

# Présence de composés organométalliques dans les effluents des centres de stockage des déchets ultimes de type II

M. Ponthieu<sup>1</sup>, P. Pinel<sup>2</sup>, L. Mazéas<sup>1</sup>, I. Le Hécho<sup>2</sup>, D. Amouroux<sup>2</sup>, O.F.X. Donard<sup>2</sup>, M. Potin-Gautier<sup>2</sup>

<sup>1</sup> : CEMAGREF, Unité hydrosystèmes et bioprocédés, Antony, France

<sup>2</sup> : LCABIE, IPREM UMR 5034, Université de Pau et des Pays de l'Adour, Pau, France

## Résumé

Ce travail met en avant l'importance de la spéciation des métaux et métalloïdes dans les effluents des centres de stockage des déchets ultimes (CSDU). La spéciation, jusqu'à présent peu étudiée dans ce type d'échantillons, est pourtant primordial pour toute étude toxicologique. Au sein du massif de déchets, toutes les conditions sont réunies (humidité, activité biologique, pH...) pour favoriser la formation et/ou le transfert des composés organométalliques. Le couplage de techniques chromatographiques avec la spectrométrie de masse a permis la mise en évidence de différentes espèces arséniques et stanniques dans les lixiviats et les biogaz d'un CSDU français.

### Mots clés

CSDU II, métaux, spéciation, organométalliques

## Abstract

*The present study emphasizes the importance of metal and metalloid speciation in landfill effluents. The presence of metallic elements in the waste is largely documented, but just few studies focus on their speciation. Due to the wide differences of toxicity between the various chemical forms of an element, the speciation is a key parameter to any toxicological studies. Organometallic compounds, originally present or generated in the waste, play an important role in the impact of the landfill effluents. In this environment, the important biological activity can enhance their formation. Depending on the considered element, the toxicity of the organic compounds can be higher than the inorganic compound one. The coupling of chromatographic techniques (high performance liquid chromatography and gas chromatography) with mass spectrometry allows the detection of different arsenic and tin species in the effluents of a French landfill. The occurrence of methylated species of arsenic and tin has been turned out in leachates and biogases of this investigated landfill.*

## Introduction

La quantité de déchets ménagers produits par les Français augmente d'environ 1 % chaque année et dépasse aujourd'hui 1 kilo par personne et par jour. Plus de la moitié (52 %) de ces déchets étaient en 2002 déposés dans des centres de stockage de déchets ultimes de classe II (CSDU II : déchets de type II : ordures ménagères ou assimilées) (Ademe, 2002). Ces équipements produisent, au cours de la dégradation des déchets, des lixiviats et des biogaz susceptibles d'être en contact avec leur environnement. Ce contact est en théorie évité grâce aux aménagements permettant l'étanchéité des casiers contenant les déchets et à la présence de canalisations afin de collecter les effluents. Cependant, les risques de diffusion du biogaz à travers la couche de terre végétale et les risques de fuite de lixiviat au fond des casiers ne peuvent être négligés (Touze-Foltz et al., 1999). Il est donc important de bien caractériser ces effluents pour évaluer les risques qu'ils présentent pour l'environnement. Parmi les polluants répertoriés, un intérêt particulier doit être porté aux métaux présents en quantité non négligeable au sein du massif de déchets.

### Impact des métaux dans les centres de stockage de déchets Présence et teneurs

#### — dans les déchets :

D'après une étude réalisée en 2002 par l'Ademe, les métaux représentent en poids humide 4 % de la composition des ordures ménagères (Ademe, 2002). Dans les déchets ménagers, ils sont retrouvés dans tous les compartiments : les papiers, les plastiques, les putrescibles (les poissons), et surtout les « éléments fins », c'est-à-dire les éléments de taille inférieure à 2 cm comme les capsules de surbouchage (au plomb), les débris de lampes et de thermomètres (au mercure) ainsi que dans certains déchets toxiques théoriquement non admissibles dans les CSDU II tels que les amalgames dentaires (parmi les déchets de cabinets dentaires) ou les piles (au mercure et au cadmium) (Miquel, 2001).

