans un premier temps, été conditionné sans Chemcatcher pendant 48 heures afin de stabiliser les concentrations en butylétains dans le réservoir. Un prélèvement d'eau a été effectué depuis le réservoir pour s'assurer de l'homogénéité des concentrations en butylétains. Lorsque les concentrations en chaque butylétain étaient proches de 400 ng(Sn).L^{-1}, les Chemcatcher ont été fixés sur le carrousel dans le réservoir d'eau. 30ml d'eau ont été prélevés quotidiennement dans le réservoir et acidifiés à 1‰ (HNO_3 ultra pur), puis stockés à 4°C à l'abri de la lumière, jusqu'à leur analyse par GC-ICP-MS. A chaque étage du carrousel, un Chemcatcher a été prélevé tous les deux jours, la phase réceptrice, ainsi que la membrane ont été mises séparément dans des PetriSlides et conservées au congélateur en attendant d'être analysées par GC-ICP-MS. Une fois la phase réceptrice et la membrane retirées, les boîtiers en téflon sont remis en place à chaque étage (haut et bas) du carrousel, pour garder les mêmes conditions hydrodynamiques pendant toute la période de calibration, qui a duré 16 jours.

II.3 Résultats et discussion

II.3.1 Suivi des concentrations en butylétains dans le réservoir

Les concentrations en butylétains dans l'eau du réservoir, permettant de déduire le CW (concentration moyenne en chaque butylétain pendant la période de calibration t=16 jours) sont présentées dans la figure suivante :

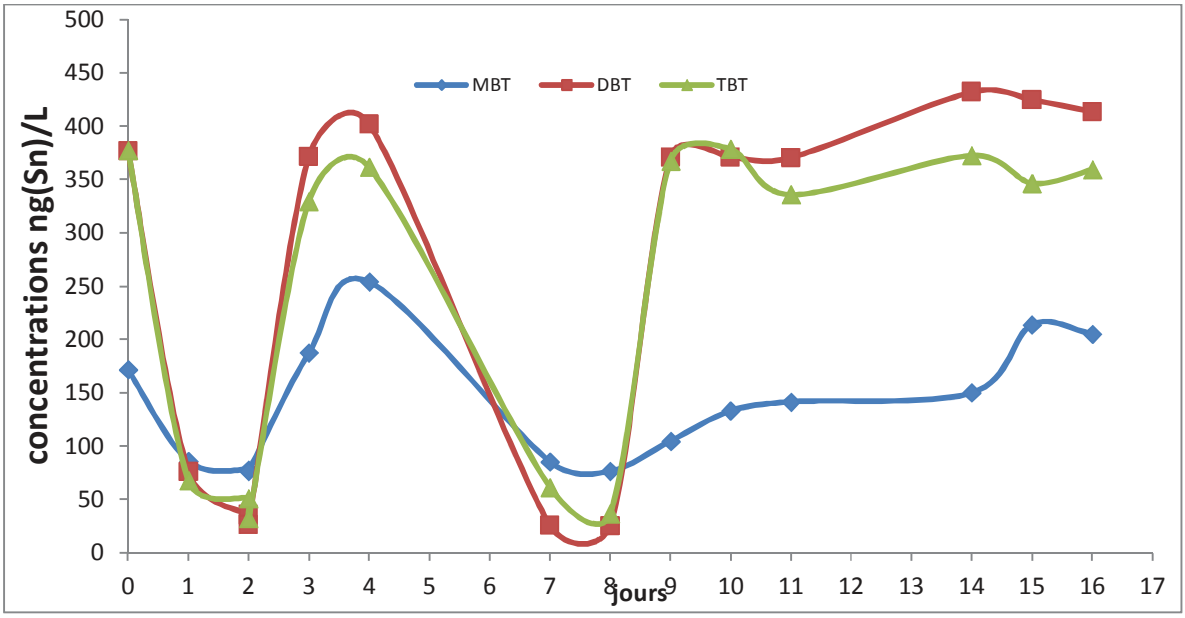


Figure 39: Concentration en butylétains dans le réservoir pendant la période de calibration

La Figure 39 montre une variabilité des concentrations en butylétains, selon deux périodes (t0+ 1 et 2 et t+7 et 8) pour lesquelles les concentrations en DBT et TBT sont très faibles, en plus les concentrations visées en MBT, ne sont jamais atteintes, laissant envisager soit une dégradation de nos composés soit une adsorption dans le pilote.

Les concentrations moyennes (Cw), obtenues pendant la période de calibration des chemcatcher sont présentées dans le tableau suivant:

Tableau 19: Concentrations moyennes en butylétains (MBT, DBT, TBT) dans l'eau au cours de la calibration

	MBT	DBT	TBT
C_W (ng(Sn)/L)	264	317	278
Ecart-type	149	133	114
RSD	56	42	41

Le Tableau 19montre que les concentrations moyennes en chaque composé sont faibles par rapport à la concentration de 400ng(Sn)/L que nous avons voulu maintenir constante pour chaque butylétain pendant la calibration. Des dysfonctionnements occasionnels de la pompe alimentant le réservoir en butylétains depuis la solution stock induisent une dilution des concentrations dans le réservoir puisque la pompe de renouvèlement de l'eau depuis le bassin d'eau bi-permutée reste en marche. La fluctuation des concentrations en butylétains dans le réservoir de calibration des chemcatcher ne permettra pas de calculer un taux de prélèvement (Rs) fiable.

II.3.2 Accumulation des butylétains sur la phase réceptrice Empore disk C18

La détermination des concentrations accumulées sur la phase réceptrice (C18) nécessite une étape d'extraction pour mettre en solution les composés fixés sur ces supports. L'extraction est réalisée par mise en contact des C18 avec un mélange HCl/ Méthanol (1:3), et agitation sur une table d'agitation elliptique durant une nuit. Le filtrat est ensuite analysé par GC-ICP-MS selon le protocole utilisé pour l'analyse des butylétains dans les eaux.

Les tracés de la cinétique d'accumulation des butylétains sur les C18, calculée à partir de la moyenne des concentrations entre les chemcatcher retirés des deux étages du carrousel (haut et bas) aux mêmes instants, sont présentés sur la figure 8 suivante :

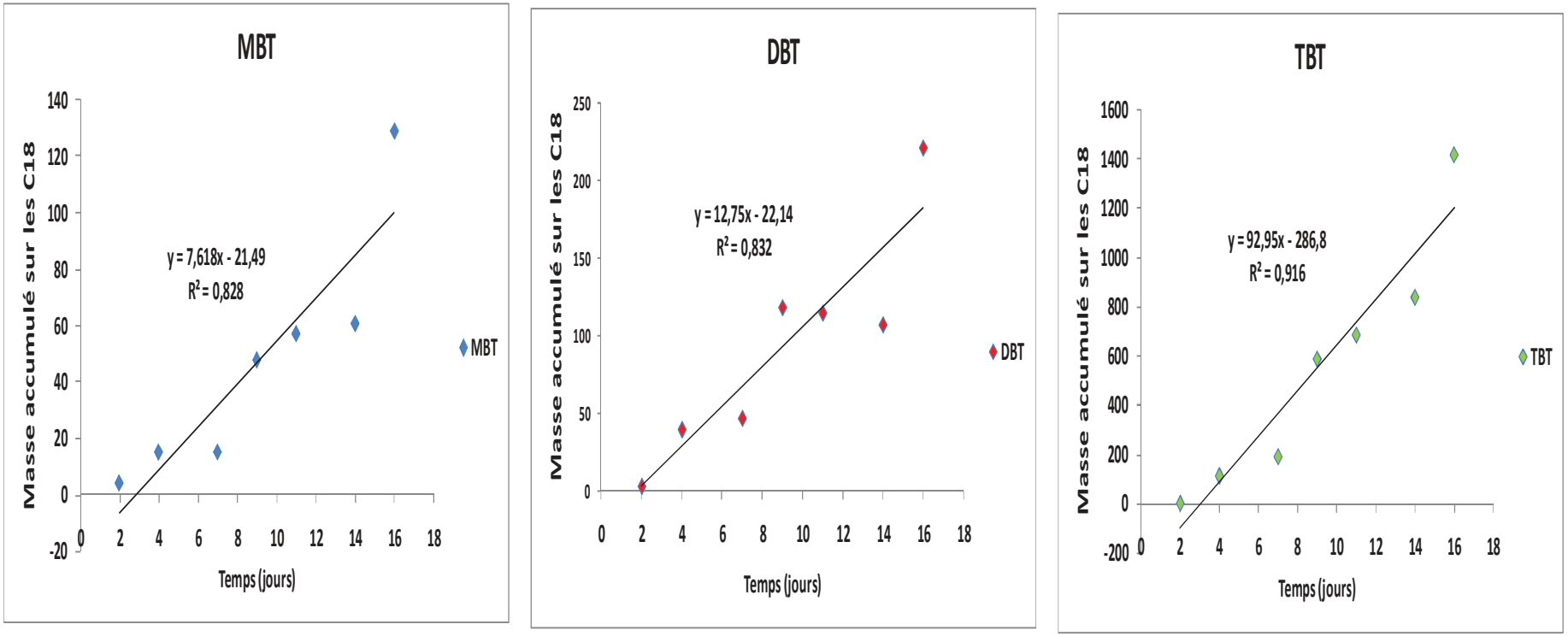


Figure 40: Cinétique d'accumulation des butylétains pendant la période de calibration

On s'aperçoit que l'accumulation des analytes sur la phase réceptrice, ne se fait pas de façon linéaire, du fait des problèmes d'alimentation du pilote en composés organostanniques. Ce résultat montre cependant de l'affinité des butylétains pour la phase réceptrice C18. D'autre part, les résultats montrent que la position des chemcatcher en haut ou en bas du caroussel ne semble pas avoir une influence significative sur l'accumulation des butylétains sur la phase réceptrice (Kruskal-Wallis, p-value= 0.423).

II.4 Bilan

Ce travail concernant la calibration des chemcatcher visait à s'assurer de l'affinité des butylétains sur la phase réceptrice C18, dans la perspective de les installer dans les STEP de GG et de MBZ, pour le prélèvement passif des butylétains, afin d'avoir une meilleure représentativité de la variabilité temporelle des concentrations en butylétains. Rappelons que la calibration de ce dispositif doit absolument être effectuée sous une concentration constante en butylétains dans le réservoir, ce qui n'a malheureusement pas été le cas au cours de nos expérience. Par conséquent nous n'avons pas pu installer ce dispositif sur le terrain.

Conclusion

Dans cette deuxiéme section, on s'est intéressé à l'étude des processus de sorption-désorption-dealkylation du TBT. Nous avons aussi tenté d'approcher la variabilité spatiotemporelle des butylétains de façon plus précise à travers l'échantillonnage passif.

Nos résultats ont montré que la sorption du TBT est un processus rapide et réversible à long terme, ce qui peut conduire à la remobilisation de concentrations considérables en TBT dans la phase dissoute à partir des boues, ces concentrations désorbées sont aussitôt transformées par dégradation en DBT et MBT qui sont à leur tour soit dégradés en étain minéral soit retrouvés liés à la phase solide. La désorption du TBT n'est pas totale à cause de l'apparition de résidus liés en fonction du temps de contact. Le changement de la force ionique semble légèrement modifier la sorption/désorption des butylétains, surtout pour le DBT qui se désorbe rapidement en milieu fortement ionique.

Conclusion générale et perspectives

Le TBT est un perturbateur endocrinien introduit depuis les années 80, dans le milieu aquatique à partir des peintures antisalissure appliquées sur les coques des bateaux. Ses produits de dégradation, le Monobutylétain (MBT), et le Dibutylétain (DBT) ont surtout été utilisés dans l'industrie plastique comme catalyseurs, et stabilisateurs contre la lumière et la chaleur.

La toxicité du TBT est effective à des concentrations extrêmement faibles (<ng(Sn)/L), et les problématiques environnementales causées par les effets écotoxicologiques des composés du TBT sur les organismes non ciblés ont conduit la communauté européenne à les classifier comme substances dangereuses prioritaires, faisant ainsi de leur surveillance et de leur élimination du milieu récepteur un vrai défi à relever.

Vu la nature anthropique de la pollution par les butylétains, plusieurs auteurs ont identifié les effluents des stations d'épuration comme source principale de la présence de ces composés dans les cours d'eaux. Quelques études concernant les butylétains dans les systèmes de traitement des eaux usées ont été réalisées. Ces études se sont principalement focalisées sur les procédés de traitement intensif utilisés pour le traitement des eaux usées provenant des grandes agglomérations (surtout par boues activées), alors que les procédés extensifs largement utilisés dans les milieux ruraux comme le lagunage naturel ont été curieusement négligés.

Le lagunage naturel ou lagunage de stabilisation est un procédé de traitement des eaux usées adapté aux effluents domestiques provenant des zones rurales. Ce procédé est basé sur la disposition en série ou en parallèle de plusieurs bassins de profondeur variable, donnant lieu à des processus physique, chimique et biologique qui permettent de diminuer la charge organique à un pourcentage acceptable des eaux traitées avant leur rejet dans le milieu récepteur. Les études concernant la pollution chimique dans ce type de traitement se sont limitées aux herbicides, pesticides, surfactants et composés pharmaceutiques et de soins personnels. Ces études se sont surtout focalisées sur la comparaison entre les concentrations en entrée et en sortie des STEP sans donner aucun détail concernant le comportement de ces substances au cours du traitement, ou les processus conduisant à leur élimination. Les composées prioritaires comme le Tributylétain (TBT), et ses métabolites le Dibutylétain (DBT) et le Monobutylétain (MBT) n'ont jamais été étudiés au cours du traitement par lagunage, et le devenir de ces composés au cours du traitement par lagunage demeure non identifié.

Ce travail de thèse vient combler le manque considérable d'information scientifique concernant :

- l'ampleur de la pollution en butylétains, émise par les zones rurales et rejetée par le lagunage dans le milieu récepteur.
- l'aptitude du traitement par lagunage à éliminer les butylétains.
- l'identification des processus qui contrôlent le devenir de ces micropolluants au cours du traitement.

Afin de répondre aux points précédents, nous avons en premier lieu, adopté une méthodologie basée sur le suivi des butylétains au cours des traitements par lagunage des communes rurales de Gigean (6000 EH) et Montbazin (4500 EH) situées sur le bassin versant de la Vène au sud de la France. Plusieurs campagnes de prélèvements ont été effectuées sur les deux STEP (5 campagnes sur Gigean, et 7 campagnes sur Montbazin), au cours desquelles des échantillons de boues et d'eaux usées ont été prélevées (eaux brutes, eaux traversant chaque bassin, et en sortie de STEP). Les butylétains ont été mesurés dans les phases dissoutes, particulaires, et dans les boues, par le couplage GC-ICP-MS.

Les résultats de ces campagnes ont montré que les eaux usées résiduaires des deux communes constituent un apport continu et non négligeable en butylétains en entrée de chaque STEP avec une présence systématique de ces composés dans toutes les matrices analysées, non seulement à ce niveau, mais aussi en sortie de chaque STEP. Ceci peut expliquer, les concentrations considérables, avec un dépassement des NQE exigées par la DCE, reportées dans la rivière intermittente de la Vène qui reçoit les effluents des STEP de Gigean et de Montbazin.

Les butylétains arrivent principalement sous forme particulaire dans les eaux brutes en entrée des stations (jusqu'à 96% et 98% en entrée des STEP de GG et MBZ respectivement). Les butylétains arrivant en entrée de STEP (plus de 90% des butylétains sont mesurés dans les MES>0,45µm en entrée des STEP) subissent une dilution très importante non seulement dans les premiers bassins anaérobies des STEP (volumes de 10800m3 et 8400m3 sur Gigean et Montbazin respectivement). Au cours du traitement les premiers bassins anaérobies, de grande profondeur et de long temps de séjour, permettent l'élimination des butylétains (plus de 60% à Gigean et plus 93% à Montbazin), particulièrement par décantation des matières en suspension.

Dans les bassins de finition caractérisés par une faible profondeur par rapport aux bassins anaérobies, les butylétains, en plus de leur élimination par décantation, subissent dans la partie supérieure de chaque bassin, une biodégradation aérobie et une photo-dégradation, qui sont favorisées par la pénétration de la lumière qui détermine l'oxypause dans chaque bassin. La remise en suspension des butylétains est notée dans les derniers bassins de finition, peu profonds, ce qui peut être dû soit à l'action du vent, soit à la re-stratification thermique. Dans la partie profonde de tous les bassins, les butylétains accumulés dans les boues par décantation des MES, montrent une certaine persistance, liée à la lente biodégradation qui caractérise les butylétains en milieu anaérobie, ou par complexation sur les polymères extracellulaires qui sont produits par les boues en fonction de leur âge.

A travers l'étude de l'évolution des concentrations en butylétains au cours du traitement, il apparaît que les processus de sorption/désorption sont principalement responsables de l'abattement des butylétains dans chaque bassin, puisqu'ils déterminent l'affinité entre ces composés et les MES qui décantent au fond de chaque bassin. Par conséquent l'étude de l'équilibre de sorption/désorption entre les butylétains et les boues de lagunage est primordiale

dans la perspective d'améliorer l'abattement en butylétains au cours du traitement, ce qui limiterait leur présence dans les milieux récepteurs.

Des expériences de sorption basées sur la mise en contact de butylétains avec des boues diluées prélevées de fond de bassin ont été effectuées selon plusieurs approches expérimentales

Un premier test consistait à soumettre les butylétains anciennement liés à la boue, à des conditions de dilution favorisant leur désorption afin de comprendre la nature des liaisons établies après des temps de contact très importants au fond des bassins. L'évolution à court et long terme a ainsi été étudiée et a permis de simuler le comportement des butylétains en cas de changement brutal de force ionique ou un apport important d'eau de pluie. A l'issue de ce test nous avons remarqué que le TBT se désorbe rapidement de la boue et se transforme ensuite en DBT puis en MBT qui se sorbe sur la matrice solide. Ce comportement se fait indépendamment des quantités de MES, mais peut être fonction des concentrations initiales. En effet, nous avons calculé des taux de sorption-désorption-déalkylation élevés pour les boues plus concentrées en butylétains provenant de Montbazin par rapport à celles prélevées à Gigean.

Un deuxième test visait à comprendre le comportement des boues en cas de pollution accidentelle en TBT. A l'issue de ce test, nous avons remarqué une élimination rapide du TBT de la phase liquide, par production de DBT et MBT par dé-alkylation du TBT et une désorption du DBT et sa transformation en MBT favorisée par l'augmentation des quantités de MES. Ainsi, une pollution accidentelle en TBT modifie non seulement le transfert du TBT dans la boue, mais aussi les quantités de DBT et MBT par dé-alkylation de ce dernier. Cette expérience a permis de quantifier le phénomène de sorption du TBT sur les boues de lagunage par le calcul à l'équilibre du coefficient de distribution Kd (75000 $L.kg^{-1}$), qui est plus élevé comparé au Kd obtenu pour d'autres types de phases solides.

Le dernier test effectué a porté sur la compréhension du comportement du TBT fraîchement adsorbé sur la boue (24h), après mise en contact avec une phase liquide. A l'issue de ces expériences des taux de désorption élevés par rapport à ceux du premier test ont été obtenus démontrant que 24h de contact entre le TBT et les boues ne sont pas suffisantes pour l'établissement de liaisons suffisamment fortes pour éviter la désorption du TBT.

Les trois tests effectués ont permis de montrer que : (1) la sorption du TBT est un processus rapide et réversible à long terme. (2) la distribution des espèces MBT, DBT, TBT, entre les phases solide et liquide est variable d'un test à l'autre selon les conditions opératoires. (3) le comportement des butylétains est modifié avec le vieillissement des boues. (4) le phénomène de sorption n'est pas complètement réversible au cours du temps, ce qui peut être le résultat de la formation de résidus liés.

A l'avenir des études complémentaires pourraient être effectuées. Il serait donc intéressant d'étudier la sorption/désorption des butylétains depuis les boues en faisant varier les conditions physicochimiques comme la température, le pH, la force ionique en utilisant des solutés différents, tout en prenant en considération les propriétés de la boue (taille des particules, organicité, caractéristiques de surface...). D'autre part, l'étude de la sorption/désorption des butylétains dans des conditions anaérobies favorisant la méthanisation des boues de lagunage, permettrait d'avoir une meilleure idée de ce qui se passe réellement dans la partie anaérobie de chaque bassin. L'étude de la nature des liaisons établies entre les butylétains et la boue (physisorption ou chimisorption) par une étude thermodynamique, peut être effectuée à travers le calcul expérimental de l'enthalpie de la réaction de sorption de ces composés sur les boues.Si l'enthalpie de la réaction est entre -20 et 0Kj/mol, il s'agit alors d'une physisorption, si elle est

entre -400 et -80Kj/mol c'est la chimisorption qui devient prédominante. Ceci permettrait d'avoir une idée sur l'influence de la température sur la nature des liaisons établies, D'un autre côté, le calcul de l'enthalpie pour des boues d'âge différent, permettrait de faire la liaison entre l'aspect évolutif d'un biomatériau et son aptitude à retenir les micropolluants. Pour finir l'étude de la sorption des butylétains sur les algues planctoniques en fonction de leur teneur en chlorophylle a, est à envisager, ce qui permettrait d'avoir une information importante sur le rôle des algues planctoniques dans le transfert de la pollution entre les bassins de finition et en sortie des STEP de lagunage.

Références bibliographiques

Adelman, D., Hinga, K. R. and Pllson, M. E. (1990). Biogeochemistry of Butyltins in an Enclosed Marine Ecosystem, 24(7), 1027–1032.

Aguerre, S., G. Lespes, et al. (2001). Speciation of organotins in environmental samples by SPME-GC: comparison of four specific detectors: FPD, PFPD, MIP-AES and ICP-MS. Journal of Analytical Atomic Spectrometry 16(3): 263-269.

Aguilar-Martínez, R., Palacios-Corvillo, M. A., Greenwood, R., Mills, G. A, Vrana, B. and Gómez-Gómez, M. M. (2008). Calibration and use of the Chemcatcher passive sampler for monitoring organotin compounds in water. Analytica Chimica Acta, 618(2), 157–67. doi:10.1016/j.aca.2008.04.052

Alexiou, G. E. and Mara, D.D. (2003). Anaerobic waste stabilization ponds. Applied Biochemistry and Biotechnology 109(1-3): 241-252.

Almasi, A. and Pescod, M. B. (1996). Wastewater treatment mechanisms in anoxic stabilization ponds. Water Science and Technology, 33, 125–132. doi:10.1016/0273-1223(96)00347-2

Alzaga, R., & Bayona, J. M. (1993). Supercritical fluid extraction of tributyltin and its degradation products from seawater via liquid-solid phase extraction. Journal of Chromatography A, 655, 51–56. doi:10.1016/0021-9673(93)87009-B.

Alzieu, C. (1998). Tributyltin : case study of a chronic contaminant in the coastal environment. Ocean and Coastal Management, 40, 23–36.

Alzieu, C. (2000). Environmental impact of TBT : the French experience. The Science of the Total Environment, 258, 1983–1986.

Anger, J.-P. (2001). L'étain et les organoétains dans l'environnement. Tin and organotins in the environment. Annales de Toxicologie Analytique, XIII(3).

Antizar-Ladislao, B. (2008). Environmental levels, toxicity and human exposure to tributyltin (TBT)-contaminated marine environment. A review. Environment International 34(2): 292-308.

Arambarri, I., R. Garcia, et al. (2003). Assessment of tin and butyltin species in estuarine superficial sediments from Gipuzkoa, Spain. Chemosphere 51(8): 643-649.

Arnold, C. G., Andrea, C., Muller, R.S., Aria, A. and Schwarzenbach, P.R. (1998). Association of Triorganotin Compounds with Dissolved Humic Acids. Environmental Science Technology, 32(19), 2976–2983.

Ashworth, J. and Skinner, M. (2011). Waste Stabilisation Pond Design Manual - Document No: D2011/578598-Power and Water Corporation.

Badrot-Nico, F., Guinot, V. and Brissaud, F. (2010). Taking wind into account in the design of waste stabilisation ponds. Water Science and Technology, Vol. 61, pp. 937–944. doi:10.2166/wst.2010.966

Bancon-Montigny, C., Delalonde, M., Rondet, E., Vachoud, L., Grosmaire, L., Delarbre, J.L. and Wisniewski, C. (2012). A contribution to the understanding of micro-pollutant sorption mechanisms in wastewater biological processes : case of the tributyltin. Environmental Technology 33(19): 2229-2233.

Bancon-Montigny, C., Lespes, C. and Potin-Gautier, M. (2000) Improved routine speciation of organotin compounds in environmental samples by pulsed flame photometric detection. J Chrom A, 2000, 896(1-2): 149-158.

Bancon-Montigny, C., Lespes, G. and 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(8): 1265-1270.

Bancon-Montigny, C., Lespes, G. and Potin-Gautier, M. (2001). Optimization of the storage of natural fresh waters before organotin speciation. Water Res. 35(1): 224-232.

Bancon-Montigny, C., Lespes, G. and Potin-Gautier, M. (2004). Organotin survey in the Adour-Garonne basin. Water Research, 38(4), 933–46. doi:10.1016/j.watres.2003.10.038

Bancon-Montigny, C., Seidel, J.-L., Brissaud, F., and F. Elbaz-Poulichet F. (2008). Organotins in a medium-size Mediterranean basin (the Herault River). J. Environ. Monit. 10: 638-647.

Barnes, R. D., A. T. Bull and R. C. Poller (1973). Studies on the persistence of the organotin fungicide fentin acetate (triphenyltin acetate) in the soil and on surfaces exposed to light. Pestic.Sci. 4: 305-317.

Behra, P., Lecarme-Théobald, E., Bueno, M. and Ehrhardt J.-J.(2003). Sorption of tributyltin onto a natural quartz sand. Journal of Colloid and Interface Science 263(1): 4-12.

Belfroid, A. C., Purperhart, M. and Ariese, F. (2000). Organotin Levels in Seafood. Marine Pollution Bulletin, 40(3), 226–232. doi:10.1016/S0025-326X(99)00241-6

Berland, J. (2014). Traitement des eaux résiduaires des agglomérations: Filières extensives. Techniques de L'ingénieur, C 5 222, 1-44.

Berg, T., Røyset, O., Steinnes, E., & Vadset, M. (1995). Atmospheric trace element deposition: principal component analysis of ICP-MS data from moss samples. *Environmental Pollution (Barking, Essex : 1987)*, *88*(1), 67–77. Retrieved from http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/15091570

Bermejo-Barrera, P., R. M. Soto Ferreiro, R. Dominguez Gonzalez and A. Bermejo-Barrera (1996). Determination of tributyltin, dibutyltin and total tin in the galicia estuaries by HPLC-ETAAS. Annali Di Chimica 86(9-10): 495-508.

Bernat, P. and Długoński, J. (2009). Isolation of Streptomyces sp. strain capable of butyltin compounds degradation with high efficiency. Journal of Hazardous Materials, 171(1-3), 660–4. doi:10.1016/j.jhazmat.2009.06.051

Bernat, P., Szewczyk, R., Krupiński, M. and Długoński, J. (2013). Butyltins degradation by Cunninghamella elegans and Cochliobolus lunatus co-culture. Journal of Hazardous Materials, 246-247, 277–82. doi:10.1016/j.jhazmat.2012.12.034

Berto, D., Giani, M., Boscolo, R., Covelli, S., Giovanardi, O., Massironi, M. and Grassia, L. (2007). Organotins (TBT and DBT) in water, sediments, and gastropods of the southern Venice lagoon (Italy). Marine Pollution Bulletin, 55(10-12), 425–35. doi:10.1016/j.marpolbul.2007.09.005

Bitton, G. (2005). Waste Stabilization Ponds. In Wastewater Microbiology. Third Edition, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA doi:10.1002/0471717967.ch11.

Blunden, S.J. and Chapman, A. (1982). The environmental degradation of organotin compounds – A review. Environ. Technol. Lett., 3, 267-273.

Boutayeb, M. and Bouzidi, A. (2013). Optimisation du dimensionnement des bassins d'épuration par lagunage naturel dans la région de la Chaouia Ouardigha-Maroc. Nature and Technologie, 15–20.

Bouyssiere, B., Szpunar, J. and Lobinski, R. (2002). Gas chromatography with inductively coupled plasma mass spectrometric detection in speciation analysis. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 57(5), 805–828.

Brosillon, S., Bancon-Montigny C., Mendret J. (2014). Study of photocatalytic degradation of tributyltin, dibutylin and monobutyltin in water and marine sediments. Chemosphere 109(0): 173-179.

Burton, E. D., Phillips, I. R. and Hawker, D. W. (2005). In-situ partitioning of butyltin compounds in estuarine sediments. Chemosphere, 59(5), 585–92. doi:10.1016/j. chemosphere.2004.10.067

Burton, E. D., Phillips, I. R. and Hawker, D. W. (2006). Tributyltin partitioning in sediments: effect of aging. Chemosphere, 63(1), 73–81. doi:10.1016/j.chemosphere.2005.07.048.

Cacho, J. I., N. Campillo, et al. (2013). Headspace sorptive extraction for the analysis of organotin compounds using thermal desorption and gas chromatography with mass spectrometry. Journal of Chromatography A 1279: 1-6.

Cai, Y., Alzaga, R, Bayona, J.M. (1994). In situ derivatization and supercritical fluid extraction for the simultaneous determination of butyltin & phenyltin compounds in sediment. Analytical Chemistry 66: 1161-1167.

Cai, Y., Rapsomanikis, S, Andreae, M. (1993). Determination of butyltin compounds in sediments using an improved aqueous ethylation method. Talanta 41, 4: 589-594.

Carmen Leal, Mercè Granados, Ramon Compañó, Maria-Dolors Prat.(1998).Liquid chromatography with fluorimetric detection of triorganotin compounds in marine biological materials. Journal of Chromatography A. 809, 1–2,39–46. doi:10.1016/S0021-9673(98)00167-8.

Caude, M., & Jardy, A. (1994). Chromatographie en phase liquide Théorie et méthodes de séparation. *Technique de L'ingénieur*.

Calvet, R., Barriuso, E., Bedos, C., Benoit, P., Charnay, M.P. and Coquet, Y. (2005). Les pesticides dans les sols. Conséquences agronomiques et environnementales (Editions France Agricole), Dunod, ISBN 2-85557-119-7, Paris

Cal, Y., Rapsomanikis, S., & Andreae, M. (1994). Determination of butyltin compounds in sediments using an improved aqueous ethylation method. *Talanta*, *41*(4).

Cao, D., Jiang, G., Zhou, Q., and Yang, R. (2009). Organotin pollution in China: an overview of the current state and potential health risk. Journal of Environmental Management, 90 Suppl 1, S16–24. doi:10.1016/j.jenvman.2008.06.007

CCME. (1999). Recommandations canadiennes pour la qualité des eaux : protection des utilisations de l'eau à des fins agricoles: Organo-étains. Retrieved from http://ceqg-rcqe.ccme.ca/download/fr/38

Celestini, R., Silvagni, G., Spizzirri, M., and Volpi, F. (2007). Sediment Transport. Transport, I, 273–282. doi:10.2495/WRM070261

Ceuleumans, M., C. Witte, et al. (1994). Simplified sample preparation for GC speciation analysis of organotin in marine biomaterials;. Applied Organometallic Chemistry 8 n°5: 451-461.

Chahinian, N., Bancon-Montigny, C., Brunel, V., Aubert, G., Salles, C., Marchand, P., Rodier, C., Seidel, J.L., Gayrard, E., Hernandez, F., Perrin, J.L. and Tournoud M.G. (2013). Temporal and spatial variability of organotins in an intermittent Mediterranean river. Journal of Environmental Management 128(0): 173-181.

Chahinian, N., C. Bancon-Montigny, A. Caro, P. Got, J. L. Perrin, D. Rosain, et al. (2012). The role of river sediments in contamination storage downstream of a waste water treatment plant in low flow conditions: Organotins, faecal indicator bacteria and nutrients. Estuarine, Coastal and Shelf Science 114(0): 70-81.

Chalatsi, M. and M. Gratziou (2014). Efficiency and design parameters of waste stabilization ponds in north-east Greece. Desalination and Water Treatment: 1-8.

Champ, M. A. (2000). A review of organotin regulatory strategies, pending actions, related costs and benefits. The Science of the Total Environment, 258(1-2), 21–71.

Chau, Y., Zhang, S, Maguire, RJ (1992). Occurence of butyltin species in sewage & sludge in Canada. The Science of The Total Environment 121: 271-281.

Chiavarini, S., Massanisso, P., Nicolai, P., Nobili, C., and Morabito, R. (2003). Butyltins concentration levels and imposex occurrence in snails from the Sicilian coasts (Italy). Chemosphere, 50(3), 311–9.

Compano, R., Granados, M, Leal, C, Prat, MD (1995). Liquid chromatographic determination of triphenyl & tributyltin using fluorimetric detection. Analytical Chimica Acta 314: 175-182.

Cooney, J. J. (1988). Microbial transformations of tin and tin compounds. Journal of Industrial Microbiology, 3, 195–204.

Cristale, J., Katsoyiannis, A., Chen, C., Jones, K. C. and Lacorte, S. (2013). Assessment of flame retardants in river water using a ceramic dosimeter passive sampler. Environmental Pollution (Barking, Essex : 1987), 172, 163–9. doi:10.1016/j.envpol.2012.08.014

Cruz, A., Anselmo,A.M., Suzuki, S., and Mendo, S. (2015). Tributyltin (TBT): A Review on Microbial Resistance and Degradation. Critical Reviews in Environmental Science and Technology 45(9): 970-1006.

Cruz, A., Caetano, T., Suzuki, S. and Mendo, S. (2007). Aeromonas veronii, a tributyltin (TBT)-degrading bacterium isolated from an estuarine environment, Ria de Aveiro in Portugal. Marine Environmental Research, 64(5), 639–50. doi:10.1016/j.marenvres.2007.06.006

Cui, Z., Qian, Y., Ge, N., Zhang, J., Liu, Y., Cao, Y (2014). Determination of butyltin and phenyltin analogues in sea products by Grignard derivatization and gas chromatography-triple quadrupole tandem mass spectrometry. Analytical Methods 6(23): 9333-9339.

Curtis, T. P., Mara, D.D., Dixo, N.G.H. and Silva, S.A. (1994). Light penetration in waste stabilization ponds. Water Research 28(5): 1031-1038.

Dalton, R. L., Pick, F. R., Boutin, C. and Saleem, A. (2014). Atrazine contamination at the watershed scale and environmental factors affecting sampling rates of the polar organic chemical integrative sampler (POCIS). Environmental Pollution (Barking, Essex : 1987), 189, 134–42. doi:10.1016/j.envpol.2014.02.028

Dauchy, X. (1993). Spéciation des butylétains dans les sédiments marins par couplage chromatographie en phase liquide-plasma à couplage inductif / spectromètrie de masse (HPLC-ICP-MS) Thèse de doctorat, Université de Pau et des Pays de l'Adour.

David, A., Bancon-Montigny, C., Salles, C., Rodier, C. and Tournoud, M.G.(2012). Contamination of riverbed sediments by hazardous substances in the Mediterranean context: Influence of hydrological conditions. Journal of Hydrology 468-469, 76-84.

Davies, A. (2004) Organotin chemistry ISBN 3-527-31023-1 Wiley-VCH Verlag GmbH and Co., KGaA, Weinheim. 438 p.

Davies-Colley, R. J., Donnison, A. M., and Speed, D. J. (1997). Sunlight wavelengths activating faecal indicator microorganisms in waste stabilisation ponds. In Water Science and Technology, 35, 219–225. doi:10.1016/S0273-1223(97)00262-X.

Davies-Colley, R. J., Donnison, A. M., Speed, D. J., Ross, C. M., and Nagels, J. W. (1999). Inactivation of faecal indicator micro-organisms in waste stabilisation ponds: Interactions of environmental factors with sunlight. Water Research, 33, 1220–1230. doi:10.1016/S0043-1354(98)00321-2

De Bettencourt, A.M.M., Andreae, M.O., Cais, Y., Gomes, M.L., Schebek, L., Vilas Boas, L.F. and Rapsomanikis S. (1999). Organotin in the Tagus estuary. Aquatic Ecology 33(3): 271-280.

De Carvalho Oliveira, R., and Santelli, R. E. (2010). Occurrence and chemical speciation analysis of organotin compounds in the environment: a review. Talanta, 82(1), 9–24. doi:10.1016/j.talanta.2010.04.046

De la Cal, A., Kuster, M., de Alda, M. L., Eljarrat, E. and Barceló, D. (2008). Evaluation of the aquatic passive sampler Chemcatcher for the monitoring of highly hydrophobic compounds in water. Talanta, 76(2), 327–32. doi:10.1016/j.talanta.2008.02.049

De Smaele, T., Verrept, P., Moens, L., and Dams, R. (1995). A flexible interface for the coupling of capillary gas chromatography with inductively coupled plasma mass spectrometry. Spectrochimica Acta, 50, 1409–1416.

Díez, S. (2005). Survey of organotin compounds in rivers and coastal environments in Portugal 1999-2000. Environmental Pollution (Barking, Essex : 1987), 136(3), 525–36. doi:10.1016/j.envpol.2004.12.011

Donard, O. F. X., Quevauviller, P.and Bruchet A.(1993). Tin and organotin speciation during wastewater and sludge treatment processes. Water Research 27(6): 1085-1089.

Dwivedi, J. and Trombetta, L.D.(2006). Acute Toxicity And Bioaccumulation Of Tributyltin In Tissues Of Urolophus jamaicensis (Yellow Stingray). Journal of Toxicology and Environmental Health, Part A 69(14): 1311-1323.

EC. (2009). Suivi de l ' évaluation de 1993 du risque écologique des substances organostanniques inscrites sur la Liste intérieure du Canada. Retrieved from http://www.ec.gc.ca/lcpe-cepa/default.asp?lang=Frandn=B3B78BAF-1andoffset=6andtoc=show

El Hachimi, O. (2012). Traitement des eaux usées par lagunage naturel en milieu désertique (oasis de figuig) : performances épuratoires et aspect phytoplanctonique; Thèse Université Mohamed 1er, Faculté Des Sciences, Oujda. 140p.

Fang, L., Borggaard, O. K., Marcussen, H., Holm, P. E., and Bruun Hansen, H. C. (2010). The pH-dependent adsorption of tributyltin to charcoals and soot. Environmental Pollution (Barking, Essex : 1987), 158(12), 3642–9. doi:10.1016/j.envpol.2010.08.003

Fent, K. (1996). Organotin compounds in municipal wastewater and sewage sludge: contamination, fate in treatment process and ecotoxicological consequences. Science of The Total Environment, 185(1-3), 151–159. doi:10.1016/0048-9697(95)05048-5

Fent, K., and Muller, M. D. (1991). Occurrence of Organotins in Municipal Wastewater and Sewage Sludge and Behavior in a Treatment Plant. Environmental Science Technology, 25(3), 489–493.

Flores, M., M. Bravo, et al. (2011). Tartaric acid extraction of organotin compounds from sediment samples. Microchemical Journal 98(1): 129-134.

Forsyth, D. S. and C. Cleroux (1991). Determination of butyltin, methyltin and tetraalkyltin in marine food products with gas chromatography-atomic absorption spectrometry. Talanta 38(9): 951-957.

Fu, J., B. Mai, G. Sheng, G. Zhang, X. Wang, P. a. Peng, et al. (2003). Persistent organic pollutants in environment of the Pearl River Delta, China: an overview. Chemosphere 52(9): 1411-1422.

Gadd, G. M. (2000). Microbial interactions with tributyltin compounds: detoxification, accumulation, and environmental fate. The Science of the Total Environment, 258(1-2), 119–27. Retrieved from http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/11007284

Gao, J. M., K. Zhang, et al. (2014). Occurrence of organotin compounds in river sediments under the dynamic water level conditions in the Three Gorges Reservoir Area, China. Environmental Science and Pollution Research 22(11): 8375-8385.

Garcia, J. M., R. Bourrouet, A. Peñuelas G., Freixes A. (2000). Wastewater treatment by pond systems: Experiences in Catalonia, Spain. . Water Sci. Technol. 42(10-11): 35-42.

Gardner, M., Jones, V., Comber, S., Scrimshaw, M. D., Coello-Garcia, T., Cartmell, E., … Ellor, B. (2013). Performance of UK wastewater treatment works with respect to trace contaminants. The Science of the Total Environment, 456-457, 359–69. doi:10.1016/j.scitotenv.2013.03.088

Gianguzza, A., Giuffrè, O., Piazzese, D., and Sammartano, S. (2012). Aqueous solution chemistry of alkyltin(IV) compounds for speciation studies in biological fluids and natural waters. Coordination Chemistry Reviews, 256(1-2), 222–239. doi:10.1016/j.ccr.2011.06.027

Gipperth, L. (2009). The legal design of the international and European Union ban on tributyltin antifouling paint: direct and indirect effects. Journal of Environmental Management, 90 Suppl 1(September 2007), S86–95. doi:10.1016/j.jenvman.2008.08.013

Gómez Cerezo, R., Suárez, M. L., and Vidal-Abarca, M. R. (2001). The performance of a multi-stage system of constructed wetlands for urban wastewater treatment in a semiarid region of SE Spain. Ecological Engineering, 16, 501–517. doi:10.1016/S0925-8574(00)00114-2

González-Toledo, E., Compañó, R., Granados, M., & Dolors Prat, M. (2003). Detection techniques in speciation analysis of organotin compounds by liquid chromatography. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, *22*(1), 26–33. doi:10.1016/S0165-9936(03)00107-9.

Gui-bin, J., Qun-fang, Z., Ji-yan, L., & Di-jing, W. (2001). Occurrence of butyltin compounds in the waters of selected lakes, rivers and coastal environments from China, *115*.

Graceli, J. B., G. C. Sena, et al. (2013). Organotins: A review of their reproductive toxicity, biochemistry, and environmental fate. Reproductive Toxicology 36: 40-52.

Gratziou, M. and M. Chalatsi (2013). Use of waste stabilization ponds' systems in Mediterranean Europe. Desalination and Water Treatment 51(13-15): 3018-3025.

Grillot, C. (2006). Fonctionnement hydrologique et dynamique des nutriments d ' une rivière intermittente méditerranéenne en étiage et en crues. Analyse spatiale et temporelle.Thèse Université Montpellier 2

Gui-bin, J., Z. Qun-fang, et al. (2001). Occurrence of butyltin compounds in the waters of selected lakes, rivers and coastal environments from China. Environmental Pollution 115(1): 81-87.

Gunold, R., Schäfer, R. B., Paschke, A., Schüürmann, G., & Liess, M. (2008). Calibration of the Chemcatcher passive sampler for monitoring selected polar and semi-polar pesticides in surface water. Environmental Pollution (Barking, Essex : 1987), 155(1), 52–60. doi:10.1016/j.envpol.2007.10.037

Hagger, J., Depledge, M. H., and Galloway, T. S. (2005). Toxicity of tributyltin in the marine mollusc Mytilus edulis. Marine Pollution Bulletin, 51(8-12), 811–6. doi:10.1016/j.marpolbul.2005.06.044

Hale, S. E., Martin, T. J., Goss, K.-U., Arp, H. P. H., & Werner, D. (2010). Partitioning of organochlorine pesticides from water to polyethylene passive samplers. Environmental Pollution (Barking, Essex : 1987), 158(7), 2511–7. doi:10.1016/j.envpol.2010.03.010

Harino, H., Ohji, M., Wattayakorn, G., Adulyanukosol, K., Arai, T., and Miyazaki, N. (2007). Accumulation of organotin compounds in tissues and organs of stranded whales along the coasts of Thailand. Archives of Environmental Contamination and Toxicology, 53(1), 119–25. doi:10.1007/s00244-006-0128-x

Harris, C. K., and Wiberg, P. (2002). Across-shelf sediment transport : Interactions between suspended sediment and bed sediment. Journal of geophysical research, 107.pages

Hatzinger, P. B. and M. Alexander (1995). Effect of Aging of Chemicals in Soil on Their Biodegradability and Extractability. Environmental Science & Technology 29(2): 537-545.

Hayzoun, H., C. Garnier, G. Durrieu, V. Lenoble, C. Bancon-Montigny, A. Ouammou, et al. (2014). Impact of rapid urbanisation and industrialisation on river sediment metal contamination. Environmental Monitoring and Assessment 186(5): 2851-2865.

Heaven, S., A. C. Lock, L. N. Pak and M. K. Rspaev (2003). Waste stabilisation ponds in extreme continental climates: a comparison of design methods from the USA, Canada, northern Europe and the former Soviet Union. Water Science & Technology 48(2): 25-33.

Heaven, S., Banks, C. J., and Zotova, E. A. (2005). Light attenuation parameters for waste stabilisation ponds. Water Science and Technology, 51, 143–152.

Hermosin, M. C., P. Martin and J. Cornejo (1993). Adsorption mechanisms of monobutyltin in clay minerals. Environmental Science & Technology 27: 2606-2611.

Hoch, M. (2001). Organotin compounds in the environment- an overview. Applied Geochemistry 16(7-8): 719-743.

Hoch, M., Alonso-Azcarate, J., and Lischick, M. (2002). Adsorption behavior of toxic tributyltin to clay-rich sediments under various environmental conditions. Environmental Toxicology and Chemistry / SETAC, 21(7), 1390–7. Retrieved from http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/12109738

Hoch, M., Alonso-Azcarate, J., and Lischick, M. (2003). Assessment of adsorption behavior of dibutyltin (DBT) to clay-rich sediments in comparison to the highly toxic tributyltin (TBT). Environmental Pollution (Barking, Essex : 1987), 123(2), 217–27. Retrieved from http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/12628201

Hoch, M., and Bandara, A. (2005). Determination of the adsorption process of tributyltin (TBT) and monobutyltin (MBT) onto kaolinite surface using Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 253(1-3), 117–124. doi:10.1016/j.colsurfa.2004.10.118

Hoch, M., and Schwesig, D. (2004). Parameters controlling the partitioning of tributyltin (TBT) in aquatic systems. Applied Geochemistry, 19(3), 323–334. doi:10.1016/S0883-2927(03)00131-8

Hodge, V. F., S.L. Seidel and E.D. Goldberg. (1979). Determination of tin(IV) and organotin compounds in natural waters, coastal sediments, and macro algae by atomic absorption spectrometry. Anal. Chem. 51: 1256-1259.

Hsia, M.-P., and Liu, S.-M. (2003). Accumulation of organotin compounds in Pacific oysters, Crassostrea gigas, collected from aquaculture sites in Taiwan. The Science of the Total Environment, 313(1-3), 41–8. doi:10.1016/S0048-9697(03)00329-2

Ibrahim, I. (2013). Study of the applicability of passive samplers POCIS and Chemcatcher for monitoring pesticides in aquatic systems, Ecole Nationale Supèrieure des Mines de Saint-Etienne.

Inagaki K, T. A., Watanabe T, Aoyagi Y, Yarita T, Okamoto K, Chiba K. (2007). Certification of butyltins and phenyltins in marine sediment certified reference material by species-specific isotope-dilution mass spectrometric analysis using synthesized 118Sn-enriched organotin compounds. Anal Bioanal Chem 387(7): 2325-2334.

Jarde, E. (2002). Thèse: Composition organique de boues résiduaires de stations d'épuration lorraines: caractérisation moléculaire et effets de la biodégradation. Retrieved from https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00007882/document

Jiang, G.-b., Q.-f. Zhou, J.-y. Liu and D.-j. Wu (2001). Occurrence of butyltin compounds in the waters of selected lakes, rivers and coastal environments from China. Environmental Pollution 115(1): 81-87.

Jones Bernardes Graceli, Gabriela Cavati Sena, Pedro Francisco Iguatemy Lopes, Gabriela Carvalho Zamprogno, Mércia Barcellos da Costa, Ana Flavia Locateli Godoi, Dayana Moscardi dos Santosd, Mary Rosa Rodrigues de Marchie, Marcos Antonio dos Santos Fernandezf.(2013). Organotins: A review of their reproductive toxicity, biochemistry, and environmental fate. *Reproductive Toxicology*. 36, 40–52. doi:10.1016/j.reprotox.2012.11.008

Kadokami, K., Uehiro, T., Morita, M., & Fuwa, K. (1988). Determination of Organotin Compounds in Water by Bonded-phase Extraction and High-performance Liquid Chromatography With Long-tube Atomic Absorption Spectrometric Detection*. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, *3*(January), 187–191

Kannan, K., Senthilkumar, K., and Giesy, J. P. (1999). Occurrence of Butyltin Compounds in Human Blood. Environmental Science and Technology, 33(10), 1776–1779. doi:10.1021/es990011w

Kawai, S., Kurokawa, Y., Harino, H., and Fukushima, M. (1998). Degradation of tributyltin by a bacterial strain isolated from polluted river water. Environmental Pollution, 102, 259–263.

Kayombo, S. (2005). Waste stabilization ponds and constructed wetlands design manual. … Center,(Jan. 11, …, 1–59. International Environmental Technology Centre (IETC)

Kim, N. S., Shim, W. J., Yim, U. H., Ha, S. Y., An, J. G., & Shin, K. H. (2011). Three decades of TBT contamination in sediments around a large scale shipyard. *Journal of Hazardous Materials*, *192*(2), 634–42. doi:10.1016/j.jhazmat.2011.05.065

Konieczka, P., Sejerøe-Olsen, B., Linsinger, T. P. J., & Schimmel, H. (2007). Determination of tributyltin (TBT) in marine sediment using pressurised liquid extraction-gas chromatography-isotope dilution mass spectrometry (PLE-GC-IDMS) with a hexane-tropolone mixture. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, *388*, 975–978. doi:10.1007/s00216-007-1285-0

Kram, M. L., Stang, P. M., Seligman, P. F. (1989). Adsorption and desorption of tributyltin in sediments of San Diego Bay and Pearl Harbor. Applied Organometallic Chemistry 3: 523-536.

Landmeyer, J. E., T. L. Tanner and B. E. Watt (2004). Biotransformation of Tributyltin to Tin in Freshwater River-Bed Sediments Contaminated by an Organotin Release. Environ. Sci. Technol. 38(15): 4106-4112.

Langston, W. J., and Pope, N. D. (1995). Determinants of TBT adsorption and desorption in estuarine sediments. Marine Pollution Bulletin, 31(1-3), 32–43. doi:10.1016/0025-326X(95)91269-M

Laughlin, R. B., H. E. Guard, et al. (1986). Tributyltin in seawater : speciation and octanol-water partition coefficient. Environmental Science & Technology 20: 201-204.

Lee, C.-C., Wang, T., Hsieh, C.-Y., and Tien, C.-J. (2005). Organotin contamination in fishes with different living patterns and its implications for human health risk in Taiwan. Environmental Pollution (Barking, Essex : 1987), 137(2), 198–208. doi:10.1016/j.envpol.2005.02.011

Lee, R. F., A. O. Valkirs and P. F. Seligman (1987). Fate of tributyltin in estuarine waters. Oceans 87 4: 1411-1415.

Lee, S. Y., Kim, S. J., Chung, S. Y., and Jeong, C. H. (2004). Sorption of hydrophobic organic compounds onto organoclays. Chemosphere, 55(5), 781–5. doi:10.1016/j.chemosphere.2003.11.007

Lekkas, T., G. Kolokythas, A. Nikolaou, M. Kostopoulou, A. Kotrikla, G. Gatidou, et al. (2004). Evaluation of the pollution of the surface waters of Greece from the priority compounds of List II, 76/464/EEC Directive, and other toxic compounds. Environment International 30(8): 995-1007.

Lespes, G., Potin-gautier, S. A. M., Bancon-Montigny, C. H., and Aguerre, S. (2005). Organotin spéciation in waters and sédiments in the Adour-Garonne basin. Revue des sciences de l'eau, 18(May), 47–63.

Lienard, A., Boutin, C., Molle, P., Racault, Y., Brissaud, F. and Picot, B. (2004). Constructed Wetlands and Waste Stabilization Ponds for municipal wastewater treatment en France : comparison of performance and maintenance operations in terms of durability and reliability. In 9ème conférence sur les marais artificiels et 6ème conférence sur le lagune naturel, Avignon, France.11 p. https://hal.archives-ouvertes.fr/hal-00508167/document

Limaverde, A. M., Wagener, A. D. L. R., Fernandez, M. a, Scofield, A. D. L., and Coutinho, R. (2007). Stramonita haemastoma as a bioindicator for organotin contamination in coastal environments. Marine Environmental Research, 64(3), 384–98. doi:10.1016/j.marenvres.2007.03.001

Liu, G., Zhang, G., Li, J., Li, X., Peng, X., & Qi, S. (2006). Spatial distribution and seasonal variations of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) using semi-permeable membrane devices (SPMD) and pine needles in the Pearl River Delta, South China. Atmospheric Environment, 40(17), 3134–3143. doi:10.1016/j.atmosenv.2006.01.027

Liu, W.-H., Chiu, Y.-W., Huang, D.-J., Liu, M.-Y., Lee, C.-C., and Liu, L.-L. (2006). Imposex in the golden apple snail Pomacea canaliculata in Taiwan. The Science of the Total Environment, 371(1-3), 138–43. doi:10.1016/j.scitotenv.2006.08.037

Lu, M., Wu, X.-J., Zeng, D.-C., and Liao, Y. (2012). Distribution of PCDD/Fs and organometallic compounds in sewage sludge of wastewater treatment plants in China. Environmental Pollution (Barking, Essex : 1987), 171, 78–84. doi:10.1016/j.envpol.2012.07.035

Lu, Y., & Wang, Z. (2003). Accumulation of organochlorinated pesticides by triolein-containing semipermeable membrane device (triolein-SPMD) and rainbow trout. Water Research, 37(10), 2419–25. doi:10.1016/S0043-1354(03)00003-4

Maguire, R. J. (2000). Review of the persistence, bioaccumulation and toxicity of tributyltin in aquatic environments in relation to Canada's toxic substances management policy. Water Quality Research Journal of Canada 35: 633-679.