D'après Aulin et Neretnieks (1995), les concentrations en Cu, Cd, Zn, Hg et Pb sont 5 à 127 fois plus élevées dans les CSDU II que dans les sols naturels (tableau 1).

#### — dans les effluents :

Ce stock d'éléments métalliques doit donc être pris en compte dans la gestion des CSDU II. En effet, une fraction des métaux risque d'être retrouvée dans les effluents des centres de stockage que sont les lixiviats et les biogaz.

Plusieurs études rapportent la très grande hétérogénéité des concentrations en métaux et métalloïdes mesurées dans les lixiviats (tableau 2). Ces concentrations varient suivant le type de déchets entreposés, mais également au cours du temps, suivant les phases de dégradation des déchets.

#### — dans la législation :

Des valeurs limites appliquées aux rejets d'effluents liquides dans le milieu naturel ont été publiées au *Journal officiel* le 2 octobre 1997 (tableau 3). Pour un certain nombre de lixiviats issus de CSDU II, les concentrations en éléments traces mesurées peuvent être supérieures à ces normes.

Ces lixiviats doivent être traités avant rejet.

### Importance de la spéciation

Les valeurs limites proposées dans la législation correspondent à des concentrations totales en éléments métalliques, à l'exception du chrome pour lequel une distinction est faite entre le chrome III et le chrome VI. Alors que le chrome trivalent est un oligo-élément indispensable à la vie en raison de son rôle essentiel dans le métabolisme du glucose, le chrome hexavalent est considéré comme hautement toxique (National Research Council, 1974) et il est classé comme composé carcinogène pour l'être humain. Dans le cas du chrome, la spéciation de l'élément (ses différentes formes chimiques) a donc été prise en considération pour l'établissement de la norme.

Comme pour le chrome, d'autres éléments présentent des toxicités plus ou moins importantes en fonction de leur spéciation. Pour l'arsenic, par exemple, l'arsenic inorganique est extrêmement toxique tandis que des composés méthylés comme l'oxyde de triméthylarsine (TMAO) ne le sont pas (tableau 4). A titre de comparaison, la dose létale pour 50 % d'une population de souris (DL<sub>50</sub>) pour l'aspirine est de 1 300 mg/kg (Craig, 1986 ; Hughes 2002).

Le registre EPER (Registre européen des émissions de polluants), mis en place en 2000 pour répertorier au niveau européen les rejets de polluants dans l'environnement, préconise le suivi de différents éléments et leurs composés dont As, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Zn, ainsi que les composés organostanniques. L'étain minéral n'étant pas toxique, il ne s'agit plus uniquement pour l'étain de mesurer la concentration en métal total, mais de prendre en compte les différents composés organométalliques de l'étain, dont la toxicité dépend à la fois du type de groupement alkyl et du degré de substitution (tableau 5).

Selon les métaux et métalloïdes, les espèces organiques peuvent présenter une toxicité plus importante que les espèces inorganiques dont elles sont issues (Compeau et Bartha, 1985). Ces espèces étant lipophiles, elles sont plus actives biologiquement et peuvent se révéler ainsi neurotoxiques (CH<sub>3</sub>Hg...), reprotoxiques (organostanniques) ou génotoxiques (SbH<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>Sb...). L'inverse est également vrai, pour l'arsenic par exemple, les espèces minérales s'avèrent plus toxiques que les espèces organiques (Hughes, 2002).

L'étude de la spéciation des métaux dans les effluents des CSDU II est donc primordiale dans le cas d'une étude toxicologique. Les réglementations basées sur des concentrations globales ne sont pas pleinement représentatives des potentiels reprotoxiques ou génotoxiques des lixiviats. Waara et al. (2003) ont étudié l'impact de différents types de traitement appliqués aux lixiviats avant leur rejet sur la toxicité de ces derniers. Ils ont mis en évidence que l'efficacité du traitement choisi pouvait varier suivant les espèces ciblées. Ces travaux illustrent donc l'importance de déterminer la spéciation des métaux dans les effluents de CSDU II.