Maguire, R. J. and R. J. Tkacz (1985). Degradation of the tri-n-butyltin species in water and sediment from Toronto Harbor. J. Agric. Food Chem. 33(5): 947-953.

Maguire, R. J. C., Carey, J.H.; Hale, E.J. (1983). Degradation of tri-n-butyltin species in water. Journal of Agricultural and Food Chemistry 31, n°5: 1060-1065.

Maguire, R. J., R. J. Tkacz, Y. K. Chau, G. A. Bengert and P. T. S. Wong (1986). Occurrence of organotin compounds in water and sediment in Canada. Chemosphere 15(3): 253-274.

Maguire, R. J., Y. K. Chau, G. A. Bengert, E. J. Hale, P. T. S. Wong and O. Kramar (1982). Occurrence of organotin compounds in Ontario lakes and rivers. Environmental Science and Technology 16(10): 698-702.

Makoto NAGASE1), Kiyoshi HASEBE2)Determination of Tributyltin and Triphenyltin Compounds in Fish by Gas Chromatography with Flame Photometric Detection. Analytical Sciences.Vol. 9 (1993) No. 4 P 517-522.doi: http://doi.org/10.2116/analsci.9.517.

Mailler, R., Gasperi, J. Chebbo, G. and Rocher, V. (2014). Priority and emerging pollutants in sewage sludge and fate during sludge treatment. Waste Manage 34(7): 1217-1226.

Mara, D. D., Cogman, C. A., Simkins, P., and Schembri, M. C. A. (1998). Performance of the Burwarton Estate Waste Stabilization Ponds. Water and Environment Journal, 12, 260–264. doi:10.1111/j.1747-6593.1998.tb00182.x

Mara, D. D., Mills, S. W., Pearson, H. W., and Alabaster, G. P. (1992). Waste Stabilization Ponds: A Viable Alternative for Small Community Treatment Systems. Water and Environment Journal, 6, 72–78. doi:10.1111/j.1747-6593.1992.tb00740.x

Marcic, C. (2005). Thèse: Evaluation du transfert des polluants organostanniques dans le système sol – plante à partir de l'épandage de boue de station d'épuration.

Marcic, C., Le Hecho, I., Denaix, L., & Lespes, G. (2006). TBT and TPhT persistence in a sludged soil. *Chemosphere*, *65*(11), 2322–32. doi:10.1016/j.chemosphere.2006.05.007

Martínez, R. A., Palacios-Corvillo, M. a, Greenwood, R., Mills, G. a, Vrana, B., & Gómez-Gómez, M. M. (2008). Calibration and use of the Chemcatcher passive sampler for monitoring organotin compounds in water. *Analytica Chimica Acta*, *618*(2), 157–67. doi:10.1016/j.aca.2008.04.052

Masselot, G., & Michel, J. (2011). Synthèse bibliographique relative aux capteurs passifs utilisés pour la mesure de la qualité des eaux souterraines. RAPPORT D"ÉTUDE 29/05/2011 -N° INERIS DRC-11-105722-05324A

Matamoros, V., and Salvadó, V. (2012). Evaluation of the seasonal performance of a water reclamation pond-constructed wetland system for removing emerging contaminants. Chemosphere, 86, 111–117. doi:10.1016/j.chemosphere.2011.09.020

Matamoros, V., J. Garcia, et al. (2006). Behavior of Selected Pharmaceuticals in Subsurface Flow Constructed Wetlands: A Pilot-Scale Study. Environ. Sci. Technol. 39(14): 5449-5454.

Mazzella N., M. Coquery, C. Miège, C. Berho, J.-P. Ghestem, A. Togola, J.-L. Gonzalez, C. Tixier, S. Lardy-Fontan (2011). Applicabilité des échantillonneurs passifs dans le cadre de la DCE. Irstea, 80 p.

Meador, J., Varanasi ,U, Krone ,CA, Dyer, DW (1997). Toxicity of sediment-associated tributyltin to infaunal invertebrates: Species comparison and the role of organic carbon. Marine Environmental Research 43, n°3,: 219-241.

MEEDDAT. (2013). Note complémentaire à la mise en place de la circulaire du 5 janvier 2009 à l ' attention des inspecteurs et des exploitants, 1–4. Retrieved from http://www.ineris.fr/rsde/doc/docs rsde/DRC-08-94591-06911D_Note-Substances.pdf

Mendes, B. S., Do Nascimento, M. J., Pereira, M. I., Bailey, G., Lapa, N., Morais, J., and Oliveira, J. S. (1994). Ecoclimatic influence on waste stabilization ponds (WSP) efficiencies: Case study of the Sesimbra system. In Water Science and Technology (Vol. 30, pp. 269–279).

Meng, P.-J., Wang, J.-T., Liu, L.-L., Chen, M.-H., and Hung, T.-C. (2005). Toxicity and bioaccumulation of tributyltin and triphenyltin on oysters and rock shells collected from Taiwan maricuture area. The Science of the Total Environment, 349(1-3), 140–9. doi:10.1016/j.scitotenv.2005.01.016

Mermet, J., and Poussel, E. (1992). Couplage plasma induit par haute fréquence - spectrométrie de masse. Techniques de L'ingénieur, p2720.

Mersiowsky, I., Brandsch, R., and Ejlertsson, J. (2001). Organic Compounds in the Environment Screening for Organotin Compounds in European Landfill Leachates. Journal of Environmental Quality, 30(October), 1604–1611.

Müller , M. D. (1984). Tributyltin detection at trace levels in water & sediments using GC with flame-phtometric detection & GC-MS. Fresenius Journal of Analytical Chemistry 317: 32-36.

Müller, M. D. (1987). Comprehensive trace level determination of organotin compounds in environmental samples using high-resolution gas chromatography with flame photometric detection. Analytical Chemistry 59(4): 617-623.

Müller, M., Renberg, L., & Rippen, G. (1988). TRIBUTYLTIN IN THE ENVIRONMENT SOURCES, FATE AND DETERMINATION. COMMISSION OF THE EUROPEAN COMMUNITIES, EUR 11562.

Müller, M. D., L. Renberg and G. Rippen (1989). Tributyltin in the environment - sources, fate and determination an assessment of present status and research needs. Chemosphere 18(9-10): 2015-2042.

Murata, S., Takahashi, S., Agusa, T., Thomas, N. J., Kannan, K., and Tanabe, S. (2008). Contamination status and accumulation profiles of organotins in sea otters (Enhydra lutris) found dead along the coasts of California, Washington, Alaska (USA), and Kamchatka (Russia). Marine Pollution Bulletin, 56(4), 641–9. doi:10.1016/j.marpolbul.2008.01.019

Naddafi, K., M. S. Hassanvand, E. Dehghanifard, D. Faezi Razi, S. Mostofi, N. Kasaee, et al. (2009). Performance evaluation of wastewater stabilization ponds in Arak-Iran. Iran. J. Environ. Health. Sci. Eng. 6(1): 41-46.

Nagase, M., Hasebe, K (1993). Determination of tributyltin & triphenyltin compounds in fish by gas chromatography with flame photometric detection. Analytical Sciences 9: 517-522.

Nagase, M., Kondo, H, Hasebe, K (1995). Determination of tributyltin & triphenyltin compounds in hair & fish using a hydrolysis technique & gas chromatography with flame photometric detection. Analyst 120: 1923-1926.

Navio, J. A., Pablos, F., and Cerrillos, C. (1993). UV photolytic degradation of butyltin chlorides in water. j.Photochem. Photobiol. A: Chem, 71, 97–102.

Nielsen, J. B., and Strand, J. (2002). Butyltin compounds in human liver. Environmental Research, 88(2), 129–33. doi:10.1006/enrs.2001.4321

Nikolaou, A. D., Gatidou, G. M., Golfinopoulos, S. K., Thomaidis, N., and Lekkas, T. D. (2007). A one-year survey of organotin compounds in the reservoirs supplying the drinking water treatment plants of Athens, Greece. Desalination, 210(1-3), 24–30. doi:10.1016/j.desal.2006.05.029

Noventa, S., J. Barbaro, et al. (2015). A fast and effective routine method based on HS-SPME–GC–MS/MS for the analysis of organotin compounds in biota samples. Analytica Chimica Acta 858: 66-73.

Nsengimana, H., Cukrowska, E. M., Dinsmore, A., Tessier, E., and Amouroux, D. (2009). In situ ethylation of organolead, organotin and organomercury species by bromomagnesium tetraethylborate prior to GC-ICP-MS analysis. Journal of Separation Science, 32, 2426–2433. doi:10.1002/jssc.200900204

Nyoni, H., Chimuka, L., Vrana, B., Cukrowska, E., Tutu, H. (2010). Optimisation of the membrane-assisted passive sampler and its comparison with solid phase extraction technique. Water SA, 36, 4.

Oehlmann, J., Di Benedetto, P., Tillmann, M., Duft, M., Oetken, M., and Schulte-Oehlmann, U. (2007). Endocrine disruption in prosobranch molluscs: evidence and ecological relevance. Ecotoxicology (London, England), 16(1), 29–43. doi:10.1007/s10646-006-0109-x.

Olofsson, U., Bignert, A. and Haglund, P. (2012). Time-trends of metals and organic contaminants in sewage sludge. Water Res 46(15): 4841-4851.

Olson, G.J. and F.E. Brinkman, 1986. Biodegradation of TBT by Chesapeake Bay microorganisms. In: Proceedings of Oceans ~86. Organotin Symposium, Washington DC.

Pannier, F., Astruc, A , Astruc, M, Morabito, R (1996). Determination of butyltin compounds in mussel samples : A comparative study of analytical procedures. Applied Organometallic Chemistry 10: 471-476.

Papadopoulos, A., Parisopoulos, G., Papadopoulos, F., and Karteris, A. (2003). Sludge accumulation pattern in an anaerobic pond under Mediterranean climatic conditions. Water Research, 37, 634–644.

Paucot, H., and Potin-Gautier, M. (2010). ICP-MS : couplage plasma induit par haute fréquence – spectrométrie de masse. Techniques de L'ingénieur, p2720. pages

Pesce, S., Morin, S., Lissalde, S., Montuelle, B., & Mazzella, N. (2011). Combining polar organic chemical integrative samplers (POCIS) with toxicity testing to evaluate pesticide mixture effects on natural phototrophic biofilms. Environmental Pollution (Barking, Essex : 1987), 159(3), 735–41. doi:10.1016/j.envpol.2010.11.034

Petty, J. D., Huckins, J. N., Alvarez, D. a, Brumbaugh, W. G., Cranor, W. L., Gale, R. W., … Furlong, E. T. (2004). A holistic passive integrative sampling approach for assessing the presence and potential impacts of waterborne environmental contaminants. Chemosphere, 54(6), 695–705. doi:10.1016/j.chemosphere.2003.08.015

Pignatello, J. J. and B. Xing (1996). Mechanisms of Slow Sorption of Organic Chemicals to Natural Particles. Environ. Sci. Technol. 30(1): 1-11.

Pinochet, H., Tessini, C., Bravo, M., Quiroz, W., and De Gregori, I. (2009). Butyltin compounds and their relation with organic matter in marine sediments from San Vicente Bay-Chile. Environmental Monitoring and Assessment, 155(1-4), 341–53. doi:10.1007/s10661-008-0439-7

Piver, W. T. (1973). Organotin compounds: industrial applications and biological investigation. *Environmental Health Perspectives*, *4*(June), 61–79. Retrieved from http://www.pubmedcentral.nih.gov/articlerender.fcgi?artid=1474848&tool=pmcentrez&rendertype=abstract

Poerschmann, J., F. D. Kopinke and J. Pawliszyn (1997). Solid phase microextraction to study the sorption of organotin compounds onto particulate and dissolved humic organic matter. Environ. Sci. Technol. 31(12): 3629-3636.

Popp, M., Hann, S., and Koellensperger, G. (2010). Environmental application of elemental speciation analysis based on liquid or gas chromatography hyphenated to inductively coupled plasma mass spectrometry--a review. Analytica Chimica Acta, 668(2), 114–29. doi:10.1016/j.aca.2010.04.036

Pretorius, W. G., Ebdon, L., and Rowland, S. J. (1993). Development of a high-temperature gas coupled plasma mass spectrometry interface for the determination of metalloporphyrins. Journal of Chromatography A, 646, 369–375.

Quevauviller, P., Bruchet, A., and Donard, O. F. X. (1991). Leaching of organotin compounds from poly(vinyl chloride) (PVC) material. Applied Organometallic Chemistry, 5(October 1990), 125–129.

Racault, Y. (1997). Le Lagunage naturel. Retrieved from http://epnac.irstea.fr/wp-content/uploads/2012/08/Lagunage_15ans_de_pratique_en_france.pdf Coédition Cemagref Editions, Agence de l'Eau Loire-Bretagne-ISBN 2-85362-453-6

Racault, Y., and Boutin, C. (2004). Le lagunage naturel en France – État de l'art et tendances (pp. 77–86). Retrieved from http://epnac.irstea.fr/wp-content/uploads/2012/08/Lagunage_FRANCE_EAT2004.pdf

Racault, Y., and Boutin, C. (2005). Waste stabilisation ponds on France: State of the art and recent trends. Water Science and Technology, 51, 1–9.

Racault, Y., C. Boutin and A. Seguin (1995). Waste stabilization ponds in france: a report on fifteen years experience. Water Science and Technology 31(12): 91-101.

Radke, B., L. Leczynski, et al. (2008). The content of butyl- and phenyltin derivatives in the sediment from the Port of Gdansk. Chemosphere 73(3): 407-414.

Ramade, F. (2007) Introduction à l'écotoxicologie, fondements et applications, TECandDOC, Lavoisier, Paris, 618.

Rami, A., and EL hamouri, B. (2001). Performances physico-chimiques d'épuration des bassins de stabilisation et du lagunage à haut rendement dans les conditions marocaines, Revue Marocaine Sciences Agronomiques et vétérinaires, 21(2), 65–73.

Rassam, A., Chaouch, A., Bourkhiss, B., and Bourkhiss, M. (2012). Performances de la dégradation de la matière organique par lagunage aéré dans la station d'épuration des eaux usées de la ville d'Oujda. Bulletin de La Société Royale Des Sciences de Liège, 81, 121–125.

Reader, S., Pelletier,E. (1992). Identification & determination of butyltin compounds by gas chromatography-ion trap spectrometry. Analytical Chemistry acta 262: 307-314.

Reid, A. M., C. A. Brougham, et al. (2009). Accelerated solvent-based extraction and enrichment of selected plasticisers and 4-nonylphenol, and extraction of tin from organotin sources in sediments, sludges and leachate soils. Analytica Chimica Acta 634(2): 197-204.

Ritsema, R., De Smaele, T., Moens, L., De Jong, A. S., and Donard, O. F. X. (1998). Determination of butyltins in harbour sediment and water by aqueous phase ethylation GC-ICP-MS and hydride generation GC-AAS. Environmental Pollution, 99, 271–277. doi:10.1016/S0269-7491(97)00128-0

Russell, F. cole, Graham, A. M., Ruth, P., Thi, B., Birchenough, A., Kröger, S., & R Fones, G. (2015). Trends in Environmental Analytical Chemistry Trends in the analysis and monitoring of organotins in the aquatic environment. *Trends in Environmental Analytical Chemistry*, *8*, 1–11. doi:10.1016/j.teac.2015.05.001

Sabah, A., Bancon-Montigny, C., Tournoud, M-G., Delalonde, M., Rondet, E., Wisniewski, C. (2013) Organotin compounds in lagooning treatment plant: occurrence and behaviour. 14th EuCheMS International Conference on Chemistry and the Environment- Barcelona, June 25 - 28, 2013.

Sabah, A., C. Bancon-Montigny, et al. (2016). Occurrence and removal of butyltin compounds in a waste stabilisation pond of a domestic waste water treatment plant of a rural French town. Chemosphere 144: 2497-2506.

Sarafraz-yazdi, A., & Amiri, A. (2010). Liquid-phase microextraction. *Trends in Analytical Chemistry*, *29*(1), 1–14. doi:10.1016/j.trac.2009.10.003

Sandrine Aguerre, Christophe Pécheyran, Gaëtane Lespes, Eva Krupp, Olivier F. X. Donard, Martine Potin-Gautier.(2001).Optimisation of the hyphenation between solid-phase microextraction, capillary gas chromatography and inductively coupled plasma atomic emission spectrometry for the routine speciation of organotin compounds in the environment. Journal of Analytical Atomic Spectrometry. J. Anal. At. Spectrom.,16, 1429-1433. DOI: 10.1039/B106030A.

Schäfer, R. B., Paschke, A., & Liess, M. (2008). Aquatic passive sampling of a short-term thiacloprid pulse with the Chemcatcher: impact of biofouling and use of a diffusion-limiting membrane on the sampling rate. Journal of Chromatography. A, 1203(1), 1–6. doi:10.1016/j.chroma.2008.05.098

Schebek, L., Andreae, M.O. (1991). Determination of methyltin & butyltin in environmental water and sediment samples. International Journal of Environmental Analytical Chemistry 45: 257-273.

Scrimshaw, M. D., Hala, D., Okiemute, a. E., Cartmell, E., and Lester, J. N. (2013). Removal Processes for Tributyltin During Municipal Wastewater Treatment. Water, Air, and Soil Pollution, 224(2), 1400. doi:10.1007/s11270-012-1400-5

Seligman, P. F., A. O. Valkirs and R. F. Lee (1986). Degradation of tributyltin in San Diego Bay, California, waters. Environmental Science and Technology 20(12): 1229-1235.

Senzia, M. A., Mashauri, D. A., and Mayo, A. W. (2003). Suitability of constructed wetlands and waste stabilisation ponds in wastewater treatment: Nitrogen transformation and removal. Physics and Chemistry of the Earth, 28, 1117–1124. doi:10.1016/j.pce.2003.08.033

Sharif, F., Westerhoff, P., & Herckes, P. (2014). Impact of hydraulic and carbon loading rates of constructed wetlands on contaminants of emerging concern (CECs) removal. *Environmental Pollution (Barking, Essex : 1987)*, *185*, 107–15. doi:10.1016/j.envpol.2013.10.001

Shilton, A., and Harrison, J. (2003). Development of guidlines for improved hydraulic design of waste stabilisation ponds. In Water Science and Technology 48, 173–180.

Shioji, H., Tsunoi, S., Harino, H., & Tanaka, M. (2004). Liquid-phase microextraction of tributyltin and triphenyltin coupled with gas chromatography-tandem mass spectrometry: Comparison between 4-fluorophenyl and ethyl derivatizations. *Journal of Chromatography A*, *1048*, 81–88. doi:10.1016/j.chroma.2004.07.016

Shreadah, M. A., Ghani, S.A.A., Hawash, H.B.I., El Samie, A.A. and Ahmed, A.E.M.M. (2014). Organotin Compounds in Sediments of Northern Lakes, Egypt. Journal of Environmental Protection 4: 1654-1666.

Shue, M. F., T. C. Chen, L. M. Bellotindos and M. C. Lu (2014). Tributyltin distribution and producing androgenic activity in water, sediment, and fish muscle. Journal of Environmental Science and Health - Part B Pesticides, Food Contaminants, and Agricultural Wastes 49(6): 432-438.

Smitiene, V., Semasko, I., & Vickackaite, V. (2014). Speciation of methyltins by dispersive liquid-liquid microextraction and gas chromatography with mass spectrometry. *Journal of Separation Science*, *37*, 1989–1995. doi:10.1002/jssc.201400074

Soler, A., F. Torrella, J. Saez, I. Martinez, J. Nicolas, J. Liorens, et al. (1995). Performance of two municipal sewage stabilization pond systems with high and low loading in South-eastern Spain. Water Sci. Technol. 31(12): 81-90.

Sonak, S., Pangam, P., Giriyan, A., and Hawaldar, K. (2009). Implications of the ban on organotins for protection of global coastal and marine ecology. Journal of Environmental Management, 90 Suppl 1(February 2008), S96–108. doi:10.1016/j.jenvman.2008.08.017

Sousa, A., Matsudaira, C., Takahashi, S., Tanabe, S., and Barroso, C. (2007). Integrative assessment of organotin contamination in a southern European estuarine system (Ria de Aveiro, NW Portugal): tracking temporal trends in order to evaluate the effectiveness of the EU ban. Marine Pollution Bulletin, 54(10), 1645–53. doi:10.1016/j.marpolbul.2007.07.005

Strand, J., and Jacobsen, J. A. (2005). Accumulation and trophic transfer of organotins in a marine food web from the Danish coastal waters. The Science of the Total Environment, 350(1-3), 72–85. doi:10.1016/j.scitotenv.2005.02.039

Takahashi, S., Mukai, H., Tanabe, S., Sakayama, K., and Miyazaki, T. (1999). Butyltin residues in livers of humans and wild terrestrial mammals and in plastic products. Environmental Pollution, 106, 1993–1998.

Tessier, E., Amouroux, D., Morin, A., Christian, L., Thybaud, E., Vindimian, E., and Donard, O. F. X. (2007). (Tri)butyltin biotic degradation rates and pathways in different compartments of a freshwater model ecosystem. The Science of the Total Environment, 388(1-3), 214–33. doi:10.1016/j.scitotenv.2007.08.047

Tessier, L. (2004). Thèse: Transport et caracterisation des matières en suspension dans le bassin versant de la seine : identification de signatures naturelles et anthropiques.

Thomaidis, N. S., Stasinakis, A. S., Gatidou, G., Morabito, R., Massanisso, P., and Lekkas, T. D. (2007). Occurrence of Organotin Compounds in the Aquatic Environment of Greece. Water, Air, and Soil Pollution, 181(1-4), 201–210. doi:10.1007/s11270-006-9293-9

Thomas, R. (2001). A beginner's guide to ICP-MS. Spectroscopy, 16, 4. Retrieved from http://www.geo.utep.edu/pub/jasper/isotope/pdf_notes/ICPMS.pdf

US Epa. (2003). Ambient Aquatic Life Water Quality Criteria for Tributyltin (TBT) - Final (p. 131). WASHINGTON D.C. Retrieved from http://water.epa.gov/scitech/swguidance/standards/criteria/aqlife/tributyltin/fs-final.cfm#what

US EPA. (2011). Principles of Design and Operations of Wastewater Treatment Pond Systems f or Plant Operators, Engineers , and Managers. Cincinnati, Ohio.

Vermeirssen ELM, D. C., Escher BI, Van Der Voet J, Hollender J (2012). Transfer kinetics of polar organic compounds over polyethersulfone membranes in the passive samplers pocis and chemcatcher. Environmental Science and Technology 46: 6759-6766.

Vermeirssen, E. L. M., J. Asmin, B. I. Escher, J.-H. Kwon, I. Steimen and J. Hollender (2008). The role of hydrodynamics, matrix and sampling duration in passive sampling of polar compounds with Empore® SDB-RPS disks. Journal of Environmental Monitoring 10(1): 119-128.

Verslycke, T., Poelmans, S., De Wasch, K., Vercauteren, J., Devos, C., Moens, L., Janssen, C. R. (2003). Testosterone metabolism in the estuarine mysid Neomysis integer (Crustacea; Mysidacea) following tributyltin exposure. Environmental Toxicology and Chemistry / SETAC, 22(9), 2030–6. Retrieved from http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/12959527

Voulvoulis, N, Scrimshaw, M. D., and Lester, J. N. (2004). Removal of organotins during sewage treatment: a case study. Environmental Technology, 25(6), 733–740.

Voulvoulis, N., and Lester, J. N. (2006). Fate of organotins in sewage sludge during anaerobic digestion. The Science of the Total Environment, 371(1-3), 373–82. doi:10.1016/j.scitotenv.2006.08.024

Vrana, B., Allan, I. J., Greenwood, R., Mills, G. a., Dominiak, E., Svensson, K., … Morrison, G. (2005). Passive sampling techniques for monitoring pollutants in water. TrAC Trends in Analytical Chemistry, 24(10), 845–868. doi:10.1016/j.trac.2005.06.006

Vrana, B., Mills, G. a, Dominiak, E., & Greenwood, R. (2006). Calibration of the Chemcatcher passive sampler for the monitoring of priority organic pollutants in water. Environmental Pollution (Barking, Essex : 1987), 142(2), 333–43. doi:10.1016/j.envpol.2005.10.033

Waldock, M. J. and J. E. Thain (1983). Shell thickening in Crassostrea gigas: Organotin antifouling or sediment induced? Marine Pollution Bulletin 14(11): 411-415. doi:10.1016/0025-326X(83)90445-9.

Walsh, G. E., L. L. McLaughlan, E. M. Lores, M. K. Louie and C. H. Deans (1985). Effects of organotins on growth and survival of two marine diatoms, Skeletonema costatum and Thalassiosira pseudonana. Chemosphere 14(3): 383-392.

Waldock, M. J., & Thain, J. E. (1983). Shell thickening in Crassostrea gigas: Organotin antifouling or sediment induced? *Marine Pollution Bulletin*, *14*, 411–415. doi:10.1016/0025-326X(83)90445-9

Wang, X., Hong, H., Zhao, D., and Hong, L. (2008). Environmental behavior of organotin compounds in the coastal environment of Xiamen, China. Marine Pollution Bulletin, 57(6-12), 419–24. doi:10.1016/j.marpolbul.2008.04.034

Wasik, A., & Ciesielski, T. (2004). Determination of organotin compounds in biological samples using accelerated solvent extraction, sodium tetraethylborate ethylation, and multicapillary gas chromatography-flame photometric detection. In *Analytical and Bioanalytical Chemistry* (Vol. 378, pp. 1357–1363). doi:10.1007/s00216-003-2423-y

Wasik, A., B. Radke, et al. (2007). Optimisation of pressurised liquid extraction for elimination of sulphur interferences during determination of organotin compounds in sulphur-rich sediments by gas chromatography with flame photometric detection. Chemosphere 68(1): 1-9. doi:10.1016/j.chemosphere.2007.01.006.

Weidenhaupt, A., Arnold, C., B. haderlein, S., and Schwarzenbach, R. (1997). Sorption of Organotin Biocides to Mineral Surfaces. Environmental Science Technology, 31(9), 2603–2609.

Weiss, H., Schirmer, K., and Bopp, S. (2005). Time-integrated monitoring of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in groundwater using the Ceramic Dosimeter passive sampling device, in Journal Of Chromatography A, vol. 1072, p. 137-147, 2005.

WHO. (1987). Mara, D.D. and Pearson, H.W., Waste Stabilization ponds Design: Manual for Mediterranean Europe (p. 101).

WHO. (1999). Concise International Chemical Assessment Document 14 Tributyltin oxide. World Health Organization.

WHO. (2006). Concise International Chemical Assessment Document 73 Mono- and disubstituted methyltin , butyltin , and octyltin compounds. World Health Organization.

World Health Organization, I. (1999). IPCS (the International Program on Chemical Safety) Concise International Chemical Assessment Documents, No. 14, Tributyltin oxide-Geneva

Wuilloud, J. C. ., Wuilloud, R. G., Vonderheide, A. P., and Caruso, J. a. (2004). Gas chromatography/plasma spectrometry—an important analytical tool for elemental speciation studies. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 59(6), 755–792. doi:10.1016/j.sab.2004.03.009

Xiao, Q., Hu, B., and He, M. (2008). Speciation of butyltin compounds in environmental and biological samples using headspace single drop microextraction coupled with gas chromatography-inductively coupled plasma mass spectrometry. Journal of Chromatography A, 1211, 135–141. doi:10.1016/j.chroma.2008.09.089.

Yang, L., Bancon-Montigny, C., Mester, Z., Sturgeon, R. E., Willie, S. N., & Boyko, V. J. (2003). Effects of γ-sterilization on butyltin homogeneity and content in sediments: A GC-ICP-MS study. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, *376*, 85–91. doi:10.1007/s00216-003-1854-9

Zhang, K. G., Shi, J. B., He, B., Xu, W. H., Li, X. D., & Jiang, G. B. (2013). Organotin compounds in surface sediments from selected fishing ports along the Chinese coast. *Chinese Science Bulletin*, *58*, 231–237. doi:10.1007/s11434-012-5406-6

Zhang, D., R. M., Gersberg, W. J. N. and Tan, S.K. (2014). Removal of pharmaceuticals and personal care products in aquatic plant-based systems: A review. Environ Pollut 184(0): 620-639.

Zhou, Q. F., G. B. Jiang and J. Y. Liu (2002). Organotin pollution in China. The Scientific World Journal 2: 655-659.

Zuo, Z., Chen, S., Wu, T., Zhang, J., Su, Y., Chen, Y., & Wang, C. (2011). Tributyltin causes obesity and hepatic steatosis in male mice. *Environmental Toxicology*, *26*, 79–85. doi:10.1002/tox.20531

Annexes

ANNEXE 1 : Le traitement des eaux usées par lagunage

1.1 Utilisations dans le monde

Ce procédé est utilisé dans de nombreux pays à travers le monde. En 2013, Gratziou et Chalatsi ont recensé l'utilisation des systèmes de traitement par lagunage en Europe méditerranéenne, décrivant la situation et l'efficacité de ces systèmes de traitement en France, Grèce, Espagne, Portugal, Italie et Chypre. D'autres pays comme l'Iran utilisent ce type de système pour le traitement des eaux usées urbaines (Naddafi et al. 2009). Concernant ces deux derniers pays très peu de données sont disponibles sur ce sujet.

1.1.1 France

La France est le pays européen, où l'utilisation du lagunage naturel est la plus répandue, avec un total de 3000 stations ; ce procédé représente 20% de l'ensemble du parc national de traitement des eaux usées (Racault et al. 1995 ; Racault, 1997 ; Racault et Boutin (2004, 2005)).

Depuis les années 70, ce procédé a remplacé certaines STEP à boues activées (< 2000 E.H) qui présentaient des dysfonctionnements. En France, 77% des STEP par lagunage naturel servent une population <1000 E.H (Lienard et al., 2004). Seulement quelques-unes traitent les effluents provenant de population importante, comme la STEP de Rochefort-sur-Mer, qui s'étend sur une surface de 40 ha, et traite les effluents d'une population estimée à 50000 E.H, faisant de cette station le plus grand lagunage naturel en France (Gratziou et Chalatsi, 2013).

Les STEP par lagunage sont généralement performantes en France. Dans une étude effectuée sur 178 stations, la concentration moyenne en DBO_5 et DCO dans les effluents des STEP étaient respectivement de 23 et 99mg.L^{-1}, avec une moyenne de 60mg.L^{-1} en MES ; pour cela, un dimensionnement du premier bassin avec 6m^2/E.H et 5m^2/E.H pour les autres bassins, est recommandé (Racault et al., 1995). Le curage des boues est effectué en moyenne tous les 13 ans, leur accumulation dans les bassins est estimée à 2cm/an. L'efficacité du traitement peut être complété par l'ajout de système de filtration avec ou sans plantation de roseaux, afin d'atteindre les critères de déversement dans les milieux récepteurs sensibles (Racault et Boutin , 2005).

1.1.2 Grèce

En Grèce, l'utilisation du lagunage naturel reste assez limitée par rapport aux autres pays européens puisqu'ils représentent seulement 8% de l'ensemble des systèmes de traitement des eaux urbaines résiduaires dans le pays. 90 % de ces procédés sont implantés au nord du pays, surtout dans la région de Serres, et traitent les eaux usées des populations entre 500 et 4000 E.H dans les régions rurales.

Le premier lagunage constitué de trois bassins en série a été installé en 1982 dans la région de Serres, avec une capacité de 1000 E.H. Dans la même région, sur les 10 systèmes implantés, seuls sept d'entre eux sont encore en activité à ce jour et traitent uniquement des effluents provenant principalement d'activités domestiques. Ils ont tous été construits selon le même schéma avec un premier bassin d'une profondeur de 2,5 m, dimensionné pour recevoir un débit journalier de 120L/E.H/j, avec 45g/H/j en DBO_5, 60g/H/j de matières en suspension, et

$5*10^6$/100ml de coliformes totaux, et retenir les eaux entre 15 et 30jours pour un abattement de 30% en DBO_5, avec une concentration de solide au fond de chaque bassin estimée à 6% et un curage des boues tous les 5 ans. Les bassins de maturation ont été conçus pour un temps de séjour de 8 jours, et des effluents ayant les caractéristiques suivantes : 30mg.L^{-1} en DBO5, et 5000 coliformes totaux pour 100ml.

Tous les systèmes possèdent un bassin facultatif d'une profondeur de 2,40 – 2,50 m et trois bassins de maturation de profondeur de 1,50 m ainsi qu'une barrière rocheuse filtrante avant le rejet de l'effluent final favorisant la filtration d'algues (Gratziou et Chalatsi, (2013) ; Chalatsi et Gratziou (2014))

1.1.3 Espagne

La majorité des bassins de lagunage en Espagne sont implantés dans le sud du pays et surtout dans les provinces des villes de Murcia, Alicante et Almeria (Alexiou et Mara, 2003; Garcia et al., 2000 ; Gratziou et Chalatsi, 2013). Parmi ceux-ci, deux lagunages de la région de Murcia ont été dimensionnés pour le traitement d'effluents urbains et industriels (95000 E.H). Ces systèmes reçoivent une charge organique et une quantité de sulfates très importantes, avec 3500 et 5600 kg de DBO_5 par jour, et 400 à 1100 mg.L^{-1} de SO_4^{2-} (Soler et al., 2005). L'abattement en DBO_5 était de 75% en hiver et 84% en été. A Almeria, neuf STEP par lagunage (800 à 10000 E.H), présentaient une concentration inférieure à 200mg.L^{-1} en DCO dans l'effluent final filtré. En Catalogne, huit lagunages sont opérationnels et traitent les effluents de communes où la principale activité est l'agriculture (< 2000E.H) Le plus ancien d'entre eux a été construit en 1985. La plupart des bassins de lagunage espagnols reçoivent les eaux à partir d'un réseau unitaire. Le débit des eaux brutes est compris entre 20 et 800m^3/jour, et toutes les STEP qui utilisent les bassins aérobies comme étape finale déversent leurs effluents directement dans la mer. Les STEP comprennent trois à quatre bassins en série constitués soit de deux bassins de finition suivis de deux bassins anaérobies, soit de deux bassins anaérobies, suivis de deux bassins aérobies (Garcia et al., 2000; Gómez Cerezo et al., 2001; Matamoros et Salvadó., 2012).

1.1.4 Portugal

Le lagunage naturel est largement utilisé dans ce pays européen, qui comptait 64 STEP de ce type en 1998 dont 44 pour le traitement d'effluents domestiques et 20 pour le traitement d'effluents de porcherie. Plus de 50% des lagunages naturels traitant les effluents domestiques sont installés dans la région d'Algarve et servent une population comprise entre 500 et 40000 E.H. Ils comprennent des bassins anaérobies, des bassins de finition et un dernier bassin aérobie, pour un abattement en DBO_5 compris entre 85% et 95% en hiver. Un abattement en DBO_5 plus faible est constaté en été (proche de 60%) du fait des concentrations importantes en algues. Les STEP traitant les effluents de porcherie sont généralement formées de quatre bassins anaérobies en série, pour un abattement en DBO_5 aux alentours de 85%, qui reste insuffisant au vu des concentrations élevées en DBO_5 en sortie des STEP encore comprises entre 200 et 3000 mg.L^{-1} (Mendes et al., 1994 ; Gratziou et Chalatsi, 2013).

1.1.5 Maroc

Le lagunage est le système d'épuration le plus répandu au Maroc, son utilisation a connu une forte évolution depuis les années 2000 du fait des conditions climatiques favorables au fonctionnement de ce type de système, de la disponibilité du terrain à faible coût et de la simplicité d'exploitation. Ainsi, 99% des STEP construites au Maroc sont du type lagunage,

avec plus de 90 STEP par lagunage dans plusieurs villes du royaume (Béni Mellal, Nador, Khouribga, Meknès…). La configuration dominante des STEP est celle comprenant un ou deux bassins anaérobies suivis des bassins de finition, qui peuvent être en parallèle l'hiver et en série l'été (cas de la STEP de la ville de Settat), ou la configuration basée sur des bassins anaérobies, puis des bassins de finition ou aérés, puis des bassins de maturation (cas de la ville de Oujda). Ce qui permet d'atteindre des performances épuratoires en DBO_5 comprises entre 50 et 70% pour les bassins anaérobies et jusqu'à 85% pour les bassins de finitions (Boutayeb et Bouzidi, 2013; Rami et El Hamouri, 2001; Rassam et al., 2012).

1.1.6 Canada

Au Canada le lagunage est utilisé pour le traitement des effluents domestiques provenant de populations comprises entre 100 et 200000 personnes. Dans ce pays, les conditions extrêmes du climat dans certaines régions affectent considérablement le traitement et par conséquent la conception des bassins et le fonctionnement des stations sont différents. Certaines installations fonctionnent en parallèle l'hiver et en série l'été. Dans l'est du Canada, caractérisé par un hiver relativement modéré grâce à l'océan Atlantique, les lagunages sont conçus pour recevoir une charge 17,40 kg/ha/jour en DBO_5, et comportent généralement des lagunes du type finition, et permettent un abattement maximal en été de 85% en DBO_5 et 70% en MES, alors que l'abattement en coliformes dépasse les 99%. Dans le Manitoba, les lagunages sont conçus pour recevoir une charge organique plus importante comprise entre 45 à 55 kg/ha/jour en DBO_5. Des charges organiques plus importantes sont tolérées pour les installations qui fonctionnent en été, avec une profondeur qui varie entre 0,5 et 1,5m (Heaven et al., 2003).

1.1.7 Etats-Unis

Ce pays compte plus de 8000 STEP par lagunage, ce qu représente 50% de l'ensemble du parc de traitement des eaux usées du pays. Ils sont utilisés pour le traitement des effluents domestiques et industriels et fonctionnent dans des climats assez variés et parfois extrêmes. Les bassins sont utilisés soit seuls soit en combinaison avec d'autres types de traitement. Plus de 827 lagunages sont utilisés pour le traitement des effluents industriels, ce qui représente respectivement 29%, 20%, et 7% de l'ensemble des STEP du pays, pour l'industrie des conserves, les abattoirs de bétail et l'industrie chimique. D'autres secteurs industriels comme la fabrication de pâtes à papier et des papeteries, utilise le lagunage comme système de prétraitement, avec des bassins muni d'aérateurs mécaniques, suivi de bassins de finitions, ce qui permet d'une part la diminution des concentrations en matières solides, et d'autre part une élimination en DBO_5allant jusqu'à 95% .

Dans ce pays le fonctionnement des lagunages peut varier en fonction du climat. Dans les régions chaudes, un développement excessif des algues lorsque la température de l'eau dépasse les 30°C, crée des masses flottantes qui empêchent le bon déroulement du traitement. Ces masses d'algues doivent être éliminées soit par désagrégation au jet d'eau ou par l'approfondissement des bassins. Dans les climats très froids, en Alaska par exemple, la formation de glace permet la conservation de la chaleur à l'intérieur de chaque bassin, pour des charges organiques comprises entre 85 et 112 kg/ha/jour en DBO_5, et des temps de séjour compris entre 15 et 20 jours, l'abattement en DBO_5 est compris entre 75% et 80% (US EPA, 2011).

Au Canada le lagunage est utilisé pour le traitement des effluents domestiques provenant de populations comprises entre 100 et 200000 personnes. Dans ce pays, les conditions extrêmes du climat dans certaines régions affectant considérablement le traitement, la conception des

bassins et le fonctionnement des stations sont différents. Certaines installations fonctionnent en parallèle l'hiver et en série l'été. Dans l'est du Canada, caractérisé par un hiver relativement modéré grâce à l'océan Atlantique, les lagunages conçus pour recevoir une charge de 17,40 kg/ha/jour en DBO_5, comportent généralement des lagunes du type finition, et permettent un abattement maximal en été de 85% en DBO_5 et 70% en MES, alors que l'abattement en coliformes dépasse les 99%. Dans le Manitoba, les lagunages sont conçus pour recevoir une charge organique plus importante, comprise entre 45 à 55 kg/ha/jour en DBO_5. Des charges organiques plus importantes sont tolérées pour les installations qui fonctionnent en été, avec une profondeur qui varie entre 0,5 et 1,5m (Heaven et al., 2003).

1.1.8 Etats-Unis

Ce pays compte plus de 8000 STEP par lagunage, ce qui représente 50% de l'ensemble du parc de traitement des eaux usées du pays. Ces lagunages utilisés pour le traitement des effluents domestiques et industriels fonctionnent sous des climats assez variés et parfois extrêmes. Les bassins sont utilisés soit seuls soit en combinaison avec d'autres types de traitement. Plus de 827 lagunages sont utilisés pour le traitement d'effluents industriels, ce qui représente respectivement 29%, 20%, et 7% de l'ensemble des STEP du pays, pour l'industrie des conserves, les abattoirs de bétail et l'industrie chimique. D'autres secteurs industriels comme la fabrication de pâtes à papier et des papeteries, utilise le lagunage comme système de prétraitement, avec des bassins munis d'aérateurs mécaniques, suivis de bassins de finition, ce qui permet d'une part la diminution des concentrations en matières solides, et d'autre part une élimination de la DBO_5 allant jusqu'à 95% .

Dans ce pays, le fonctionnement des lagunages peut varier en fonction du climat. Dans les régions chaudes, un développement excessif des algues lorsque la température de l'eau dépasse les 30°C, crée des masses flottantes qui empêchent le bon déroulement du traitement. Ces masses d'algues doivent être éliminées soit par désagrégation au jet d'eau soit par l'approfondissement des bassins. Dans les climats très froids, en Alaska par exemple, la formation de glace permet la conservation de la chaleur à l'intérieur de chaque bassin, pour des charges organiques comprises entre 85 et 112 kg/ha/jour en DBO_5, et des temps de séjour compris entre 15 et 20 jours, l'abattement en DBO_5 est compris entre 75% et 80% (US EPA, 2011).

1.2 Le principe du traitement

L'exposition de la partie supérieure des bassins à la lumière permet la prolifération des algues planctoniques qui produisent par photosynthèse l'oxygène nécessaire au développement et au maintien des bactéries aérobies (Figure 41). Ces dernières interviennent dans le processus de minéralisation, qui consiste à dégrader la matière organique complexe en composés minéraux simples (NH_4^+, NO_2^-, NO_3^-, SO_4^{2-}, PO_4^{3-}) et en gaz (CO_2, H_2S, CH_4, NH_3 ...), grâce à l'activité de micro-organismes. Ceci entraîne un phénomène d'eutrophisation favorable à la prolifération des algues, dont la photosynthèse permet d'entretenir ce cycle épuratoire qui s'autoentretient tant qu'il reçoit de l'énergie solaire et de la matière organique, et permet également, l'élimination de la pollution microbienne, ce qui est un avantage par rapport aux autres techniques d'épuration (Berland, 2014; WHO, 1987).

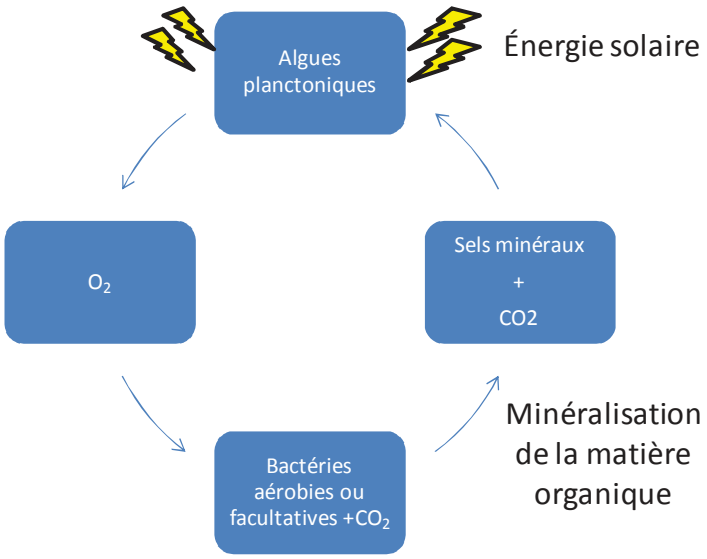


Figure 41 : Principe de traitement naturel des eaux résiduaires par lagunage

La charge importante en matières en suspension, et la profondeur de chaque bassin empêche la pénétration de la lumière dans la partie profonde, et par conséquent la production d'oxygène à ce niveau, par photosynthèse. Ce sont donc les bactéries anaérobies qui dégradent les sédiments issus de la décantation de la matière organique. Cette dégradation entraîne un dégagement de gaz carbonique et de méthane et s'effectue en deux étapes anaérobies principales :

- l'hydrolyse des composés organiques en composés à courte chaîne.
- la transformation des composés intermédiaires à courte chaîne en gaz (e.g.CH_4, CO_2, H_2S) qui migrent vers la partie supérieure où ils sont oxydés (Berland, 2014; US EPA, 2011).

1.2.1 Atténuation de la lumière

La pénétration de la lumière à l'intérieur de chaque bassin joue un rôle primordial dans le traitement par lagunage. En effet, elle contrôle l'élimination des agents pathogènes, ainsi que la concentration et la production de la population algale, à travers les longueurs d'onde actives photo- synthétiquement (entre 400 et 700nm) ; de plus certaines longueurs d'onde peuvent avoir des propriétés bactéricides (Davies-Colley et al., 1997, 1999). En effet l'atténuation de la lumière dans chaque bassin varie d'une longueur d'onde à l'autre. Plus la longueur d'onde est importante, plus la distance qu'elle parcourt à l'intérieur du bassin est importante. Selon l'angle avec lequel le photon pénètre dans le bassin, il peut atteindre une profondeur à laquelle les photons sont soit absorbés, soit dispersés (Curtis et al., 1994; Heaven et al., 2005). L'absorption par les substances humiques et les algues est le phénomène prépondérant. Par conséquent, la différence des concentrations en population algale est responsable de la variation des coefficients d'atténuation de la lumière entre les bassins.

1.2.2 Influence des changements diurnes et de la stratification thermique

Le lagunage naturel fonctionne sous la contrainte des changements réguliers de certains facteurs environnementaux, comme la température, les précipitations, l'évaporation, la vitesse du vent, et l'intensité des rayons solaires, qui contrôlent l'abondance des algues et l'activité symbiotique

des microorganismes. L'utilisation du rayonnement solaire comme source d'énergie soumet le lagunage naturel à un cycle présence – absence de la lumière, qui implique des variations physicochimiques qui peuvent modifier le fonctionnement des bassins et par conséquent l'efficacité du traitement. Les changements diurnes impliquent généralement une consommation de CO_2 par les algues pendant la journée (photosynthèse), et une augmentation du CO_2 pendant la nuit suite à la respiration des algues et des bactéries. L'augmentation des concentrations en oxygène dissous pendant la journée est suivie par une augmentation du pH dans les bassins, probablement à cause des ions OH^-. Ce cycle provoque de plus des changements non négligeables de température, qui varie en fonction de la profondeur de chaque bassin créant une stratification thermique. Ainsi, une variation annuelle de 10°C peut augmenter ou diminuer de 60%, le rendement épuratoire de la STEP.

Le degré de variation de la distribution thermique en fonction de la profondeur dépend des saisons : les bassins sont plus stratifiés en été qu'en hiver. Les limnologistes ont divisé les masses d'eau en trois couches. La première est appelée *epilimnion*, c'est la couche d'eau isotherme qui s'étend de la surface jusqu'à la couche appelée *thermocline* où la température de l'eau commence à changer rapidement avec la profondeur. Puis vient la couche profonde isotherme appelé l'*hypolimnion* qui s'étend jusqu'au fond de la lagune. Les forces de conduction qui tendent à éliminer le gradient de température sont très faibles entre chaque couche. La qualité de l'eau stockée dans chacune de ces couches dépend d'une part des mouvements naturels intrinsèques, qui mélangent l'eau à l'intérieur de chaque couche, et la façon avec laquelle ces forces de mélanges réagissent avec les autres couches d'eau.

1.2.3 Effets des échanges de température entre l'eau de surface et l'atmosphère

Le taux des échanges de température entre l'atmosphère et l'eau de surface dépend principalement de la température de cette dernière. La surface de chaque bassin subit constamment des changements de température à cause de facteurs externes comme la radiation solaire, ainsi que de facteurs internes comme les processus de conduction et de diffusion. Les changements de température de l'eau sont accompagnés de changement de densité : lorsque la densité de l'eau à la surface est supérieure à celle de l'eau qui est au-dessous, les particules d'eau de cette dernière remontent vers la surface, et la première descend en profondeur jusqu'à atteindre une couche d'eau de densité égale. Le processus de diffusion de l'eau tiède vers le haut continue lorsque la température est supérieure à 4°C. Lorsque la température de l'eau est inférieure à 4°C, l'eau froide flotte à la surface des bassins alors que l'eau chaude descend vers le fond.

1.2.4 Effets du vent

L'effet du vent sur la distribution de la température est considéré comme un facteur important qui favorise le processus de diffusion verticale. En effet, les forces de frottement entre le vent et la surface de l'eau créent un courant qui dirige non seulement la partie superficielle de chaque bassin, mais aussi une partie importante de la masse supérieure d'eau dans la direction du vent. La circulation complète de l'eau de chaque bassin par le vent se produit seulement pendant l'hiver lorsque toute la masse d'eau est de densité égale. Pendant les autres saisons, ce type de circulation est empêché par la différence des densités de l'eau, qui garde la thermocline et l'hypolimnion en état de stagnation et empêche la circulation de l'eau vers l'épilimnion (Badrot-Nico et al., 2010).

1.3 Principaux types de bassins

Selon le procédé mis en jeu et les caractéristiques de conception (surtout la profondeur) on distingue plusieurs types de bassin, la configuration la plus utilisée dans les filières de traitement par lagunage est basée sur la disposition en séries de deux bassins anaérobies suivis de trois bassins de finitions (Mara et al., 1998, 1992; Cemagref , 1997).

1.3.1 Bassins anaérobies

Les bassins anaérobies sont généralement installés au début du traitement par lagunage, et reçoivent les eaux usées brutes caractérisées par une forte charge en matières en suspension. La profondeur de ces bassins est relativement importante (entre 2 et 5 mètres), ce qui empêche l'oxygénation du milieu soit par photosynthèse soit par diffusion depuis l'air, impliquant la prédominance des conditions anaérobies.

Ce type de bassin est généralement utilisé dans les zones municipales produisant une importante charge organique où la présence d'industries peut constituer une contribution essentielle aux eaux résiduaires émises. Les réactions chimiques produisent du sulfite d'hydrogène et d'autres composés odorants ce qui explique l'utilisation parfois d'aérateurs mécaniques dans ces bassins, permettant la présence d'une mince couche aérobie en surface qui empêche le dégagement d'odeurs nuisibles. Les longs temps de séjour et la profondeur qui caractérisent les bassins anaérobies, favorisent le dépôt des matières en suspension et ainsi la formation des boues L'abattement en DBO_5 peut atteindre les 60%, mais l'effluent provenant des bassins anaérobies nécessite plus de traitement (Bitton, 2005; Mara et al., 1998; US EPA, 2011).

1.3.1.1 Mécanisme épuratoire

Le fonctionnement des bassins anaérobies est basé sur le processus de méthanisation qui se déroule en deux étapes interdépendantes [formation d'acides] et [production de méthane], pendant lesquels les microorganismes anaérobies transforment la matière organique en produit stable comme le CO_2 et le CH_4 (Almasi et Pescod, 1996; Ashworth et Skinner, 2011).

1.3.1.2 -Formation d'acides

Pendant cette étape, les bactéries transforment la matière organique complexe (carbohydrates, lipides et protéines) en composés organiques simples, principalement des composés à courte chaine (acide acétique, propionique ou lactique).

Les bactéries anaérobies impliquées durant cette phase sont appelées « formeurs d'acides » et sont classifiées comme organismes non méthanogènes. Au cours de cette étape, la demande chimique en oxygène (DCO) est faible avec une réduction en DBO_5, puisque les acides gras, les alcools peuvent être utilisés par plusieurs microorganismes aérobies (Almasi et Pescod, 1996; Ashworth et Skinner, 2011; Kayombo, 2005; Shilton et Harrisson, 2003; US EPA, 2011).

1.3.1.3 -Production de méthane

La phase de production de méthane comprend une étape intermédiaire d'acétogenèse pendant laquelle les bactéries transforment les acides organiques à courte chaine en acétate, en (H_2), et en (CO_2). Ensuite vient le processus de méthanogenèse pendant lequel certaines espèces de bactéries strictement anaérobies appelées « formeurs de méthane » transforment l'acétate, le CO_2, et le H_2 en CH_4, à travers les réactions (1) et (2) suivantes :

$$CH_3COOH \rightarrow CO_2 + CH_4 \qquad (1)$$

$$CO_2 + 4\ H_2 \rightarrow CH_4 + 2\ H2O \quad (2)$$

Lorsque les bassins sont bien dimensionnés, l'acétogenèse et la méthanogenèse se produisent simultanément dans un équilibre dynamique. Les acides organiques sont transformés en méthane, dès l'instant où ils sont formés, à partir de molécules organiques complexes. Le taux de croissance et de métabolisme des bactéries méthanogéniques peut être influencé par de simple variation de pH.

La digestion anaérobie se déroule normalement pour des pH compris entre 6 et 8 : en dessous de pH=6, l'activité des bactéries méthanogènes diminue rapidement et peut être complètement stoppée à partir de pH=5,5, alors que les bactéries acidogènes continuent à produire des acides gras volatiles (A.G.V.) jusqu'à des pH voisins de 4,5. Les changements brutaux de température peuvent entraîner un déséquilibre du processus qui pourrait entre autre ralentir une étape par rapport à une autre (les bactéries méthanogènes sont plus sensibles aux baisses de température que les bactéries acidogènes). Lorsque les bassins anaérobies sont stressés par des apports importants en matières organiques ou par des fluctuations de température, l'activité des bactéries méthanogènes est plus lente par rapport a la formation d'acides, conduisant à un certain déséquilibre, ce qui provoque l'accumulation des acides organiques et par conséquent la baisse du pH (US EPA, 2011; Kayombo, 2005; Senzia et al., 2003; WHO 1972).