### Importance des composés organométalliques dans les effluents de CSDU II

Pour le moment, peu d'études se sont intéressées aux composés organométalliques dans les effluents de CSDU II, et la majorité de ces études ont été menées sur les biogaz. Seuls quelques travaux portent sur les lixiviats.

#### Mise en évidence

Dans leur étude sur l'impact chimique et toxicologique de différents traitements des lixiviats issus de CSDU II (ne contenant pas uniquement des déchets ménagers et assimilés, mais également des déchets industriels et des boues de station d'épuration), Waara et al. (2003) ont mesuré des concentrations d'organostanniques (toutes espèces confondues) dans les lixiviats entre 10 et 100 ng/L. Mersiowsky et al. (2001) se sont intéressés spécifiquement à la spéciation de l'étain et ils ont détecté du mono- et di-méthylétain, du mono-, di- et tri-butylétain, ainsi que du mono- et di-octylétain dans des lixiviats prélevés dans plusieurs centres de stockage européens. Les concentrations mesurées sont variables selon les sites et les espèces ; elles sont comprises entre 0,1 et 5 µg/L. Une seule étude (Pinel et al., 2005a) porte sur la spéciation de l'arsenic dans un lixiviat de CSDU II. Les auteurs ont mis en évidence la présence d'AsIII, d'AsV, d'acide monométhylarsonique (MMA) et d'acide diméthylarsinique (DMA).

Dans les biogaz plusieurs études (Feldmann et al., 1997 et 1998 ; Lindberg et al., 2001 ; Maillefer et al., 2003 ; Pinel et al., 2005a ; Mitra et al., 2005) ont mis en évidence, pour des éléments comme l'arsenic, l'antimoine, le mercure, le plomb ou l'étain, la présence de composés organométalliques dans les biogaz des CSDU II. Les métaux y sont présents majoritairement sous forme d'hydrures (AsH<sub>3</sub>, SbH<sub>3</sub>, SnH<sub>4</sub>...) et de dérivés méthylés ou alkylés (As(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, Se(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>, Sb(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>...).

## Formation et devenir

Ces composés organométalliques peuvent être formés directement au niveau du CSDU II ou apportés avec les déchets. En effet, leur formation est favorisée au sein du massif de déchets en raison d'une importante activité biologique, principalement pendant l'étape de méthanogenèse (étape de décomposition anaérobie des déchets caractérisée par une forte production de méthane). Au cours de cette phase, la présence de bactéries méthanogènes va favoriser la formation de composés méthylés des métaux et métalloïdes présents dans les lixiviats par biométhylation (formation d'une liaison métal-carbone par addition d'un ou plusieurs carbocations  $\text{CH}_3^+$ ). Au cours de cette étape, sont également favorisées des réactions de biohydruration (formation d'une liaison métal-hydrogène par addition d'un ou plusieurs ions hydrures  $\text{H}^-$ ). La présence de certains composés organométalliques comme les organostanniques (tributylétain, octylétain) a également été mise en évidence directement au sein des déchets (Fent, 1996 ; Mersiowsky, 2001) du fait de leurs très nombreuses utilisations dans divers domaines industriels (peintures anti-salissures, matières plastiques, biocides...). La figure 1 présente schématiquement, pour l'arsenic et l'étain, les réactions conduisant à la formation de composés organométalliques ayant lieu au sein du massif de déchets. Ces composés organométalliques néoformés ou initialement présents au sein des déchets risquent donc de se retrouver dans les lixiviats et dans les biogaz. Des travaux récents (Feldmann, 2003) ont démontré que les espèces métalliques volatiles ainsi formées sont suffisamment stables pour diffuser à travers la couche de terre végétale recouvrant les déchets. Ces composés sont donc susceptibles d'atteindre l'atmosphère. Il n'existe cependant, pour le moment, aucun suivi régulier obligatoire des composés métalliques dans les biogaz.