1.3.2 Bassins de finition

L'effluent provenant du traitement par bassins anaérobies arrive généralement dans les bassins de finition qui sont dimensionnés avec une profondeur comprise entre 1 et 2.5m, un temps de séjour entre 7 et 50 jours, et sans aucune aération mécanique. La couche d'eau proche de la surface contient suffisamment d'oxygène dissous provenant de l'atmosphère et de l'oxygénation photosynthétique par les microalgues qui prolifèrent dans la zone photique, où les bactéries aérobies et facultatives oxydent et stabilisent les matières organiques des eaux usées. La zone anoxique profonde des bassins de finition contient les boues formées par la décantation des matières en suspension et décomposées par les bactéries anaérobies. La zone intermédiaire, appelée zone facultative, est située entre la zone aérobie proche de la surface et la zone anaérobie au fond. Cette stratification en trois zones distinctes, peut rester stable pendant plusieurs mois. Du fait de la différence de densité induite par le profil vertical de température dans ces bassins, normalement au printemps et en automne les trois zones sont mélangées de bas en haut, ce renversement inhibe la méthanogenèse par intrusion de l'oxygène dans la partie anaérobie profonde et par conséquent le carbone est assimilé par les microorganismes au lieu d'être transformé en biogaz (Ashworth et Skinner, 2011; Senzia et al., 2003; US EPA, 2011; WHO, 1972).

La présence des algues qui produisent de l'oxygène par photosynthèse est essentielle pour le bon fonctionnement des bassins de finition, durant les jours ensoleillés, la zone aérobie peut être sursaturée en oxygène. Sachant que les algues absorbent le CO_2, le pH de l'eau en surface peut dépasser 10, créant ainsi des conditions favorables à l'élimination de l'azote par évaporation.

Pendant la nuit, les taux d'oxygène diminuent puisque l'activité photosynthétique des algues, ainsi que les niveaux d'oxygène et de pH atteignent leur valeur minimale pendant la nuit. Dans la zone aérobie des bassins de finition, l'oxygène est utilisé par les bactéries aérobies et facultatives pour stabiliser la matière organique, en se servant pendant leur métabolisme aérobie du carbone organique comme source d'énergie, leur permettant de synthétiser les substances nécessaires pour constituer de nouvelles cellules. Ainsi le taux de consommation d'oxygène par

les microorganismes constitue un facteur important au moment du dimensionnement des installations de traitement, et permet de fixe la quantité d'oxygène nécessaire pour stabiliser les matières organiques dans les bassins (DBO).

La méthanisation qui prend place en absence d'oxygène est l'activité dominante dans la partie profonde des bassins. Sous les climats froids, les réactions d'oxygénation et de méthanisation sont très lentes ce qui réduit la qualité du traitement par ces bassins au point que l'effluent provenant de ce bassin devient équivalent à celui de l'eau brute lorsqu'une couche de glace se forme à la surface des bassins (Ashworth et Skinner, 2011; Bitton, 2005; Mara et al., 1992; US EPA, 2011).

ANNEXE 2 : Congrès ICCE 2013- Résumé et poster

14th EuCheMS International Conference on Chemistry and the Environment- Barcelona, June 25 - 28, 2013

Organotin compounds in lagooning treatment plant: occurrence and behaviour

Sabah A.[1], Bancon-Montigny C.[1*], Tournoud M-G.[1], Delalonde M.[2], Rondet E.[2], Wisniewski C.[2]

(1) UMR 5569 HydroSciences Montpellier, Maison des Sciences de l'Eau, Université Montpellier 2, France.
(2) UMR Qualisud, UFR des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques, Université Montpellier 1, France
** bancon@msem.univ-montp2.fr*

Tributyltin (TBT) is one of the most anthropogenic hazardous pollutants introduced in the marine environment. It is a cytotoxic, genotoxic and endocrine system disrupter causing growth disturbance, reproductions troubles, and the occurrence of imposex (masculinization of females) in marine organisms. The EU water framework directive has classified TBT as a "priority hazardous substance", whose emission, discharges and losses are targeted for phasing out or complete removal. The Environmental Quality Standards established sub-ppt limits for TBT compounds expressed as total concentrations in the whole water sample (dissolved and particulate phases). Studies on pollution by butyltin compounds in aquatic bodies are generally limited to regions with high port activity, because of the direct emission of TBT from antifouling paints, used on the hulls of boats. Nevertheless, TBT and its derivate compounds as DBT and MBT are detected in inland surface waters, including rivers, lakes and artificial water bodies. Many studies have investigated organotin presence and behaviour in conventional wastewater treatment plant (activated sludge) but few studies were related to wastewater treatment by lagooning process.

The main objective of this work is to contribute to the understanding the fate of the organotins in management systems especially in wastewater treatment by lagooning process. The geographical framework chosen is the Vene (France), Mediterranean intermittent River, where the presence of the OTs has been demonstrated. Our study focused on Gigean wastewater treatment by lagooning (6000 Equ.H) including 5 basins and deversing treated water in the Vene. This work involves a speciation monitoring of organotins in the various phases (water, suspended solids and bottom sludge lagoon) in the influent and the 5 basins as well as studies of organotin sorption/desorption processes on the bottom sludge from the first lagoon. The results reveal the systematic presence of butyltins mono-, di- and tributyltin and monoctyltin in water, suspended solids and sludge of the five basins of WWTP. Sorption kinetic and equilibrium parameters are studied at lab-scale, in batch experiments, by varying the initial organotins concentration and measuring during time the partition between the liquid and solid phase of the sludge. Organotin sorption is a rapid phenomenon, with very high removal efficiency (higher than 95%). High affinity is found between organotins and the sludge solid phase. Solid-water partitioning coefficient Kd is measured, according to a linear modelling of the equilibrium data. This coefficient is in the same range of the one measured in the same conditions on activated sludge, which demonstrates the same sorption behaviour of these two types of sludge. Desorption experiments were carried on both enriched and native sludges. Kinetics are less rapid than sorption ones and depends strongly of the sludge organotins contain. Results demonstrate that hysteresis occurred between organotins sorption and desorption mechanisms.

14th EuCheMS International Conference on Chemistry and the Environment- ICCE 2013, Barcelona, June 25 - 28, 2013

ORGANOTIN COMPOUNDS IN LAGOONING TREATMENT PLANT: OCCURRENCE AND BEHAVIOUR.

Sabah A.[1], Bancon-Montigny C.[1]*, Delpoux S. [1], Tournoud M-G.[1], Delalonde M.[2], Rondet E.[2], Wisniewski C.[2]

(1) UMR 5569 HydroSciences Montpellier, Maison des Sciences de l'Eau, Université Montpellier 2, France.

(2)UMR Qualisud, UFR des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques, Université Montpellier 1, France bancon@msem.univ-montp2.fr

The EU water framework directive has classified tributyltin (TBT) as a "priority hazardous substance" and has set sub-ppt environmental quality standards (EQS). TBT and its derivate compounds DBT and MBT are detected in inland surface waters. Wastewater treatment plants (WWTP) are identified as important OTs sources.

What is the fate of organotins in extensive WWTPs (lagooning) ? How is TBT partitioned between the aqueous and solid phases at equilibrium?

1. The study site

The Gigean WWTP: a system of 5 lagoons (Southern France)



- 6000 inhabitant equivalents
- Daily flow rate (2012) : 875 m³/day

Basin	B1	B2	B3	B4	B5
Volume(m³)	10800	7900	21000	8300	100000

- Treated water pours into the Vene River, an. intermittent River where OTs are regularly detected.

Monitoring of organotin speciation

5 sampling campaigns in the influent and the 5 basins

- water (dissolved (<0,45µm) and particulate phases)

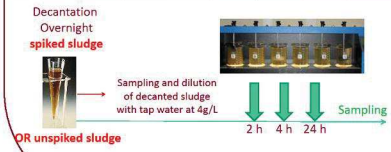
- Lagoon bottom sludge

2. Setting the batch experiments

✓ **SORPTION**:

- Sludge from the first lagoon combined with aqueous TBT in tap water:
- Sludge suspensions are agitated at 90 rpm, 20°C, pH=7-7.5 in the dark
- Abiotic conditions





✓ **DESORPTION**:

- After decantation, natural and spiked sludge are agitated at 90 rpm, 20°C, pH=7-7.5 in the dark
- Fixed interval sampling of suspended solids and aqueous solution (filtered at 1.2 µm)

OTs concentrations are measured by GC-ICP-MS

(analytical platform – "AETE-Grand plateau Technique pour la recherche")

3. Monitoring results

⇨ Systematic presence of butyltins in all samples (water, SPM and sludge) in all basins.

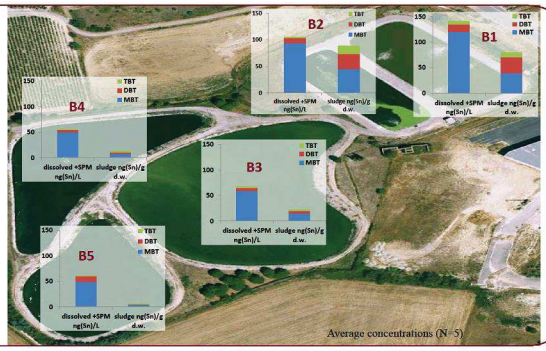
⇨ MBT systematically predominant: biodegradation and/or direct sources

⇨ Concentrations decrease significantlyin sludge thoughout the treatment chain

⇨ TBT still detected in the WWTP effluent

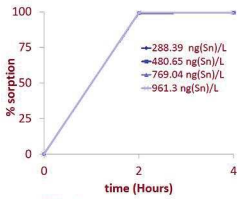
⇨ SPM are an important OTs source:

- Non decantable particules are still present in water effluent
- OTs remove by adsorption



4. Sorption and desorption

- TBT sorption is a rapid phenomenon :
  ⇨**equilibrium time 2-4 hours**
- High affinity between TBT and the sludge solid phase:
  ⇨ **TBT sorption percentage reaches 98%**



⇨Linear modeling of the equilibrium data: Solid-water partitioning coefficient Kd ≈80 L/g

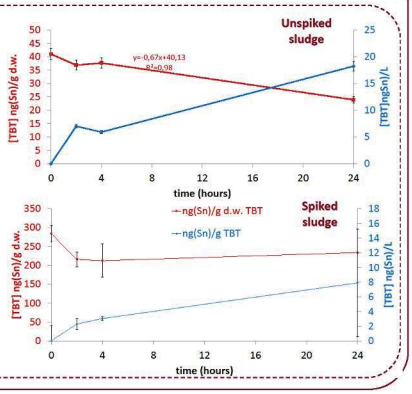
Kd_{lagoon} in the same range as $Kd_{activated\ sludge}$

⇨ The two types of sludges have the same sorption behaviour.

➲Different behavior according to the nature of sludge:

- Equilibrium not reached after 48 hours for unspiked sludge
  ⇨ **effect of aging?**
- $Rate_{desorption} < Rate_{sorption}$

TWO phenomena :
DESORPTION **AND**
DEGRADATION (debutylation)



Organotin compounds are systematically present in the Gigean WWTP. TBT is easily and quickly sorbed on sludge. Regarding desorption, different behaviour are observed for spiked and unspiked sludge. For unspiked sludge, desorption equilibrium is not reached after 24 hours. A combination of desorption and degradation phenomena have to be considered to improve OTs removal in lagooning processes.

ANNEXE 3 : Article publié dans CHEMOSPHERE

Occurrence and removal of butyltin compounds in a waste stabilisation pond of a domestic waste water treatment plant of a rural French town, **Sabah A.** , **Bancon-Montigny C.** , Rodier C., Marchand P., Delpoux S., Tournoud M-G., *Chemosphere*, 2016, 144: 2497-2506.

Traduction de la partie résultats et discussions :

3.1 Résultats du suivi environnemental

3.1.1 Tendances générales des paramètres physicochimiques :

Au cours des cinq campagnes de prélèvement, les pH et conductivité, ne sont pas significativement variables dans les eaux brutes et dans chaque bassin (RSD≤10%).

L'eau en entrée de la STEP est faiblement oxygénée (≤10%). Généralement les concentrations en oxygène dissous sont significativement différentes entre le premier et le deuxième bassin, et augmentent graduellement pour approcher ou atteindre la saturation au niveau des trois derniers bassins. Ce paramètre présentait une variation significative d'une campagne à l'autre.

Entre l'entrée de STEP et le premier bassin, la dégradation du carbone organique dissous (COD) biodégradable, est divisé par un facteur de 3,5. Dans les quatre autres bassins, aucune diminution significative n'a été remarqué ce qui peut être dû à une importante fraction non dégradable de COD.

Une diminution remarquable des concentrations en MES a été remarquée au cours du passage de l'eau d'un bassin à l'autre. Les quantités de MES diminuent entre l'entrée et la sortie de STEP avec un facteur de 9. La diminution la plus importante a été remarqué entre les bassins P2 et P3, où les concentrations en MES diminuent d'un facteur de 5.

3.1.2 Tendances générales des concentrations en butylétains

3.1.2.1 Présence et distribution des butylétains en entrée et sortie de la STEP

Les MBT, DBT, et TBT, étaient systématiquement présents dans tous les échantillons prélevés au niveau de l'entrée et de la sortie de la STEP, indiquant un apport continu en butylétains vers la STEP, et par conséquent une contamination générale au cours du temps. Les variations des concentrations en butylétains dans les eaux brutes RW (a) et en sortie de la STEP (b), au cours des 5 campagnes de prélèvement ont été analysées (voir boite à moustache dans la figure 1).

Le MBT était majoritaire (80% à 93%) dans tous les échantillons comprenant les phases dissoutes et particulaires, prélevées au niveau de l'entrée et de la sortie des eaux. Les DBT et TBT ont été mesuré dans chaque échantillon, avec des concentrations inférieures à celles du MBT. Les concentrations dissoutes en MBT sont les seules à rester constantes au cours du temps. Des quantités considérables en butylétains sont associées à la phase particulaire, impliquant des concentrations totales (ie phases dissoutes et particulaires (a_2, b_2), significativement élevées par rapport aux concentrations dissoutes (a_1, b_1).

3.1.2.2 Présence et transfert des butylétains dans les bassins.

Les butylétains sont systématiquement mesurés dans tous les échantillons analysés. La figure2 présente les concentrations en butylétains mesurées dans les matrices dissoutes et particulaires, et dans les boues, au cours des campagnes de prélèvements. Les concentrations étaient de différents ordres de grandeurs selon la matrice analysée. Dans la phase dissoute, le TBT est l'espèce minoritaire avec des concentrations comprises entre 0.09 et 3.3 ng(Sn)/L. Dans le bassin P5, une différence statistiquement significative est observée entre les concentrations dissoutes en butylétains d'une campagne à l'autre (Kruskal-wallis, P=0), et sont stables d'un bassin à l'autre pour chaque campagne (Krusla-wallis, P=0,96).

La prise en compte des concentrations particulaire (>0,45µm) augmentaient les concentrations en butylétains dans l'eau totale (phase dissoutes+phase particulaire) à plusieurs centaines de ng(Sn)/L. Le MBT est l'espèce majoritaire suivi du DBT puis du TBT. Le traitement statistique des données de concentrations en butylétains particulaires montre une variation significative des concentrations en DBT (Kruskal-wallis, P=0,065), et TBT (Kruskal-wallis, P=0,018) dans

tous les bassins entre les campagnes C1, C4, et C5. A l'inverse, les concentrations en MBT ne sont pas significativement variables entre les mêmes campagnes. Au cours de chaque campagne, les concentrations en chaque butylétain ne variaient pas significativement d'un bassin à l'autre (Kruskal-wallis, MBT, P=0,22 ; DBT, P=0,33 ; TBT, P=0,463).

Au cours de toutes les campagnes de prélèvement, les concentrations en butylétains mesurées dans les boues des deux premiers bassins étaient toujours supérieures dans les deux premiers bassins par rapport aux 3 derniers bassins (figure 2). Ces différences significatives sont liées à la quantité de MES décantable dans chaque bassin (Tableau1). Le traitement statistique des concentrations en butylétains dans les boues indique une différence significative entre les bassins au cours de chaque campagne (Kruskal-wallis, P=0,001). Les butylétains dans les boues ne montrent pas de différence significative dans le même bassin d'une campagne à l'autre (Kruskal-wallis, P=0,746).

3.2 Isotherme de sorption

La mesure des concentrations en TBT dans les phases solides et liquides a montré que, quelles que soient les concentrations initiales en TBT, l'équilibre est atteint au bout de quelques minutes.

A l'équilibre, la relation entre les concentrations en TBT dans la phase solide Qe (ng(Sn)/g) et le TBT dans la phase liquide Ce (ng(Sn)/L) est linéaire. L'isotherme d'adsorption à 20±2°C et pH=7.5±0.5 peut être décrit par une constante d'adsorption avec un coefficient de répartition Kd, du TBT entre la phase solide et liquide de 75000 L/Kg (R^2=0.85). Aucune dégradation significative n'a eu lieu durant ces expériences de sorption.

3.3 Devenir des butylétains au cours du traitement

3.3.1 Les concentrations en butylétains dans les eaux brutes et les eaux en sortie de la STEP de Gigean :

La présence systématique des butylétains dans les eaux brutes est le résultat de la lixiviation continu de ces composés depuis les matières plastiques. Les concentrations en butylétains reportées dans la bibliographie sont présentées dans le tableau 2. Les données collectées sont présentées chronologiquement, la taille (exprimé soit par le volume d'eau traitée, le nombre d'habitants, ou d'équivalent habitant), et le procédé de traitement est présenté lorsque cette information est disponible. Les concentrations dans les eaux brutes, les eaux en sortie de STEP (phases dissoute et particulaire) ainsi que dans les boues de fond ont été transformées en ng(Sn)/L et ng(Sn)/g (lorsque les données de l'article sont suffisamment précises).

Dans notre étude, les concentrations en MBT mesurées dans les eaux brutes arrivant à la STEP de Gigean (6000 E.H), étaient du même ordre de grandeur que celles mesurées en entrée d'autres STEP recevant un dimensionnées pour un nombre d'E.H plus important, comme la STEP de Zurich (350000 E.H) (Fent et Muller, 1991). Il apparaît que même si la STEP de Gigean est petite et traite les effluents d'une petite commune rurale, la présence du MBT dans les eaux brutes est significative. Au contraire, les concentrations en DBT et TBT en entrée de la STEP de Zurich sont significativement plus importantes ce qui est probablement dû aux activités industrielles.

Les concentrations en butylétains mesurées dans la phase dissoute des eaux brutes arrivant à la STEP de Gigean sont inférieures à celles mesurées dans d'autres STEP françaises (49000 E.H) (Bancon-Montigny et al., 2004). Toutefois, il est difficile d'établir une corrélation entre les concentrations en butylétains et la capacité de traitement de la STEP ou les sources de l'eau traitée étant donné le manque de données concernant les concentrations en butylétains dans les eaux brutes.

Il est clair que même si les stations d'épurations réduisent les concentrations en butylétains, elles ne permettent par leur élimination totale, puisque ces composés sont systématiquement présents dans tous les échantillons prélevés en sortie de la STEP de Gigean tout comme dans les STEP reportées dans le tableau2. Les concentrations totales en butylétains en sortie de la STEP de Gigean sont supérieures à celle mesurées dans la STEP de Zurich. D'autre part, les concentrations en TBT mesurées à Gigean (1.4±0.5ng(Sn)/L) sont inférieures ou du même ordre de grandeur que celles mesurées ailleurs en France (Bancon-Montigny et al., 2000,2008).

Le lagunage naturel est caractérisé par des longs temps de rétention hydraulique. Dans la STEP de Gigean, 150 jours en moyenne sont nécessaires pour que l'eau reçue en entrée de la STEP traverse l'intégralité du traitement et atteigne la sortie de la STEP. Par conséquent, l'abattement en butylétains n'est pas facile à évaluer, puisque ces mesures doivent prendre en compte les variations quotidiennes des débits et des concentrations en entrée et en sortie de la STEP ainsi que le processus d'évaporation dans chaque bassin. L'abattement en butylétains a été déterminé à partir de la différence entre les concentrations médianes de chaque composé en entrée et en sortie de la STEP. Nos résultats montrent des abattements moyens estimés à 71, 47 et 55% pour le MBT, DBT, et TBT respectivement. Selon la directive cadre européenne de l'eau, la norme de qualité environnementale (NQE) est exprimée sous forme de moyenne annuelle (NQE-MAA) et sous forme de concentration maximale admissible (NQE-CMA). La NQE-CMA pour le TBT est 0.61ng(Sn)/L et la NQE-MAA est 0.082 ng(Sn/L) appliquées aux concentrations totales (phases dissoute+phase particulaire). Les concentrations totales en TBT sont comprises entre 0.84 et 1.87 ng(Sn)/L à la sortie de la STEP. Notons que les effluents de la STEP de Gigean sont déversés dans une rivière intermittente, dont le lit est souvent sec en condition de faible débit, ce qui ramène l'effet de la dilution à zéro. Même s'ils sont de l'ordre du ng(Sn)/L, les concentrations en butylétains déchargés ne seront pas dilués par le débit de la rivière, par contre il vont s'accumuler dans le lit de la rivière et seront transférés en aval de la rivière Chahinian et al., 2013). L'élimination du TBT au niveau de cette STEP n'est pas suffisante, puisque les concentrations en TBT mesurées en sortie de la STEP dépassent les normes de qualité environnementales proposées par la DCE.

3.3.2 Comportement des butylétains au cours du traitement par lagunage

Les butylétains sont présents dans les phases dissoute et particulaire ainsi que dans les boues des 5 bassins. Les concentrations en TBT dans les boues de tous les bassins sont inférieures à celles mesurées dans les boues activées d'autres stations (Tableau 2). Plusieurs paramètres peuvent influencer leur transfert d'un bassin à l'autre et/ou leur accumulation dans la phase solide et/ou leur dégradation.

La dégradation des butylétains est définie comme étant la perte progressive d'un groupement alkyle depuis lié à l'atome d'étain $(C_4H_9)_3Sn^+ > (C_4H_9)_3Sn^{2+} > (C_4H_9)_3Sn^{3+} > Sn^{4+}$. La dégradation peut avoir lieu par plusieurs processus : biologique, chimique, ou par radiation UV. La biodégradation dans les zones aérobies et anaérobies implique simultanément des organismes photosynthétiques (Cooney et al., 1988; Hoch., 2001), les bactéries libres ou liées aux matières en suspension (Scrimshaw et al., 2013) qui peuvent résister au stress causé par les butylétains.

Les sources lumineuses entre 190 et 290 nm peuvent provoquer la photo-dégradation des butylétains (Hoch, 2001). Une étude récente a reporté une dégradation par photolyse du TBT (entre 18% et 40%) adsorbé sur des sédiments (t=2h) (Brossillon et al., 2014). La pénétration de la lumière dans chaque bassin dépend de la morphologie, de la composition, et des quantités de matières en suspension et des matières organiques dissoutes présentent dans les différentes couches de chaque bassin (Sarkar et al., 2014). La teneur importante en MES dans la colonne d'eau et la profondeur des bassins limitent la pénétration de la lumière dans chaque bassin et par conséquent la photolyse dans la partie profonde et dans les boues. Cependant, la photolyse

des butylétains a lieu dans la partie aérobie supérieure, puisque le rayonnement solaire pénètre facilement dans cette zone. En surface l'oxygène que produisent les algues par photosynthèse, favorise la biodégradation aérobie, cette dernière ainsi que la biodégradation anaérobie, ont lieu à mi-profondeur et la biodégradation anaérobie au fond de chaque bassin favorise la méthanogenèse (US EPA, 2011). Par conséquent, l'exposition des bassins au rayonnement solaire provoque la rupture photochimique de la liaison Sn-C par UV dans la partie superficielle de chaque bassin. Navio et al. (1993) ont évoqué le fait que la dégradation photolytique des butylétains dépend de l'atmosphère environnant et que cette dégradation est plus rapide pour le MBT par rapport au DBT et TBT. La présence de l'O_2 joue un rôle négatif dans la photodégradation du TBT, un rôle positive pour celle du DBT et n'a pas d'effet sur le MBT (Navio et al.,1993). Ceci explique la présence du TBT dans le dernier bassin et en sortie de la STEP. Par contre, même si la pénétration de la lumière est meilleure dans ces bassins, les concentrations en O_2 atteignant la saturation peuvent diminuer la cinétique de dégradation, d'un autre côté la présence de substances photosensibles (i.e. acid fulvique) peut accélérer la photodégradation (Muller et al.,1989, WHO., 1999). L'influence de la biodégradation et de la photolyse sur les butylétains adsorbées est minimale étant donné les concentrations importantes accumulées dans les boues après décantation des MES au fond de chaque bassin.

Dans les échantillons d'eau brute, 80-96% des butylétains sont adsorbés sur les matières en suspension (figure 1). Par conséquent, le comportement des butylétains au niveau des bassins anaérobies et au niveau des bassins de maturation est étroitement lié à celui des MES, et surtout de l'équilibre de sorption/désorption des butylétains entre les phases dissoute et solide. Notre étude concernant la sorption du TBT a confirmé l'affinité de ce dernier avec le matériel particulaire, puisque plus de 98% du TBT ajouté est adsorbé au bout de 2h de contact. L'isotherme de sorption a été déterminée à des niveaux de concentrations environnementales, ce qui a permis la détermination d'un coefficient de répartition (Kd=75000kg/L), qui est parmi les Kd les plus important reporté par des études effectuées sur d'autres phases solides (sédiments, kaolinite, etc) (Hoch et al., 2002). L'effet du pH, de la salinité et les concentrations en butylétains sur la répartition de ces derniers entre les phases liquide et solide est largement connu (Hoch., 2001) même si certaines contradictions existent concernant l'influence et la nature du sorbant sur la capacité de sorption du TBT. Bouza-Deano et Salas-Rodriguez (2013) ont montré que les boues déposées depuis longtemps au fond des bassins anaérobie, facultatif ou de maturation ont des propriétés physicochimiques particulières. Ce constat appuie l'hypothèse de consolidation, minéralisation et réduction du volume des boues après des longues périodes de temps. Après décantation, les butylétains sorbés sur les MES peuvent subir des changements (i.e désorption et/ou dégradation).

Le coefficient de répartition déterminé en jar-test n'est pas le seul paramètre à prendre en compte pour comprendre ce qui se passe au cours du traitement par lagunage, étant donné que les concentrations en butylétains dissous ne varient pas significativement au cours du passage de l'eau d'un bassin à l'autre. Les variations de température, pH, agitation et les concentrations en carbone organique dissous (DOC), en plus de l'apport continu et variable en butylétains dans les eaux brutes doivent être pris en compte pour une meilleure compréhension des processus ayant lieu dans chaque bassin.

La sorption du TBT est un processus qui dépend du pH, comme reporté par plusieurs auteurs (Hoch et al.,2002; Burton et al.,2006; Fang et al.,2010). Le TBT est un acide faible (pKa=6.3) composé d'une forme cationique TBT^+ en équilibre avec une forme neutre (TBTOH). Ainsi, selon la gamme de pH observé sur la STEP de Gigean, (pH 7,4-8,2), on peut dire que les forces hydrophobes contrôlent l'adsorption du TBTOH qui est l'espèce prépondérante sur les matières en suspension par complexation sur les ligands organiques (Fang et al.,2010).

Au cours du transit de l'eau d'un bassin à l'autre, les matières en suspension organique et minérale se déposent au fond de chaque bassin en fonction de leur taille et du temps de rétention hydraulique. La rétention du TBT sur le matériel en suspension conduit à l'accumulation du TBT dans les boues de fonds avec des concentrations plus importantes que celles mesurées dans la colonne d'eau. La majorité des larges particules se déposent dans les premiers bassins P1 et P2. Les 3 mètres de profondeur et la grande charge en matériel particulaire qui caractérisent ces bassins empêche la pénétration de la lumière ce qui favorise le développement d'un milieu anaérobie où les butylétains sont sujet à une lente biodégradation anaérobie (Voulvoulis and Lester, 2006). Ceci qui peut expliquer la persistance des concentrations en butylétains dans les boues des deux premiers bassins. L'agitation causée par l'oxygénation mécanique dans le premier bassin empêche la déposition rapide des MES chargées en butylétains dans ce bassin et favorise leur passage vers les bassins suivants. De plus, l'agitation favorise la sorption du TBT en augmentant la surface de contact entre ce dernier et les MES.

Les bassins P3, P4, et P5 sont des bassins de maturation (ou de finition) caractérisés par des temps de séjour variables (24, 9, 114 jours respectivement) et une profondeur moyenne (1.5, 1.2, et 1.1 respectivement), ce qui favorise la déposition des MES et la pénétration de la lumière, ce qui permet l'oxygénation de ces bassins par photosynthèse, conduisant à la formation d'une large zone aérobie et une zone anaérobie au fond de ces bassins. La diminution notable des concentrations dans les bassins de maturation peut être due à la géométrie de ces bassins et les quantités réduites de MES et de carbone organique dissous.

Même si la sorption des butylétains sur les MES limite leur biodisponibilité dans tous les bassins, ces composés subissent une biodégradation aérobie et anaérobie ainsi qu'une photodégradation. De plus, la réversibilité de la sorption en présence de matière organique dans ce système doit être prise en compte (Berg et al.,2001).

ANNEXE 4 : Environmental Science and Pollution Research – publication soumise

ORGANOTINS FATE IN LAGOON SEWAGE SYSTEMS: DEALKYLATION, SLUDGE SORPTION AND DESORPTION

Thiwari Ophithakorn[1], Aboubakr Sabah[2,3], Michele Delalonde[4], Chrystelle Bancon-Montigny[2], Thunwadee Tachapattaworakul Suksaroj[5] and Christelle Wisniewski[4]

[1] Songkhla Rajabhat University, Satun Campus, Muang, Songkhla, Thailand, 90000.

[2] UMR 5569, HydroSciences Montpellier, Maison des Sciences de I'Eau Université de Montpellier, Montpellier Cedex 5, France

[3] Faculté des Sciences et Techniques de Fès, Université Sidi Mohamed Ben Abdellah, Route d'Imouzzer, BP 2202, 30000 Fès, Morocco

[4] UMR Qualisud, UFR des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques, Université de Montpellier, Montpellier Cedex 5, France

[5] Faculty of Environmental Management, Prince of Songkla University, Hat Yai, Songkhla, Thailand, 90112

*Corresponding author. Tel.: +33 (0)4 11 75 96 64

E-mail address: christelle.wisniewski@univ-montp1.fr

Abstract
Organotin compounds (OTs) have been widely used for their biocidal properties and as stabilizers in various industrial applications. Due to their high toxicity, organotins are subject to many studies regarding their behavior in wastewater treatment plant and aquatic environment. However, few studies are available regarding their behavior in lagoon sewage system, although such treatment is commonly used for sewage treatment in low-population areas. The present study aimed at studying the fate of organotins (monobutyltin (MBT), dibutyltin (DBT) and tributyltin (TBT)) in lagoon sewage system. Short-term experiments, carried out at lab-scale, consisted in sampling sludge from aerobic stabilization ponds, and then quantifying sorption and desorption of the different organotin species, as well as their respective transformation, under defined operating conditions (e.g. tributyltin spike, dilution…) simulating possible change in the surrounding environment of sludge in the lagoon. Results established that a very important percentage of the OTs was localized in the solid phase of the sludge (more than 98%), whatever the operating conditions may be; however, transformation and locations of the three OTs species differed according to the different conditions of sludge dilution, TBT spiking, and test duration. After dilution of lagoon sludge, TBT desorption from sludge were observed; it was supposed that dealkylation of TBT after desorption occurred rapidly and increased dissolved MBT and DBT in liquid phase; MBT sorbed subsequently on solid phase. The nature of the diluent (i.e. tap water or saline solution) appeared to slightly influence the sludge behavior. After TBT spiking, TBT was supposed to be rapidly sorbed but also transformed in DBT and MBT that would as well sorbed on the sludge, which explained the decrease of these species in the liquid phase. Tests aimed at studying long term effect of TBT spiking, demonstrated that the sorbed species could be remobilized and transformed after a dilution.

Keywords
Organotin, monobutyltin, dibutyltin, tributyltin, lagoon sludge, sorption, desorption, dealkylation

1. Introduction

Organotins, tetravalent tin compounds with a variety of mono-, di-, tri-, or tetra-substituted organic functional groups, are the most toxic Sn forms present in aquatic ecosystem (Ayanda et al., 2012; Graceli et al., 2013). Tributyltin, dibutyltin and monobutyltin (both degradation products of tributyltin) are the three OTs species regularly found in the surface water in France and worldwide (Ko et al., 1995, Ansari et al., 1998; Birchenough et al., 2002, Murai et al., 2005; Dafforn et al., 2011). The presence of these compounds in aquatic systems is mainly due to anthopogenic activities (Ansari et al., 1998; Bangkephol et al., 2009). Tributyltin (TBT), one of the most used chemical compound in manufacturing industries, is found in antifouling paint (Ayanda et al., 2012; Bravo et al., 2013), fish net (Inoue et al., 2006), wood preservatives (Bangkephol et al., 2009), slime control in paper mills and disinfectant in circulating industrial cooling waters (Cooke et al., 2004; Antizar-Ladislao, 2008). Toxicity of organotin compounds is strongly influenced by the length of the alkyl chains attached to the tin; thus the toxicity of TBT is greater than DBT and MBT ones. If tributyltin compounds are highly to very highly toxic to many species of aquatic organisms, this toxicity is related to its concentration, exposure time, bioavailability. The persistence of OTs compounds in environment depends on biotic or abiotic mechanisms (Rüdel, 2003). In aquatic ecosystem, OTs transformations are based on chemical (including chemical and photochemical reactions) and biological mechanisms, as well as physical removal ones (including volatilisation and sorption on suspended solids and/or sediment). If biological degradation is the major mechanism for decreasing monobutyltin (MBT) and dibutyltin (DBT) in water (Ruiz et al., 1996), sorption is the most importance effective to reduce TBT (Ayanda et al., 2012). Previous studies demonstrate the strong affinity, due to their hydrophobicity, of OTs, specifically TBT, with solid matter (Ruiz et al., 1996; Rüdel, 2003; Hoch and Schwesig, 2004); sediment phase are thus the main potential environment sinks of OT toxic compounds (Hoch and Schwesig, 2004; Yamamoto et al., 2009). Thus, the localization of TBT (free or fixed on solids) as well as the environmental conditions (temperature, oxygen presence…) influences very strongly TBT half-life in aquatic systems, ranged from few days to some years (Ruiz et al., 1996), and consequently its toxicity.

Inputs from wastewater and sewage sludge, as well as from leachates of landfills, have to be considered as potential OTs source in aquatic systems; municipal wastewater and sewage sludge contain considerable amounts of organotin species (TBT, DBT, MBT) (Fent and Müller, 1991; Hoch, 2001). It is largely demonstrated that OTs removal efficiency in wastewater treatment plant is related to suspended solids removal efficiency, due to the high hydrophobicity of this specie; therefore TBT is expected to concentrate in sludge (Hoch, 2001; Voulvoulis and Lester, 2006).

With the objective to determine and control their discharge in the aquatic environment, organotins are subject to many studies regarding their behavior in wastewater treatment. However, few studies are available regarding their behavior in lagoon sewage system, although such treatment is commonly used for sewage treatment in low-population areas. In this context, the present work aims to study the fate of organotins, specifically TBT, DBT and MBT, in lagoon treatment. As sorption and desorption of OTs on solid phase of aqueous suspensions are implicated in the distribution and transportation of OTs in wastewater treatment plants, this paper focused on the description of sorption and desorption mechanisms, as well as organotin species transformation, that can occur during time in stabilization ponds. The study of OTs displacement were carried out at lab-scale, with sludge sampling from lagoon sewage systems; defined operating conditions were imposed with the objective to modify the OTs sorption-desorption behavior of sludge and thus predict the potential behavior of OTs during time in

lagoon treatment. An original experimental strategy was proposed and the behavior of two types of lagoon sludge was studied.

2. Materials and methods

2.1. Lagoon wastewater treatment plants description and sampling procedure

Sludge samples were collected from the gravel bed of the two aerobic lagoon wastewater treatment plants. These lagoons are situated in the south of France (Herault), sited in Gigean (G) and in Montbazin (M).

In the two waste stabilization ponds (WSP), wastewater passes by gravity in a succession of five ponds that extends over a total area of 35 400 m² (G) and 32 500 m² (M). The wastewater treatment plants are dimensioned to handle a maximum pollutant load of 6 000 and 4 500 equivalent inhabitants (EQH), respectively for (G) and (M), with an average annual flow of 371 m^3/d for (G) and of 879 m^3/d for (M). (G) and (M) treated effluents are discharged into the intermittent Vène River. During the summer period and in low flow conditions, the Gigean WSP effluents represent the base flow of the Vène River (Chahinian et al., 2013), which justifies the choice of these two lagoon wastewater treatment plants.

Two samplings were carried out in each lagoon (G1 and G2, for Gigean sampling; M3 and M4 for Montbazin sampling). Sludge samples were collected in first pond (3 meter depths) of WSP using a telescopic rod equipped with a beaker at the end. Sampling campaigns were carried out in November-December 2012 for Gigean and June-July 2013 for Montbazin.

2.2. Experimental strategy and methodology

A lab-scale experimental strategy was proposed with the objective to observe distribution of OTs species (i.e. TBT, DBT and MBT) between liquid and solid phases (sorption, desorption), as well as their transformation, during time, after sampling, for different operating conditions. OTs distribution and transformation were investigated according to three different methodologies, simulating possible change in the surrounding environment of the sludge in the lagoon.

With the objective to work at defined total suspended solids (TSS) and TBT concentration, these methodologies included dilution of the sampled sludge (diluent volume was dependent of the sludge TSS concentration intended in the experiment) and an eventual TBT addition. Dilutions of the sludge were realised either with tap water, either with a $NaNO_3$ solution (0.05 M), with the objective to observe if the salinity of the diluent could impact sludge behaviour. Indeed, the conductivity, by modifying the ionic strength and/or osmotic pressure, can affect OTs sorption-desorption.

The experimental tests were performed in batch systems, with mixed tank of 1 L in volume. During tests, the absence of oxygen source (i.e. no aeration and absence of electron acceptor) ensured abiotic conditions. Temperature and pH were verified to be constant and equal to 20°C and 7.2 respectively. Three methodologies, described below, were proposed.

- *Methodology 1 (E1)*. Immediately after dilution (time $t_0 = 0$), organotins species were quantified in the solid and liquid phase of the suspension. This quantification was monitored during 24 hours for G1 and G2, and during 14 days (336 hours) for M3 and M4.
- *Methodology 2 (E2)*. After dilution, the suspensions were spiked with TBT at defined concentration (time $t_0 = 0$). Immediately after spiking, and during 4 hours, organotins species were quantified in the solid and liquid phase of the suspension.
- *Methodology 3 (E3)*. After dilution, the suspensions were spiked with TBT at defined concentrations. The suspension was then maintained during 24 hours with mixing,

without OTs quantification. After this 24 hours-contact, the sludge was settled during 2 hours, the supernatant was collected and substituted by fresh tap water (ionic strength I equal to 0.01 M) or aqueous solution of $NaNO_3$ (I equal to 0.05 M); the settled sludge was thus dispersed in a fresh liquid phase (time t_0 = 0). Organotins species were quantified in the solid and liquid phase of the suspension during 24 hours for G1 and G2, and 336 hours for M3 and M4. Table 1 presents the experimental conditions of each of these methodologies.

2.2.1. Analytic procedure

TBT, DBT and MBT species were quantified during time in the aqueous phase of the sludge (filtrate obtained after filtration on 1.2 µm glass microfiber filter), as well as in the solid phase of the sludge (i.e. on suspended solids, retained on the filter). The determination of butyltin concentrations is carried out by means an inductively coupled plasma mass spectrometer as detector (Thermo Electron ICPMS, X Series II) after capillary gas chromatography (Thermo Electron CGC, Focus series) using a Thermo GC-ICP-MS transfer line. The X Series ICP-MS performance is tested, tuned and optimized as required for GC-ICP-MS analysis. The quantification is performed by standard additions. An extraction-derivatization step is first required to obtain a complete alkylation of organotin compounds and to achieve speciation analysis by GC-ICPMS (Bancon-Montigny et al., 2000; 2012). Extraction-derivatization procedures coupled to GC-ICP-MS analysis has been validated for organotin speciation in various environmental matrices as well as blank control of the whole analytical chain (Bancon-Montigny et al., 1999). Concentrations of TBT, DBT and MBT in the solid phase and in the liquid phase of the sludge were expressed in the same unit, i.e. in ng of tin (Sn) per gram or litre of sludge.

2.2.2. Data treatment

The data treatment was based on some experimental observations, literature considerations and/or assumptions:

- It was verified that non change in OTs concentration occurred during time (i.e. no volatilization and/or sorption on wall of batch systems); furthermore, it was verified that no mineral tin (Sn) formation occurred during tests.
- Two OTs species transformations were considered: (i) dealkylation of TBT in DBT, (ii) dealkylation of DBT in MBT. No transformation of MBT in Sn was considered (see point above).
- The dealkylation of TBT and DBT were supposed to be effective only in the liquid phase (i.e. when these species are in dissolved form). No transformation was supposed in the solid phase, i.e. when OTs species are sorbed on the solids, according to the duration time of our experiments. These assumptions result from literature data (Landmeyer et al., 2004; Hoch, 2001).
- Production or removal (due to dealkylation) rates were considered as constant (zero order kinetic) during the different step of the experimental test; this assumption allowed a relative easy treatment of the data.
- An output of OT specie from the liquid phase was linked with an input of this specie in the solid phase, and *vice-versa*.

A schematic representation of the OTs behavior in solid and liquid phase of the sludge is proposed in Figure 1. Sorption or desorption flowrate (noted O or I, depending of the considered phase), as well as transformation rates (G for production and R for removal), were estimated in

mass of Sn (ng_{Sn}) per time unit (h) and sludge volume unit (L), according to OTs mass balances on the liquid and solid phases of the sludge, during a defined time period.

Thus, the following equations were proposed:

- In liquid phase, for each OT species (noted X):

$$I_L + G_L = O_L + R_L + \frac{d[X]_L}{dt} \quad \text{(Eq.1)}$$

With X TBT or DBT or TBT

I_L Input of X in liquid phase (desorption flowrate) per sludge volume, in $ng_{Sn}.L^{-1}.h^{-1}$

G_L X production rate in liquid phase, in $ng_{Sn}.L^{-1}.h^{-1}$

O_L Output of OT from liquid phase (sorption flowrate) per sludge volume, in $ng_{Sn}.L^{-1}.h^{-1}$

R_L X removal rate in liquid phase, in $ng_{Sn}.L^{-1}.h^{-1}$

$\frac{d[X]_L}{dt}$ X concentration variation (decrease or increase) in liquid phase, in $ng_{Sn}.L^{-1}.h^{-1}$

- In the solid phase, for each OT species (noted X):

$$I_S + G_S = O_S + R_S + \frac{d[X]_S}{dt} \quad \text{(Eq.2)}$$

With X TBT or DBT or TBT

I_S Input of X in solid phase (sorption flowrate) per sludge volume, in $ng_{Sn}.L^{-1}.h^{-1}$

G_S X production rate in solid phase, in $ng_{Sn}.L^{-1}.h^{-1}$

O_S Output of X from solid phase (desorption flowrate) per sludge volume, in $ng_{Sn}.L^{-1}.h^{-1}$

R_S X removal rate in solid phase, in $ng_{Sn}.L^{-1}.s^{-1}$

$\frac{d[X]_S}{dt}$ X concentration variation (decrease or increase) in solid phase, in $ng_{Sn}.L^{-1}.h^{-1}$

The above assumptions imposed:

$G_S = 0$ and $R_S = 0$	because no removal or production in solid phase
$G_{(TBT)L} = 0$	because no production of TBT
$R_{(MBT)L} = 0$	because no removal of MBT
$O_L = I_S$ and $O_S = I_L$	because an input in the liquid phase corresponded to an output from the solid phase, and *vice-versa*.

According to these assumptions, the following equations were used:

- In the liquid phase:

$$I_L - R_L = G_L + \frac{d[X]_L}{dt} - O_L \quad \text{(Eq. 3)}$$

- In the solid phase:

$$I_S - R_S = \frac{d[X]_S}{dt} \quad \text{(Eq.4)}$$

The calculation of OTs flux due to transformation, sorption or desorption were given by the following equation:

$$1_{1} + \frac{1[1]_{1}}{1\,1} - 1_{1} = -\frac{1[1]_{1}}{1\,1} \quad \text{(Eq.5)}$$

For each OT species, the following equations could be written:

$$\frac{1[1\,1\,1]_{1}}{1\,1} + \frac{1[1\,1\,1]_{1}}{1\,1} = -1_{11\,1\,1\,11} \quad \text{(Eq.6)}$$

$$\frac{1[1\,1\,1]_{1}}{1\,1} + \frac{1[1\,1\,1]_{1}}{1\,1} = -1_{11\,1\,1\,11} + 1_{11\,1\,1\,11} \quad \text{(Eq.7)}$$

$$\frac{1[1\,1\,1]_{1}}{1\,1} + \frac{1[1\,1\,1]_{1}}{1\,1} = 1_{11\,1\,1\,11} \quad \text{(Eq.8)}$$

3. Results and discussions

3.1. OTs contamination of WSP sampled sludge

Table 2 presents the OTs content of the sampled sludge (in mass of Sn per mass of dry matter), as well as MBT, DBT and TBT distributions in sludge.

G1 and G2, as well as M3 and M4, presented the same content in OTs, with the same distribution in MBT, DBT and TBT, although sampled at different time. No modifications in OTs content and in MBT, DBT and TBT distribution happened in the two studied sites between the two samplings.

Gigean sludge (G1 and G2) contained 420 ± 60 ng_{Sn} /g; this concentration is comparable with patterns given by Mailler et al. (2014) for different sludge from Parisian wastewater treatment plants. OTs concentration in Montbazin sludge, closed to 700 ng_{Sn}/g, was approximately 1.6 times higher than the one measured in Gigean sludge (G1 and G2). This high content could be attributed to high performance of Montbazin stabilization ponds in terms of OTs removal, which was however not demonstrated by Chahinian et al. (2013).

In terms of OTs distribution in sludge, MBT concentration for all samples was more or less higher than DBT and TBT concentrations, which is coherent with the natural degradation of the later into the former.

3.2. OTs distribution between liquid and solid phase during experimental tests

A focus on the repartition of OTs species between the liquid and the solid phases of the sludge during all the experimental tests was proposed.

Figure 2 presents for each test, the average percentage of OTs in the solid phase. Results demonstrated that the sludge origin did not affect the liquid-solid partition of OTs and that, for all tests (except right after TBT spiking during E2-tests), a very important percentage of the OTs was localized in the solid phase of the sludge (more than 98%). In E2-tests, 2 hours after soluble TBT spiking, OTs was again essentially found in the solid phase (more than 98%), which is relative to rapid capitation of TBT (or its degradation products) in sludge. Except for E2-tests, no significant evolution of the liquid-solid partition was observed during time. These results were not surprising, according to the high hydrophobicity of OTs, and were in agreement with literature data showing a large affinity of OTs for suspended matter.

Results demonstrated however that distribution between MBT, DBT and TBT in the solid phase has varied from one test to another, depending on the operating conditions. In the following parts of this section, we focused on the evolution of the organotin species according to the different conditions of sludge dilution, TBT spiking, and test duration.

3.3. Impact of sludge dilution on OTs fate - E1-tests results

The methodology E1 aimed to study the behavior of OTs species after dilutions in tap water or $NaNO_3$ solution, of Gigean WSP sludge (G1 and G2, i.e. tests $E1_{G1,2,0}$ $E1_{G2,4,0}$) and Montbazin WSP ones (M3 and M4, i.e. tests $E1_{M3,5,0}$ $E1_{M4,5,0}$).
The analyses of OTs species (TBT, DBT and MBT) during time, as well as the mass balances between these species, allowed identification of mechanisms occurring after dilution.
The fate (i.e adsorption, desorption, production or removal) of the OTs species during time, after sludge dilution, was depicted in Figure 3, according to the terminology proposed in Figure 1.
During the first 4 hours, regardless the sludge, a rapid desorption of TBT was observed; TBT was then transformed in DBT, transformed partially or totally, in turn, in MBT. A sorption of MBT on sludge was systematically observed. Concerning DBT localization in sludge, sorption of DBT was observed for sludge G1, G2 and M3, but not for sludge M4. Contrarily to G1, G2 and M3 sludge diluted with tap water, M4 sludge has been diluted with $NaNO_3$ solution; the rapid DBT desorption could be attributed to the higher ionic strength of dilution solution (0.05 M vs 0.01 M). Concerning the role of TSS concentration, according to the same behavior after dilution of the sludge G1 and G2 (containing 2 and $4 g_{TSS}.L^{-1}$, respectively), TSS content seemed not to influence significantly OTs fate after dilution.
Between 4 and 24 hours after dilution, no change in OTs repartition was observed for $E1_{G1,2,0,}$ $E1_{G2,4,0}$ and $E1_{M4,5,0}$, demonstrating that steady state was attempted after 4 hours. For sludge M3 ($E1_{M3,5,0}$), during this period of time, desorption of TBT, desorption of DBT and sorption of MBT, with concurrent transformation of TBT in DBT, and DBT in MBT were observed. Considering these latter observations, the sludge M3 seemed to have globally the same behavior of sludge M4 with a global desorption of DBT after dilution.
Sorption, desorption and transformation were evaluated according to equations 3 to 8 (Table 3). The highest values of sorption/desorption flowrates and transformation rates were obtained for sludge M3 ($E1_{M3,5,0}$ test) and M4 ($E1_{M4,5,0}$ test). OTs contents in Montbazin sludge was relatively important in comparison to the ones of Gigean sludge (Table 1), which could explain the higher transformation rates, as well as the higher flowrates due to sorption or desorption; results confirmed that dilution in saline water seemed to increase these flowrates (see $E1_{M4,5,0}$).
These results demonstrated that dilution of sludge containing OTs induced a TBT desorption from the solid phase and further dealkylation, which affected DBT and MBT concentrations in the liquid phase. In most cases, production of MBT was observed, as well as sorption of this specie on solid phase of the sludge. A steady-state was reached after 4 or 24 hours after dilution, depending on the operating conditions.

3.4 Short term impact on OTs fate of TBT spiking – E2-tests results

During these tests, different quantities of soluble TBT were spiked in G1 and G2 sludge, with the objective to observe the behavior of sludge in terms of OTs fate, in condition of sudden addition of TBT.
Whatever the experimental conditions of the tests (sludge TSS content and spiked TBT quantity), TBT was removed very rapidly from the liquid phase. 2 hours after TBT spiking, very few soluble TBT were present in sludge and thus OTs was again essentially found in the solid phase (more than 98%). Figure 4 gives, as example, the evolution during time of TBT concentration in the liquid phase for tests $E2_{G1,2,290}$, $E2_{G1,2,480,}$ $E2_{G1,2,770}$ and $E2_{G1,2,960}$.
Sorption/desorption flowrates and transformation rates, during the 2 first hours after spiking, were evaluated; data obtained for $E2_{G1,2,480}$, $E2_{G1,2,960}$ and $E2_{G2,5,960}$ tests were presented in Table 4. Whatever the sludge TSS concentrations and TBT addition, we observed: sorption and dealkylation of TBT, sorption and production of DBT, sorption and production of MBT (due to the dealkylation of a part of DBT). TBT sorption flowrate seemed to be dependent of the concentration of TBT added to the sludge ($E2_{G1,2,480}$ sorption flowrate lower to $E2_{G1,2,960}$ one),

but not related to the TSS concentration ($E2_{G1,2,960}$ sorption flowrate closed to $E2_{G2,5,960}$ one). For $E2_{G2,5,960}$ test, MBT production rate and sorption flowrate were higher than for $E2_{G1,2,960}$ test; this observation could signify that TSS concentration could impact on the rapidity of DBT dealkylation, inducing higher MBT production and sorption.
According to these results, it can be supposed that a sudden presence of dissolved TBT in sludge can modify not only TBT concentration and location in the sludge, but also DBT and MBT ones. During the first hours after a TBT peak concentration, TBT can be sorbed on the solid phase of the sludge, but also be transformed in DBT and MBT; a sorption on solid phase of a great part of produced DBT and MBT can be expected.

3.5 Long term impact on OTs fate of TBT spiking – E3-Tests results

E3-Tests were carried out with the objective to better understand the long term OTs behavior after a TBT spiking; these tests consisted in studying the fate of OTs freshly sorbed on sludge (24 hours) after a contact with a novel liquid environment exempt of OTs (i.e. after a dilution).

The repartition of the OTs species during time, after sludge dilution, was depicted in Figure 5. For $E3_{M3,5,440}$, $E3_{M3,5,960}$ and $E3_{M4,4,960}$, we observed the same mechanisms, slightly different for $E3_{G1,2,960}$, $E3_{G2,4,960}$. Removal and production rates for $E3_{G1,2,960}$ and $E3_{G2,4,960}$ are specified in Table 5.
TBT desorption and MBT sorption were first systematically observed; transformation of TBT in DBT, and of DBT in MBT, were also noticed.
The difference between the tests led on:

(i) DBT behaviour: sorption or desorption could be major mechanism, depending on tests,
(ii) the time to achieve the steady state: for Gigean sludge, a steady-state was reached after 2 hours, while, for Montbazin sludge, change was observed until 24 hours after the contact.

The observed differences were associated neither with the initial TBT spiking concentration, nor sludge TSS concentration; however rates were higher than ones measured during E1 methodology, due certainly to a recent contact with TBT (freshly sorbed).
These results were very similar to the ones obtained during E1-tests, achieved with close methodologies. As it was observed in E1-tests, the dilution of the sludge led to desorption of TBT and sorption of MBT, with transformation of TBT in MBT, DBT in MBT. Sorption/desorption and production/removal of DBT, intermediate compound, were particularly dependant on operating conditions.