## Etude de cas

La présence, entre autres, d'étain et d'arsenic ayant été mise en évidence dans les biogaz, nous avons choisi d'étudier en parallèle la spéciation de ces deux éléments dans les deux effluents. Il est en effet important d'analyser les composés organométalliques contenus dans les lixiviats afin de comprendre l'origine des espèces retrouvées dans les biogaz. Les lixiviats sont des matrices complexes fortement chargées en sels et en matière organique. Les techniques disponibles sont habituellement utilisées pour l'étude de la spéciation des métaux dans des eaux ou des sédiments (Casiot et al., 1999). Elles nécessitent donc pour la plupart un développement analytique important afin de les adapter à ce type de matrice (Pinel, 2005b). De même, les analyses de spéciation dans les biogaz de CSDU II nécessitent des mises au point analytiques en raison des teneurs élevées en dioxyde de carbone et en méthane (Péchevran et al., 1998 ; Amouroux et al., 1998). Les résultats présentés (figure 2) ont été obtenus en utilisant un couplage entre la séparation par chromatographie liquide

haute performance et une technique de détection spécifique qu'est la spectrométrie de masse à plasma induit (HPLC-ICP-MS). Le protocole suivi pour la séparation des espèces arséniées est une adaptation aux échantillons de lixiviat filtrés et dilués du protocole proposé par Vilanó et al. (2000). Les résultats obtenus dans un lixiviat issu d'un CSDU II français montrent la présence de plusieurs espèces arséniées, dont l'AsIII qui est une espèce toxique, mais qui ne s'avère pas être l'espèce majoritaire. Les espèces méthylées de l'arsenic qui présentent des toxicités moins importantes sont plus abondantes. On retrouve également des espèces méthylées de l'arsenic dans les biogaz de cette CSDU II. De la triméthyl arsine a notamment été identifiée par Pinel et al. (2005a).

Comme pour l'arsenic, différents auteurs se sont intéressés à la spéciation de l'étain dans diverses matrices, mais peu dans les lixiviats. Les résultats présentés figure 3 ont été obtenus en suivant un protocole défini pour les eaux (Montperrus et al., 2005). D'autres tests sont en cours pour adapter ce protocole aux lixiviats dans lesquels la présence importante de matière organique risque de limiter l'efficacité des étapes de préparation des échantillons avant analyse. Ces résultats sont en accord avec les résultats de Mersiowsky et al. (2001) avec la présence d'espèces méthylées de l'étain (mono-, di- et tri- méthylétain) et du monobutylétain. Comme pour l'arsenic, des composés méthylés tels que le tetraméthylétain sont présents dans les biogaz (Pinel et al., 2005a).

## Conclusion

La spéciation des éléments traces dans les effluents des CSDU II (lixiviats et biogaz) n'a été jusqu'à présent que peu étudiée. Or les déchets contiennent des quantités non négligeables de métaux susceptibles d'être exportés sous des formes chimiques variées par le biais de ces effluents.

La formation d'organométalliques, espèces pouvant être toxiques et volatiles, est favorisée par les conditions propices aux processus de biométhylation et biohydruration au sein du massif de déchets. Quelques auteurs se sont jusqu'à présent focalisés sur l'étude des biogaz, mais très peu sur les lixiviats et aucune étude ne porte sur les deux effluents en même temps. Or, au vu des premiers résultats acquis sur un CSDU II français, on retrouve dans les lixiviats et les biogaz le même type de composés arséniés et stanniques.

Les premiers résultats de la présente étude mettent en avant la présence des composés organométalliques au sein des effluents des CSDU II. Certaines formes chimiques de ces composés pouvant présenter des toxicités élevées, il est nécessaire de les prendre en considération, afin d'adapter au mieux les protocoles de traitements appliqués aux effluents. Prendre en compte la spéciation des métaux est également nécessaire pour l'évaluation du risque présenté par ces effluents en cas de diffusion du lixiviat dans les sols sous-jacents ou du biogaz dans l'atmosphère.