4. Conclusions

Organotin compounds are ubiquitous contaminants in the environment. Tributyltin (TBT) sorption to sludge or natural sediment samples were frequently examined. However, few studies focused on the abiotic transformation of TBT and on the reversibility of the sorption. The aim of this studied was to describe sorption and desorption mechanisms, as well as organotin species dealkylation, in lagoon sewage system. The study of OTs displacement were carried out in laboratory with lagoon sludge, under defined operating conditions simulating possible change in the surrounding environment of sludge in the lagoon, and susceptible to modified the sorption-desorption behavior.
Results established that a very important percentage of the OTs was localized in the solid phase of the sludge (more than 98%), whatever the operating conditions may be; these results were not surprising, according to the well-known hydrophobicity of OTs. However, transformation and locations of the three OTs species (TBT, DBT and MBT) differed according to the defined operating conditions.

After dilution of lagoon sludge, TBT desorption from sludge were observed; it was supposed that dealkylation of TBT after desorption occurred rapidly and increased dissolved MBT and DBT in liquid phase; MBT sorbed subsequently on solid phase. After 168 hours, equilibrium was achieved for both phenomena studied (sorption, desorption, debutylation). The nature of the diluent (i.e. tap water or saline solution) appeared to slightly influence the sludge behavior; the conductivity, by modifying the ionic strength and/or osmotic pressure, could have a slight effect on OTs sorption-desorption, notably DBT one, and dealkylation rates. After TBT spiking, TBT was supposed to be rapidly sorbed but also transformed in DBT and MBT that would as well sorbed on the sludge, which explained the decrease of these species in the liquid phase. Complementary experiments, aimed at studying the long term effect of TBT spiking, demonstrated that the sorbed species, notably TBT, could be remobilized. Tests aimed at studying long term effect of TBT spiking, demonstrated that the sorbed species, notably TBT, could be remobilized and transformed after a fortuitous dilution, and that further transformation of species could occur.

If some other operating conditions (pH, salinity…), as well as solid characteristics (particle size distribution, organicity…), have to be specifically considered in further studies, this present work was likely to understand organotins fate in lagoon sewage systems. The results contributed to a better understanding of what could happen in lagoon sewage system during dysfunctions, for reasons including high diluted inflow or sudden TBT pollution.

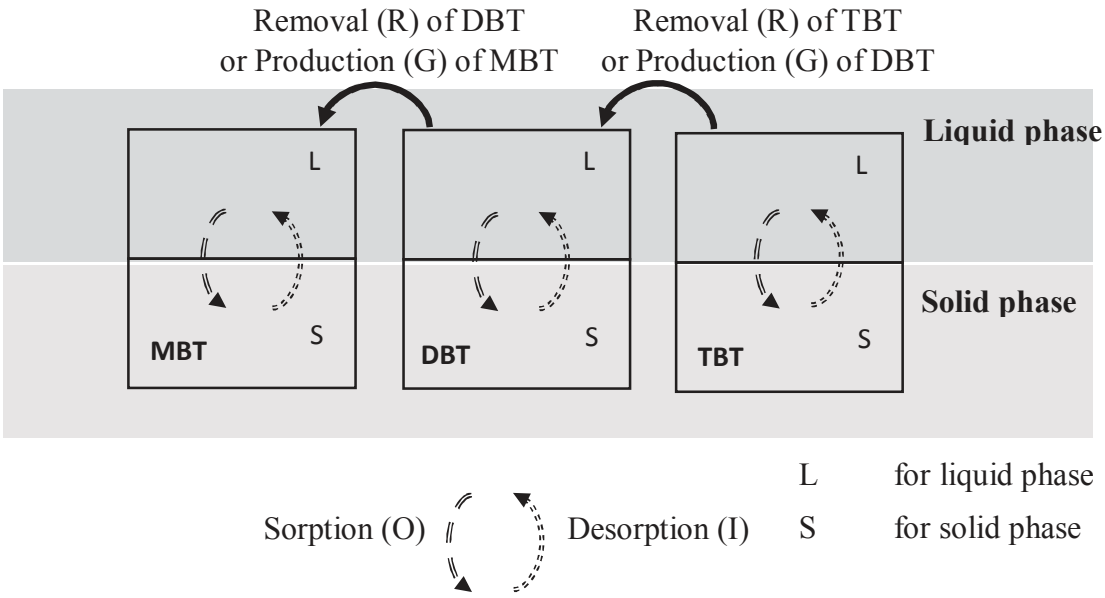


Figure 1: Schematic representation of the OTs behavior in solid and liquid phase of the sludge

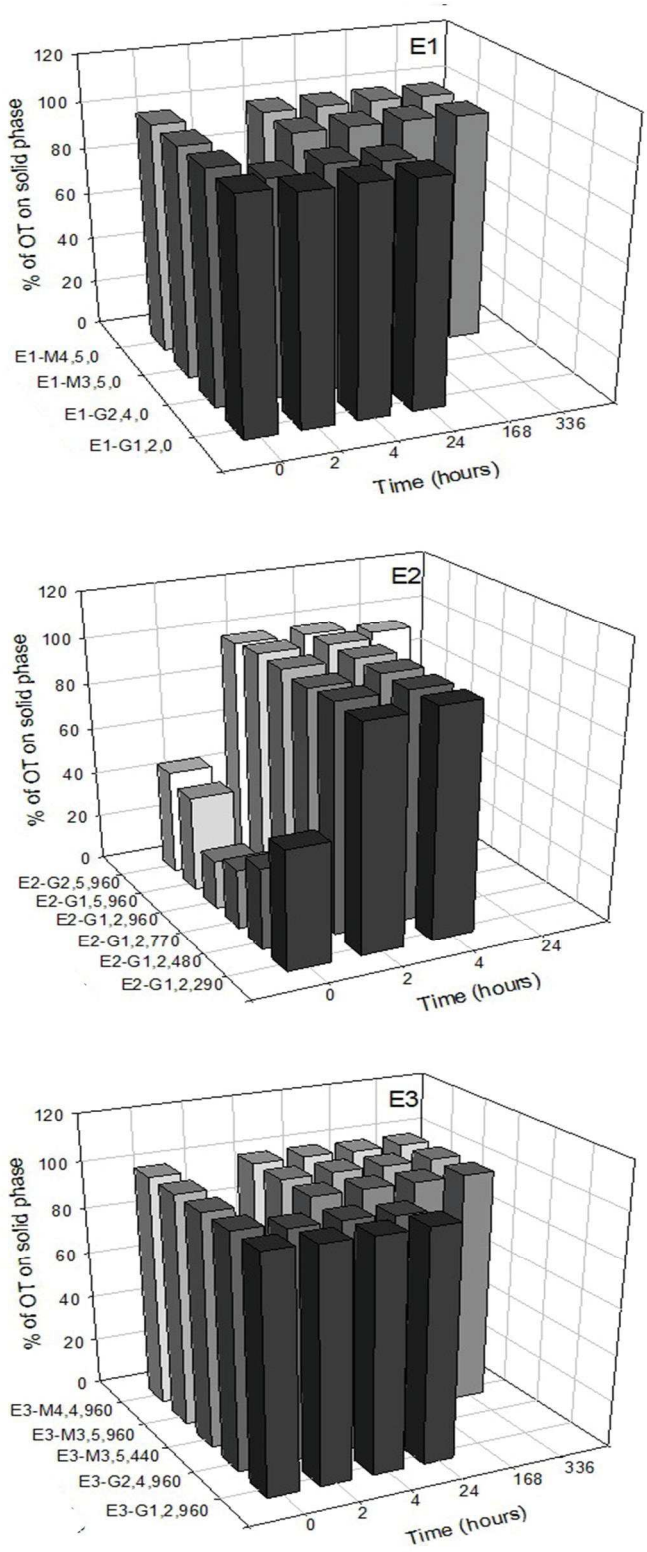


Figure 2: %OT in the sludge solid phase for each methodology and each test

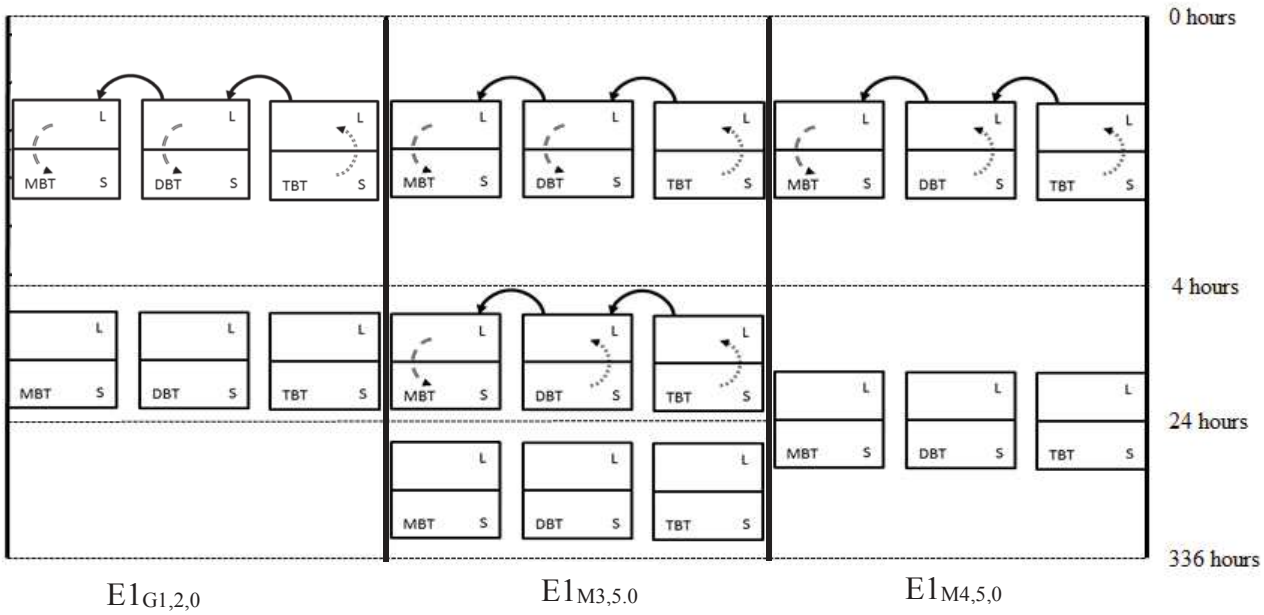


Figure 3: E1- tests results

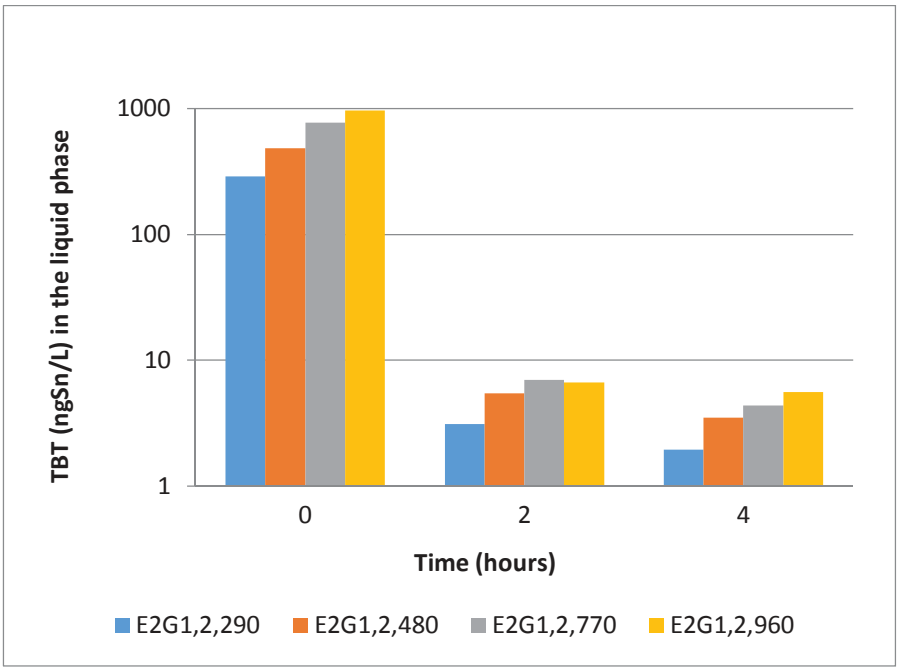
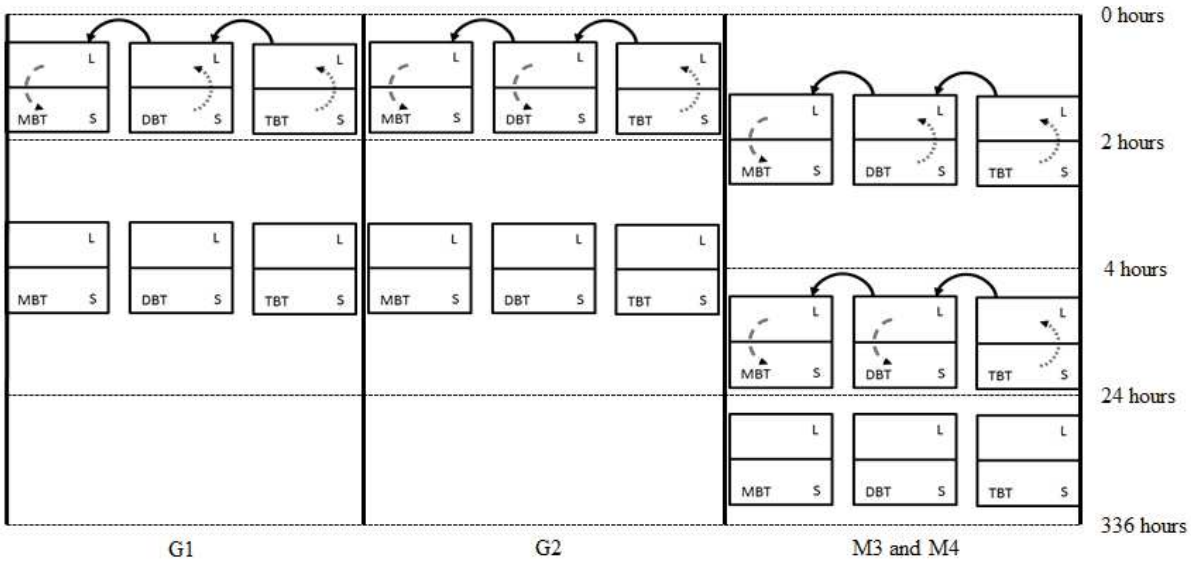


Figure 4: TBT ($ng_{Sn}.L^{-1}$) in the liquid phase during E2-tests (sludge G1, 2 $gTSS.L^{-1}$, spiking from 290 to 960 $ngTBT.L^{-1}$)



$E3_{G1,2,960}$ $E3_{G2,4,960}$ $E3_{M3,5,440}$ $E3_{M3,5,960}$ $E3_{M4,4,960}$

Figure 5: E3- Tests results

Table 1: Experimental conditions

Methodology	Sludge	Diluent	Experiment duration (hours)	TSS ($g.L^{-1}$)	TBT spiking ($ng.L^{-1}$)	Test name
E1	G1	Tap water	24	2	0	$E1_{G1,2,0}$
	G2	Tap water	24	4	0	$E1_{G2,4,0}$
	M3	Tap water	336	5	0	$E1_{M3,5,0}$
	M4	$NaNO_3$	336	5	0	$E1_{M4,5,0}$
E2	G1	Tap water	4	2	290	$E2_{G1,2,290}$
					480	$E2_{G1,2,480}$
					770	$E2_{G1,2,770}$
					960	$E2_{G1,2,960}$
				5	960	$E2_{G1,5,960}$
	G2	Tap water	4	5	960	$E2_{G2,5,960}$
E3	G1	Tap water	24	2	960	$E3_{G1,2,960}$
	G2	Tap water	24	4	960	$E3_{G2,4,960}$
	M3	Tap water	336	5	440	$E3_{M3,5,440}$
		Tap water	336	5	960	$E3_{M3,5,960}$
	M4	$NaNO_3$	336	4	960	$E3_{M4,4,960}$

Table 2: Sludge OTs content

WSP	Sludge sample	Sludge OTs content			
		OTs (ng_{Sn}/g)	MBT (%)	DBT (%)	TBT (%)
(G)	G1	420 ± 60	40	40	20
	G2				
(M)	M3	700 ± 60	70	15	15
	M4				

Table 3: Sorption (0) /desorption (I) flowrate, removal (R) and production (G) rate during E1-Tests

		$ng_{Sn}.L^{-1}.h^{-1}$			
		$E1_{G1,2,0}$	**$E1_{G2,4,0}$**	**$E1_{M3,5,0}$**	**$E1_{M4,5,0}$**
0 - 4 hours	**TBT**				
	I_L	30	10	40	70
	T_L	30	10	45	60
	DBT				
	I_L or O_L	10 (O_L)	0(O_L)	10 (O_L)	120 (I_L)
	G_L or R_L	10 (G_L)	5 (R_L)	10 (G_L)	130 (R_L)
	MBT				
	O_L	20	15	30	230
	G_L	20	10	35	190
4 - 24 hours	**TBT**				
	I_L			5	
	R_L			5	
	DBT				
	I_L			65	
	R_L	Steady sate	Steady sate	65	Steady-sate
	MBT				
	O_L			70	
	G_L			70	
24 - 336 hours				Steady state	

Table 4: Sorption (O), removal (R) and production (G) rate during $E2_{G1,2,480}$, $E2_{G1,2,960}$ and $E2_{G2,5,960}$ tests (from 0 to 2 hours)

		Period (0-2h) $ng_{Sn}.L^{-1}.h^{-1}$		
		$E2_{G1,2,480}$	**$E2_{G1,2,960}$**	**$E2_{G2,5,960}$**
TBT				
	O_L	195	405	415
	T_L	100	165	155
DBT				
	O_L	85	130	50
	G_L	85	135	60
MBT				
	O_L	10	30	85
	G_L	15	30	95

Table 5: Transformation and generation rate during $E3_{G1,2,960}$ and $E3_{G2,4,960}$

		$ng_{Sn}.L^{-1}.h^{-1}$	
		$E3_{G1,2,960}$	**$E3_{G2,4,960}$**
0 - 2 hours	**TBT**		
	I_L	145	90
	R_L	145	85
	DBT		
	I_L or O_L	35(I_L)	60(O_L)
	G_L or R_L	35(R_L)	60(G_L)
	MBT		
	O_L	175	15
	G_L	180	25
2 - 336 hours		Steady sate	Steady sate

Ansari, A. A., I. B. Singh and H. J. Tobschall (1998). "Organotin compounds in surface and pore waters of Ganga Plain in the Kanpur-Unnao industrial region, India." Science of The Total Environment 223(2-3): 157-166.

Antizar-Ladislao, B. (2008). "Environmental levels, toxicity and human exposure to tributyltin (TBT)-contaminated marine environment. A review." Environment International 34(2): 292-308.

Ayanda, O. S., O. S. Fatoki, F. A. Adekola and B. J. Ximba (2012). "Fate and Remediation of Organotin Compounds in Seawaters and Soils " Chem Sci Trans. 1(3): 470-481.

Bancon-Montigny, C., G. Lespes and M. Potin-Gautier (1999). "Optimisation using experimental designs of the sample pretreatment: application to the control of the organotins in sewage sludge by GC-FPD." Analyst 124(8): 1265-1270.

Bancon-Montigny, C., G. Lespes and M. Potin-Gautier (2000). "Improved routine speciation of organotin compounds in environmental samples by pulsed flame photometric detection." Journal of Chromatography A 896(1-2): 149-158.

Bancon-Montigny, C., Delalonde, M., Rondet, E., Vachoud, L., Grosmaire, L., Delarbre, J.L., Wisniewski, C. (2012). "A contribution to the understanding of micro-pollutant sorption mechanisms in wastewater biological processes: case of the tributyltin." Environmental Technology 33(19): 2229-2233.

Bangkedphol, S., H. E. Keenan, C. Davidson, A. Sakultantimetha and A. Songsasen (2009). "The partition behavior of tributyltin and prediction of environmental fate, persistence and toxicity in aquatic environments." Chemosphere 77(10): 1326-1332.

Birchenough, A. C., S. M. Evans, C. Moss and R. Welch (2002). "Re-colonisation and recovery of populations of dogwhelks Nucella lapillus (L.) on shores formerly subject to severe TBT contamination." Marine Pollution Bulletin 44(7): 652-659.

Bravo M, M., L. F. Aguilar, W. Quiroz V, A. C. Olivieri and G. M. Escandar (2013). "Determination of tributyltin at parts-per-trillion levels in natural waters by second-order multivariate calibration and fluorescence spectroscopy." Microchemical Journal 106(0): 95-101.

Chahinian, N., C. Bancon-Montigny, V. Brunel, G. Aubert, C. Salles, P. Marchand, et al. (2013). "Temporal and spatial variability of organotins in an intermittent Mediterranean river." Journal of Environmental Management 128(0): 173-181.

Cooke, G. M., H. Tryphonas, O. Pulido, D. Caldwell, G. S. Bondy and D. Forsyth (2004). "Oral (gavage), in utero and postnatal exposure of Sprague-Dawley rats to low doses of tributyltin chloride. Part 1: Toxicology, histopathology and clinical chemistry." Food and Chemical Toxicology 42(2): 211-220.

Dafforn, K. A., J. A. Lewis and E. L. Johnston (2011). "Antifouling strategies: History and regulation, ecological impacts and mitigation." Marine Pollution Bulletin 62(3): 453-465.

Fent, K. and M. D. Mueller (1991). "Occurrence of organotins in municipal wastewater and sewage sludge and behavior in a treatment plant." Environ. Sci. Technol. 25(3): 489-493.

Graceli, J. B., G. C. Sena, P. F. I. Lopes, G. C. Zamprogno, M. B. da Costa, A. F. L. Godoi, et al. (2013). "Organotins: A review of their reproductive toxicity, biochemistry, and environmental fate." Reproductive Toxicology 36(0): 40-52.

Hoch, M. and D. Schwesig (2004). "Parameters controlling the partitioning of tributyltin (TBT) in aquatic systems." Applied Geochemistry 19(3): 323-334.

Hoch, M., 2001. Organotins compounds in the environment – an overview. Appl. Geochem., 16, 719-743.

Inoue, S., Y. Oshima, H. Usuki, M. Hamaguchi, Y. Hanamura, N. Kai, et al. (2006). "Effects of tributyltin maternal and/or waterborne exposure on the embryonic development of the Manila clam, Ruditapes philippinarum." Chemosphere 63(5): 881-888.

Ko, M. M. C., G. C. Bradley, A. H. Neller and M. J. Broom (1995). "Tributyltin contamination of marine sediments of Hong Kong." Marine Pollution Bulletin 31(4): 249-253.

Landmeyer, J. E., Tanner, T. L., Watt, B. E., 2004. Biotransformation of tributyltin to tin in freshwater river-bed sediments contaminated by an organotin release. Environ. Sci. Tecnol., 38, 4106-4112.

Mailler, R., J. Gasperi, G. Chebbo and V. Rocher (2014). "Priority and emerging pollutants in sewage sludge and fate during sludge treatment." Waste Management 34(7): 1217-1226.

Murai, R., S. Takahashi, S. Tanabe and I. Takeuchi (2005). "Status of butyltin pollution along the coasts of western Japan in 2001, 11 years after partial restrictions on the usage of tributyltin." Marine Pollution Bulletin 51(8-12): 940-949.

Rüdel, H. (2003). "Case study: bioavailability of tin and tin compounds." Ecotoxicology and Environmental Safety 56(1): 180-189.

Ruiz, J. M., G. Bachelet, P. Caumette and O. F. X. Donard (1996). "Three decades of tributyltin in the coastal environment with emphasis on Arcachon Bay, France." Environmental Pollution 93(2): 195-203.

Voulvoulis, N. and J. N. Lester (2006). "Fate of organotins in sewage sludge during anaerobic digestion." Science of The Total Environment 371(1-3): 373-382.

Yamamoto, J., Y. Yonezawa, K. Nakata and F. Horiguchi (2009). "Ecological risk assessment of TBT in Ise Bay." Journal of Environmental Management 90(Supplement 1): S41-S50.

5 ANNEXE : Présence de butylétains dans une riviére Marocaine intermittente

1. Problématique des butylétains au Maroc

Si la Directive Cade Européenne a identifié les composés du tributylétain parmi les polluants prioritaires dans le contexte européen et a instauré une politique communautaire visant à limiter le risque lié à leur présence dans les milieux récepteurs, d'autre pays comme le Maroc ne semble pas s'être alarmé par la pollution par les butylétains. D'ailleurs la grille de qualité des eaux de surface marocaines établie en octobre 2002, par l'arrêté conjoint du ministre de l'équipement et du ministre de l'environnement, n'établit aucune norme relative à la présence des composés du tributylétain ou des produits de dégradation du TBT. Lemghich et al.,(2007) ont effectué pour la première fois le suivi de trois espèces de néogastéropodes Murex trunculus, Murex brandaris et Thais haemastoma, qui sont des bio-marqueurs de la pollution par le TBT, dans cinq sites le long des côtes méditerranéennes au nord du Maroc, leur étude a confirmé la présence du phénomène d'imposex dans tous les sites étudiés. Néanmoins les taux d'apparition ainsi que le degré d'imposex sont plus prononcés dans les zones portuaires (Tanger et Medyek), marqué par un important transport maritimes (Martil, Azla, et Amsa) comparativement aux autres sites où l'usage des bateaux est limité aux activité de pêche artisanale (Lemghich et al., 2007). Ainsi, la contamination des zones côtières marocaines par le TBT n'est plus à démontrer, cependant un manque considérable de données concernant la présence du TBT et ses produits de dégradation les DBT et MBT dans les rivières marocaines est constaté. Ceci nous a amené à étudier la présence des butylétains dans un bassin versant marocain soumis à une pression anthropique considérable.

2. Site étudié

Cette étude a porté sur l'oued Fès qui est un exemple typique d'une rivière intermittente en contexte méditerranéen semi-aride, qui reçoit des eaux brutes provenant d'une population de 1 millions d'habitants.

L'oued Fès est le principal court d'eau traversant la ville de Fès, il draine un bassin versant de 615km² et mesure 33 km de longueur, cet oued coule en direction de l'est à partir de la source Ras el ma, et traverse la médina de Fès pour arriver à la rivière de Sebou à 4km en aval de la ville de Fès. La rivière de Sebou, est la plus grande rivière au Maroc (bassin versant de

40000km²) dont les eaux sont principalement utilisées pour l'irrigation des zones agricoles. Le développement industrielle et l'urbanisation croissante de la ville de Fès génère une charge polluante de 1200000 équivalent-habitants dont 51% proviennent de rejets industriels (tanneries, huileries, dinanderies, usine de levure et industrie textile), et de larges quantités de polluants (nutriments, métaux toxiques, et polluants organiques persistants) sont rejetés à raison de 200000m^3 par jour, sans aucun traitement dans l'oued Fès qui présente 40% de la pollution de la rivière de Sebou, conduisant à la contamination des sols et des produits agricoles. Les conséquences économiques de la pollution de la rivière de Sebou (principalement causé par l'oued Fès) sont évaluées à 180 millions d'euro (Derwich et al., 2010; Dominik et al., 2007; Hayzoun et al., 2014; Koukal et al., 2004).