## Remerciements

Les auteurs remercient l'Ademe pour son soutien financier.

## Bibliographie

Décision 2000/479/CE de la Commission du 17 juillet 2000 concernant la création d'un registre européen des émissions de polluants (EPER), conformément aux dispositions de l'article 15 de la directive 96/61/CE du Conseil, relative à la prévention et à la réduction intégrées de la pollution (IPPC) (JOUE du 28 juin 2000).

Ademe (2002), Enquête sur les installations de traitement des déchets ménagers et assimilés en 2002, ITOM 2002, le bilan général : <http://www.ademe.fr/Collectivites/Dechets-new/Mots-chiffres/chiffres-dec01.htm>.

Ademe (1993), MODECOM™. Méthode de caractérisation des ordures ménagères. Connaître pour agir; Manuel de base, 64 pages + complément.

Amouroux D., Tessier E., Pécheyran C., Donard O.F.X. (1998), Sampling and probing volatile metal(loid) species in natural waters by in-situ purge and cryogenic trapping followed by gas chromatography and inductively coupled plasma mass spectrometry (P-CT-GC-ICP/MS). *Analytica Chimica Acta*, 377, 241-254.

Aulin C., Neretnieks I. (1995), Material balance for an industrial landfill. In: Christensen TH, Cossu R, Stegmann R, editors. In the Proceedings of the Sardinia 1995 Fifth International Landfill Symposium, 3, 173-180.

Baize D. (2000), Teneurs totales en « métaux lourds » dans les sols français, résultats généraux du programme ASPITET. *Le Courrier de l'environnement*, n° 39, février 2000.

Casiot C., Donard O. F. X., Potin-Gautier (1999), Analyse de spéciation simultanée par couplage HPLC-ICP-MS appliquée aux métalloïdes (As, Se, Sb, Te). *Spectra Analyse*, 206, 17-22.

Christensen T.H., Kjeldsen P., Bjerg P.L., Jensen D.L., Christensen J.B., Baun A., Albrechtsen H., Heron G. (2001), Review : biogeochemistry of landfill leachate plumes. *Applied geochemistry*, 16, 659-718.

Compeau G.C., Bartha R. (1985), Sulfate-reducing bacteria : principal methylators of mercury in anoxic estuarine sediment. *Applied Environmental Microbiology*, 50, 498-502.

Craig P.J. (1986), Organometallic compounds in the environment. Principles and reactions, Ed. Longman.

El-Fadel M., Bou-Zeid E., Chahine W., Alayli B. (2002), Temporal variation of leachate quality from pre-sorted and baled municipal solid waste with high organic and moisture content. *Waste Management*, 22, 269-282.

Feldmann J. and Cullen W.R. (1997), Occurrence of volatile transition metal compounds in landfill gas : synthesis of molybdenum and tungsten carbonyls in the environment. *Environmental Science and Technology*, 31, 2125-2129.  
Feldmann J., Koch I. and Cullen W.R. (1998), Complementary use of capillary gas chromatography-mass spectrometry (ion trap) and gas chromatography-inductively coupled plasma mass spectrometry for the speciation of volatile antimony, tin and bismuth compounds in landfill and fermentation gases. *Analyt.*, 123, 815-820.

Feldmann J. (2003), Volatilization of metals from a landfill site, Generation and immobilization of volatile species of tin, antimony, bismuth, mercury, arsenic, and tellurium on a municipal waste deposit in Delta, British Columbia. In *Biogeochemistry of environmentally important trace elements* (Eds. Y. Cai and O.C. Braids) ASC Symp. Series, 835, 128-240.

Fent K. (1996), Organotin compounds in municipal wastewater and sewage sludge : contamination, fate in treatment process and ecotoxicological consequences. *The Science of the Total Environment*, 185, 151-159.