Contexte climatique et points de prélèvement

Le bassin versant de l'oued Fès est caractérisé par un climat semi-aride, avec des températures élevées en été, et basse en hiver. Entre 1978 et 2008, l'agence du bassin hydraulique du Sebou a mesuré une température moyenne de 16,8°C, et a souligné des variabilité inter et intra-annuelles des épisodes pluvieux caractéristiques des climats semi-arides (Koukal et al., 2004; Perrin et al.,2014).

La figure suivante présente le bassin versant de l'oued Fès et le réseau des points de prélèvements.

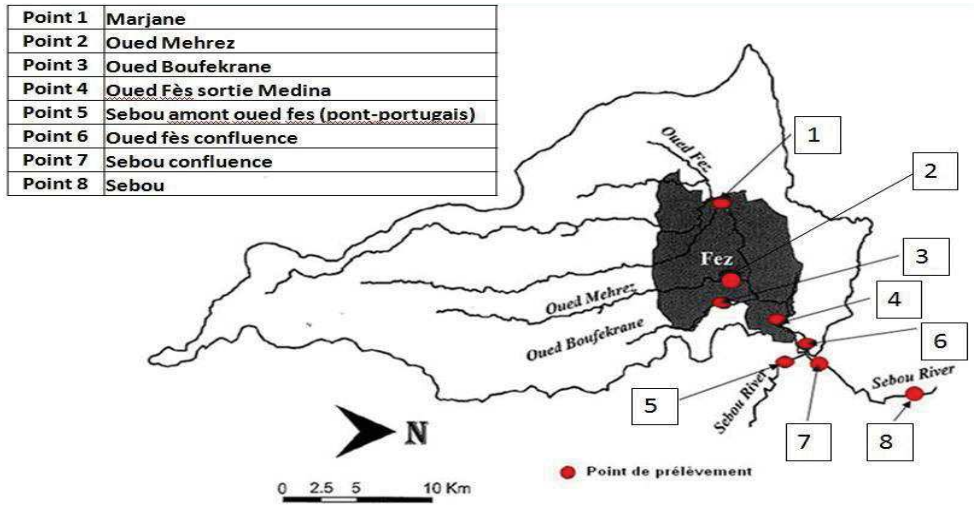


Figure 42: Bassin versant de l'oued Fès et points de prélèvements

Le choix des points de prélèvements a été basé sur l'étude réalisée par Perrin et al. (2014), qui ont travaillé sur la qualité des eaux de l'oued Fès et de la rivière de Sebou. Ainsi le réseaux de prélèvements est formé de cinq points sur l'oued Fès : (1) Marjane : situé en amont de la ville

de Fès, (2) et (3) oued Mehrez et oued Boufekrane respectivement, ces deux oued sont tributaire de l'oued Fès, et le prélèvement est effectué avant leur entrée dans la veille médina, (4) situé sur l'oued Fès juste après la sortie de la médina de Fès et avant la confluence de ce dernier avec la rivière de Sebou qui est représenté par le point (6), les trois autres points restants sont situés sur la rivière de Sebou, le point (5) oued Sebou amont-pont portugais est situé avant la confluence avec l'oued Fès, alors que le point (7) est situé à 100 mètres après la confluence et le dernier point (8) est situé sur la rivière de Sebou à 10 km après la confluence (Perrin et al., 2014)

Sur chaque point des échantillons de sédiments ont été prélevéd au cours de trois campagnes, en mars 2012, Décembre 2012 et en Janvier 2013. A chaque fois, les échantillons étaient transportés au laboratoire Hydrosciences-Montpellier (France), où la mesure des butylétains a été effectuée par le couplage GC-ICP-MS.

3. Résultats et discussions

a. Butylétains dans les sédiments :

La figure suivante présente les concentrations en chaque butylétain (ng(Sn).g^{-1}) mesuré dans les échantillons de sédiment.

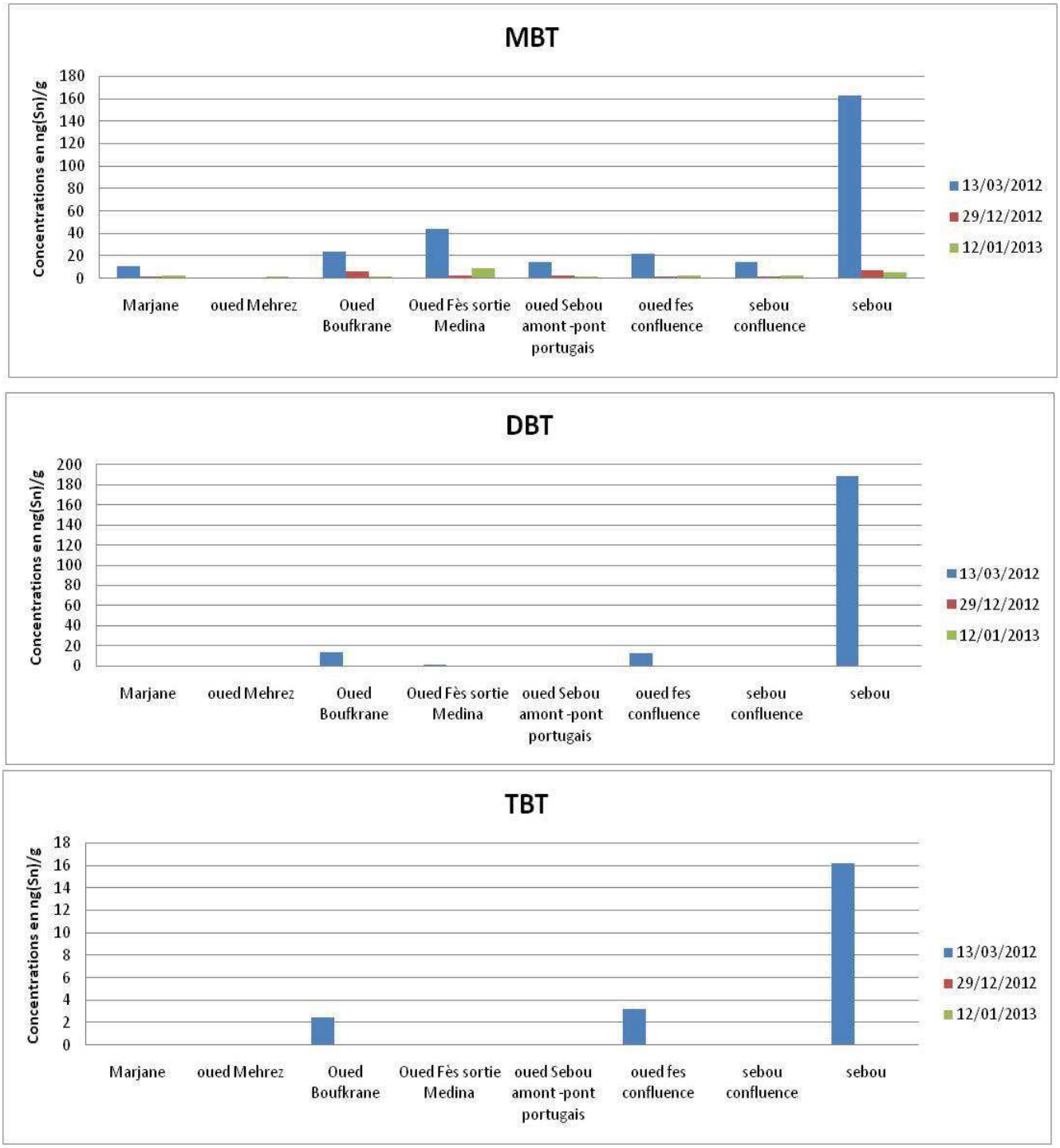


Figure 43 : Concentrations en ng(Sn)/g en MBT, DBT, et TBT mesuré dans les sédiments provenant de chaque point de prélèvement

Les concentrations les plus importantes en butylétains sont mesurées au cours de la campagne de mars 2012. Le TBT et le DBT sont mesurés au niveau de l'Oued Boufekrane, l'Oued Fès confluence, l'oued Fès sortie medina, et Sebou, seulement au cours de la campagne de Mars 2012, et présentent des concentrations quasiment nulles, dans tous les autres sites au cours des

campagnes de décembre 2012 et de janvier 2013. Ceci démontre le caractère occasionnel de la pollution par les TBT et DBT. Le MBT est mesuré dans les sédiments au cours de toutes les campagnes effectuées et dans tous les points de prélèvement sauf l'Oued Mehrez. Au cours de la campagne de Mars 2012, aucune différence significative entre les concentrations en MBT sur la rivière de Sebou avant et après sa confluence avec l'oued Fès (points 5 et 7) n'est observée. La présence d'une source de pollution en butylétains avant la confluence de la rivière de Sebou avec l'Oued Fès a été souligné par Hayzoun et al.,(2014) lors de son étude de carottes de sédiments prélevés au niveau des points 4, 6, et 7, avec des concentrations totales en butylétains inférieures à 10 ng(Sn)/g. Ceci témoigne d'un faible apport en butylétains dans les eaux puisque ces dernières sont responsables du transport des butylétains et de leur accumulation dans les sédiments après dépôt des matières en suspension. De plus, les sites sont fortement pollués dun fait de leur exposition directe aux rejets d'eaux usées non traitées (Oued Boufekrane, Oued Fès sortie medina, Oued Fès confluence, et Sebou confluence), ne présentent pas des concentrations en butylétains aussi importantes que celles mesurées sur Sebou (point 8) qui est situé dans une région entourée de terrains agricoles à 10km après la confluence de la rivière de Sebou avec l'oued Fès, au niveau du point 8. En ce point, la présence de plusieurs déchets en plastiques (bidons, pneu de voiture, sac plastiques, etc) au moment des prélèvements peuvent relarguer des concentrations non négligeables en butylétains, qui finissent par s'accumuler dans les sédiments de la rivière de Sebou. Ainsi la présence de ces composés sur ce site est certainement liée au manque de sensibilisation relatif à la protection de l'environnement.

D'autre part, les concentrations en butylétains sur l'oued Fès et la rivière de Sebou sont relativement faibles comparées aux concentrations mesurées dans les sédiments d'autres rivières dans le monde (cf tableau 5 page 14). Cependant cela montre que ces composés sont encore d'usage courant dans l'industrie plastique qui n'épargne pas les ustensiles de cuisine. Cette hypothèse est confirmée par l'analyse d'eaux de lessivage de plusieurs marques d'éponges domestiques commercialisées sur la ville de Fès. Les résultats de cette étude sont présentés dans le tableau suivant :

Tableau 20: Concentrations en butylétains en ng(Sn)/L mesurées dans les eaux de lessivage de chaque marque d'éponge domestique

	MBT	DBT	TBT
éponge ECONET	218	3	5
éponge SCOTCH BRITE 3M	48	4	<LD
éponge Lisa 'verte'	290	12	<LD

éponge Lisa 'rouge'	345	23	<LD
éponge VITNETT	32	0	<LD
éponge Floride	312	25	<LD
éponge ARIX	137	1	<LD
éponge "épicerie"	33	4	<LD

Le tableau précédant montre les fortes concentrations en MBT mesurées dans les eaux après un seul lessivage de chaque éponge, avec des concentrations non négligeables en DBT. L'éponge ECONET est la seule qui présente des concentrations non négligeables en TBT. Ces résultats montrent l'influence des activités anthropiques sur la présence des butylétains dans l'oued Fès.

Références

Derwich, E., Benziane, Z., & Benaabidate, L. (2010). Diagnostic of physicochemical and bacteriological quality of fez wastewaters rejected in Sebou River: Morocco. *Environmental Earth Sciences*, *63*(4), 839–846. doi:10.1007/s12665-010-0754-5

Dominik, J., Vignati, D. a. L., Koukal, B., Pereira de Abreu, M.-H., Kottelat, R., Szalinska, E., … Bobrowski, a. (2007). Speciation and Environmental Fate of Chromium in Rivers Contaminated with Tannery Effluents. *Engineering in Life Sciences*, *7*(2), 155–169. doi:10.1002/elsc.200620182

Hayzoun, H., Garnier, C., Durrieu, G., Lenoble, V., Bancon-Montigny, C., Ouammou, a, & Mounier, S. (2014). Impact of rapid urbanisation and industrialisation on river sediment metal contamination. *Environmental Monitoring and Assessment*, *186*(5), 2851–65. doi:10.1007/s10661-013-3585-5

Koukal, B., Dominik, J., Vignati, D., Arpagaus, P., Santiago, S., Ouddane, B., & Benaabidate, L. (2004). Assessment of water quality and toxicity of polluted Rivers Fez and Sebou in the region of Fez (Morocco). *Environmental Pollution (Barking, Essex : 1987)*, *131*(1), 163–72. doi:10.1016/j.envpol.2004.01.014

Lemghich, I., & Benajiba, M. H. (2007). Survey of imposex in prosobranchs mollusks along the northern Mediterranean coast of Morocco. *Ecological Indicators*, *7*(2), 209–214. doi:10.1016/j.ecolind.2005.09.007

Perrin, J. L., Raïs, N., Chahinian, N., Moulin, P., & Ijjaali, M. (2014). Water quality assessment of highly polluted rivers in a semi-arid Mediterranean zone Oued Fez and Sebou River (Morocco). *Journal of Hydrology*, *510*, 26–34. doi:10.1016/j.jhydrol.2013.12.002

6 ANNEXE : Liste des tableaux

Tableau 1: Solubilité des butylétains dans l'eau 8

Tableau 2 : Valeurs des constantes de Kow 8

Tableau 3 : Utilisations industrielles des composés organostanniques (Hoch, 2001) 10

Tableau 4 : Limites de détection pour différents types de détecteurs couplés à la chromatographie gazeuse d'après Russell et al (2015). 18

Tableau 5 : Concentrations (ng(Sn).L^{-1}) en butylétains dissous rapportées dans les eaux de rivières de plusieurs régions au monde 20

Tableau 6 : Concentrations en butylétains (ng(Sn).g^{-1} de matières sèches) dans les sédiments de lacs et rivières étudiés à travers le monde 21

Tableau 7 :Dimensions des bassins de la station d'épuration des eaux usées de la commune de Gigean 37

Tableau 8 : Dimensions des bassins de la STEP des eaux usées de la commune de Montbazin 38

Tableau 9 : Récapitulatif des campagnes de prélèvements réalisées sur les stations d'épuration par lagunage des communes rurales de Montbazin et Gigean 39

Tableau 10 : Réglages du couplage GC-ICP-MS pour l'analyse des butylétains 47

Tableau 11 : Moyenne, coefficient de variation, minimum, médiane, et maximum des valeurs de paramètres physicochimiques, mesurées en entrée, sortie et dans chaque bassin de la STEP 51

Tableau 12 : Domaine des concentrations en butylétains dissous 57

Tableau 13 : Statistiques descriptives des concentrations en butylétains (ng.L^{-1}) dans les matrices dissoute et particulaire des eaux prélevées en entrée de STEP d'une part et en sortie de chaque bassin 58

Tableau 14 : Données techniques des deux STEP 79

Tableau 15: Pourcentages de butylétains dans la phase particulaire dans les eaux en entrée et en sortie des deux STEP 81

Tableau 16 : Température de l'eau dans chaque bassin au cours des différentes campagnes de mesures 81

Tableau 17 : Coefficient de corrélation (R^2)entre le carbone organique dissous, le pH et la température 84

Tableau 18 : Caractéristiques physicochimiques des boues 97

Tableau 19: Concentrations moyennes en butylétains (MBT, DBT, TBT) dans l'eau au cours de la calibration 115

Tableau 20: Concentrations en butylétains en ng(Sn)/L mesurées dans les eaux de lessivage de chaque marque d'éponge domestique 192

7 ANNEXE : Liste des figures

Figure 1: Structure moléculaire des butylétains (TBT, DBT et MBT) 7

Figure 2 : Transformation de la testostérone en estradiol par l'aromatase 9

Figure 3 : Schéma d'adsorption du TBT sur le groupe Si-O à la surface de la kaolinite(a) adsorption d'une molécule de TBT tétraèdre et (b) adsorption d'une molécule de TBT trigonal-bipyramidal hydraté, R correspond au groupe butyl. (d'après Hoch et Bandara, 2005) 24

Figure 4 : Schéma général de l'adsorption des molécules hydrophobes à l'état dissous sur une surface hydrophobe (d'après Calvet et al., 2005). 25

Figure 5 : Schéma de la station d'épuration des eaux usées par lagunage naturel de la commune rurale de Gigean 36

Figure 6 : Schéma de la station d'épuration des eaux usées par lagunage naturel de la commune rurale de Montbazin 37

Figure 7 : Campagnes de prélèvements, chroniques de pluie (mm) et de température de l'air (°C) 38

Figure 8 : Préleveur automatique (SIGMA 900) utilisé 41

Figure 9 : Schéma du couplage entre la CG et L'ICP-MS d'après Popp et al., 2010 44

Figure 10 : Comparaison des concentrations en oxygène dissous ($mg.L^{-1}$) dans chaque bassin au cours du traitement par lagunage 54

Figure 11 : Concentrations en matières en suspension au cours du traitement des eaux usées par la STEP de Montbazin 55

Figure 12 : Distribution granulométrique des boues 56

Figure 13 : Concentrations en butylétains ($ng(Sn).L^{-1}$) mesurées dans les eaux arrivant à la STEP : (a) Butylétains dissous, (b) Butylétains particulaires 59

Figure 14 : Comparaison entre les concentrations en MBT, DBT, TBT mesurées en sortie de STEP : (a) Butylétains dissous, (b) Butylétains particulaires. 60

Figure 15 : Concentrations en TBT ($ng(Sn).L^{-1}$) dans les eaux en sortie de STEP 61

Figure 16: évolution des butylétains totales en fonction des horaires de prélèvement 63

Figure 17 : Somme des butylétains dans les eaux usées en entrée et dans les deux bassins anaérobies de la STEP de MBZ: (a) matrice dissoute, (b) matrice particulaire 64

Figure 18 : Comparaison des concentrations en butylétains ($ng(Sn).g^{-1}$ de matières sèches) dans les deux bassins anaérobies R1 et R2 de la STEP de MBZ 66

Figure 19 : Comparaison des concentrations en butylétains ($ng(Sn).L^{-1}$) dans les eaux usées au cours du traitement par les bassins facultatifs de la STEP de MBZ ; (a) butylétains dissous, (b) butylétains particulaires 67

Figure 20 : Comparaison des concentrations totales en butylétains ($ng(sn).g^{-1}$) dans les boues de chaque bassin de finition de la STEP de MBZ 69

Figure 21 : Comparaison entre les concentrations moyennes en butylétains mesurées dans les matières en suspension (MES) et dans les boues. 72

Figure 22 : Points de prélèvements et parcours de l'eau dans la STEP de MBZ 73

Figure 23 : Gamme de concentrations en chaque composé dans les différentes régions échantillonnées dans chaque bassin de la STEP de MBZ. 74

Figure 24 : Analyse en composantes principale des concentrations en butylétains dans le surnageant (matices dissoutes et particulaires) et les paramètres physicochimique mesuré in-situ 83

Figure 25: Comportement des butylétains au cours du traitement par lagunage 88

Figure 26 : Voies d'élimination des butylétains dans chaque bassin au cours du traitement par lagunage 93

Figure 27 : Cinétique de sorption (boue A) 98

Figure 28 : Cinétique de sorption (Boue B) 98

Figure 29 : Cinétiques de désorption (boue A) : non dopée (a) –dopée (b) 99

Figure 30 : Isotherme de sorption du TBT sur la boue (a) 100

Figure 31 : Comparaison entre l'échantillonnage passif et l'échantillonnage ponctuel. 104

Figure 32 : Echantillonneur passif « SPMD » avant installation dans le milieu aquatique 106

Figure 33 : Dispositif POCIS d'après EST-LAB 106

Figure 34 : Schéma d'un dosimétre en céramique (d'après Nyoni et al., 2010) 107

Figure 35 : Poche de diffusion en polyéthylène 108

Figure 36 : Schéma des différents composants du chemcatcher (d'après de la Cal et al., 2008) 108

Figure 37 : Accumulation des analytes sur la phase réceptrice au cours du temps 109

Figure 38 : Pilote de calibration des Chemcatcher 113

Figure 39: Concentration en butylétains dans le réservoir pendant la période de calibration 115

Figure 40: Cinétique d'accumulation des butylétains pendant la période de calibration 117

Figure 41 : Principe de traitement naturel des eaux résiduaires par lagunage 145

Figure 42: Bassin versant de l'oued Fès et points de prélévements 189

Figure 43 : Concentrations en ng(Sn)/g en MBT, DBT, et TBT mesuré dans les sédiments provenant de chaque point de prélèvement 191

RESUME

Cette thèse porte sur le comportement d'un composé prioritaire au titre de la Directive Cadre sur l'Eau au niveau européen : le tributylétain (TBT) et ses métabolites (dibutylétain (DBT) et monobutylétain (MBT)). On s'intéresse plus particulièrement aux eaux usées domestiques lors de leur transit dans deux stations d'épuration par lagunage naturel (STEP), traitement adapté aux effluents provenant des zones faiblement urbanisées.
Ce travail de thèse vient combler le manque de résultats scientifiques sur (1) le niveau des concentrations en butylétains dans les effluents domestiques des zones peu urbanisées en entrée des stations par lagunage et en sortie après traitement ; (2) l'efficacité du traitement par lagunage à éliminer les butylétains ; (3) l'identification des processus qui contrôlent le devenir de ces éléments au cours du traitement.
Les butylétains sont mesurés dans les matrices particulaires, dissoutes et dans les boues, par couplage GC-ICP-MS, dans toutes les étapes du traitement par lagunage de deux communes rurales du département de l'Hérault (34, France) : Gigean (6000 eq-hab.) et Montbazin (4500 eq-hab.). On montre que les trois espèces butylées sont systématiquement présentes dans tous les échantillons prélevés sur les deux STEP. Les butylétains arrivent principalement sous forme particulaire dans les eaux brutes en entrée des stations. Au cours du traitement, les processus de sorption sur les particules en suspension et la décantation de ces dernières au fond de chaque bassin sont les principaux facteurs permettant l'élimination des butylétains. Les premiers bassins anaérobies, de grande profondeur et de long temps de séjour, permettent l'élimination de plus de 60% à Gigean (93% à Montbazin) des butylétains. Les boues de fond de chaque bassin montrent des concentrations élevées en butylétains. La remise en suspension des butylétains est notée dans les derniers bassins de finition, peu profonds, ce qui peut être due à la re-stratification thermique. En sortie de station, malgré les abattements importants, des concentrations non négligeables en butylétains (12 à 228 et 1.8 à 15 ng(Sn).L^{-1} respectivement pour Montbazin et Gigean) sont rejetées dans le milieu récepteur.
Des expériences de sorption basées sur la mise en contact de butylétains avec des boues de fond de bassin diluées ont été effectuées selon plusieurs approches expérimentales. On a ainsi montré que (1) la distribution des espèces MBT, DBT, TBT, entre les phases solide et liquide, est variable d'un test à l'autre selon les conditions opératoires ; (2) l'affinité entre les butylétains et la boue est importante, quelle que soit sa provenance. 98% des butylétains se retrouvent dans la phase solide, du fait de leur hydrophobicité. Le coefficient de distribution Kd entre le TBT et les boues est plus élevé que celui obtenu pour d'autres type de phases solides (75000 $L.kg^{-1}$) ; (3) le processus de sorption est rapide.
De plus des processus de sorption, désorption et déalkylation du TBT, expliquant les variations des concentrations en MBT et DBT dans la phase solide ont été identifiés. La désorption du TBT est rapide. Il se dégrade dans la phase liquide en DBT dont une partie se transforme en MBT. La sorption du MBT sur les boues a été systématiquement mesurée. Le phénomène de sorption n'est donc pas complètement réversible au cours du temps. Ces résultats contribuent à expliquer les dysfonctionnements observés dans les stations de traitement par lagunage, par exemple lors d'apports directs d'eau de pluie.
Cette thèse démontre la présence systématique des butylétains dans les stations d'épuration par lagunage naturel. Les données acquises in-situ couplées à des essais en laboratoire permettent de comprendre le comportement de ces composés lors de ce traitement : la fraction solide joue un rôle clé dans les processus de sorption-désorption-(bio)dégradation des butylétains.

MOTS-CLES

Organoétains ; station de traitement des eaux par lagunage naturel ; processus de sorption ; observation in situ ; expériences en jar tests.

ABSTRACT

This thesis deals with the behavior of a priority compound on the basis of the framework Directive on water at European level: tributyltin (TBT) and its metabolites (dibutyltin (DBT) and monobutyltin (MBT)). The study is focused on two waste stabilization pond treatment plants (WSP), which is an appropriate treatment to domestic effluents from sparsely urbanized areas.
This thesis comes to fill the lack of scientific results on (1) the level of butyltin concentrations in domestic effluents from sparsely urbanized areas, in the input of the WSP and the output after treatment; (2) the efficiency of butyltins elimination by the WSP treatment; (3) the identification of the processes that control the fate of these elements during the treatment.
Butyltins are measured in particulate and dissolved matrices and in sludge, by GC-ICP-MS, in all stages of the treatment by lagooning of two villages of the Department of Hérault (34, France): Gigean (6000 p.e.) and Montbazin (4500 p.e.).
It is shown that the three butyltin species are consistently present in all samples taken from the two WSP. Butyltins arrive primarily in particulate form in the raw water. During treatment, the processes of sorption onto particulate matter and the settling of the latter at the bottom of each basin are the main factors for the elimination of butyltins. The first anaerobic ponds, characterized by deep depth and long residence times, allow the elimination of more than 60% Gigean (93% at Montbazin) of butyltins. Bottom sludge of each basin show high butyltins concentrations. The resuspension of butyltins is noted in the last maturation ponds, characterized by shallow depth, which may be due to re-thermal stratification. At the outlet, despite significant butyltin removal, concentrations in butyltins remain high (12 to 228 and 1.8 to 15 ng (Sn). L^{-1}, respectively for Montbazin and Gigean).
Laboratory batch experiments were conducted to study sorption processes following several experimental protocols. It was thus shown that: (1) the distribution of the butyltin species between solid and liquid phases is different from one test to another according to the operating conditions; (2) the affinity between butyltins and bottom sludge is important, regardless of its provenance. 98% of the butyltins are found in the solid phase, due to their hydrophobicity. The TBT sludge-water partition coefficient is higher than that obtained for other type of solid phases (75000 $L.kg^{-1}$); (3) the process of sorption is fast.
Moreover, processes of sorption, desorption and dealkylation of TBT, explaining changes in concentrations of MBT and DBT in the solid phase were identified. Desorption of TBT is fast. It degrades in the liquid phase in DBT which part turns into MBT. The sorption of MBT on sludge has been systematically measured. Therefore, the sorption phenomenon is not completely reversible over time. These results help to explain the dysfunctions observed in WSP, for example after direct inputs of rainwater.
This thesis shows the systematic presence of butyltin in waste stabilization pond treatment plants. In-situ data coupled with laboratory tests allow to understand the behaviour of these compounds during this treatment: the solid fraction plays a key role in the processes of sorption-desorption-(bio) degradation of butyltins.

KEYWORDS

Organotin compounds; waste stabilization ponds treatment plants; sorption processes; in-situ monitoring; lab experiments.