Hughes M.F. (2002), Arsenic toxicity and potential mechanisms of action. *Toxicology Letters*, 133, 1-16.

Lindberg S.E., Wallschlager D., Prestbo E.M., Bloom N.S., Price J., Reinhart D. (2001), Technical note : Methylated mercury species in municipal waste landfill gas sampled in Florida, USA. *Atmospheric Environment*, 35, 4011-4015.

Maillefer S., Lehr C.R., Cullen W.R. (2003), The analysis of volatile trace compounds in landfill gases, compost heaps and forest air. *Applied Organometallic Chemistry*, 17, 154-160.

Mersiowsky I., Brandsch R., Ejlertsson J. (2001), Screening for organotin compounds in European landfill leachate. *Journal of Environmental Quality*, 30, 1604-1611.

Miquel G. (2001), Effets des métaux lourds sur l'environnement et la santé. Rapport du Sénat 261, Office parlementaire d'évaluation des choix scientifiques et technologiques.

Mitra S.K., Jiang K., Haas K., Feldmann J. (2005), Municipal landfills exhale newly formed organotins. *Journal of Environmental Monitoring*, 7, 1066-1068.

Monperrus M., Tessier E., Veschambre S., Amouroux D., Donard O.F.X. (2005), Simultaneous speciation of mercury and butyltin compounds in natural waters and snow by propylation and species-specific isotope dilution mass spectrometry analysis. *Analytical Bioanalytical Chemistry*, 381, 854-862.

National Research Council, Committee on Biologic Effects of Atmospheric Pollutants (1974), Chromium. National Academy of Science, Washington, DC.

Pécheyran C., Quétel C. R., Lecuyer F.M.M., Donard O.F.X. (1998), Simultaneous determination of volatile metal (Pb, Hg, Sn, In, Ga) and non-metal species (Se, P, As) in different atmospheres by cryofocusing and detection by ICPMS. *Analytical Chemistry*, 70, 2639-2645.

Pinel P., Le Hecho I., Amouroux D., Donard O., Potin-Gautier M. (2005a), Importance of metals and organometals speciation analysis to evaluate the environmental impacts of landfill leachate and biogas. *Proceedings Sardinia 2005, Tenth International Waste Management and Landfill Symposium*, S. Margherita di Pula, Cagliari, Italy, 3-7 October 2005.

Pinel P., Amouroux D., Le Hecho I., Donard O., Potin-Gautier M. (2005b), Influence of sample processing on metals and metalloids partitioning and speciation in landfill leachates. *Proceedings Sardinia 2005, Tenth International Waste Management and Landfill Symposium* S. Margherita di Pula, Cagliari, Italy, 3-7 October 2005.

Tatsi A.A., Zouboulis A.I. (2002), A field investigation of the quantity and quality of leachate from a municipal solid waste landfill in a Mediterranean climate (Thessaloniki, Greece). *Advances in Environmental Research*, 6, 207-219.

Touze-Foltz N., Rowe R.K., Duquennois C. (1999), Liquid flow through composite liners due to geomembrane defects : analytical solutions for axis-symmetric and two-dimensional problems, *Geosynthetics International*, vol. 6, n° 6, 455-479 (Erratum : 2000, vol. 7, n° 1, p. 77).

Vilanó M., Padró A., Rubio R. (2000), Coupled techniques based on liquid chromatography and atomic fluorescence detection for arsenic speciation. *Analytica Chimica Acta*, 411, 71-79.

Waara S., Allard A.S., Ek M., Svenson A. (2003), Chemical and toxicological characterization of landfill leachate after treatment in a pilot scale plant using different treatment methods. *Proceedings Sardinia 2003, Ninth International Waste Management and Landfill Symposium*, S. Margherita di Pula, Cagliari, Italy, 6-10 October 2005.

**Tableau 1. Teneurs moyennes des métaux présents dans les ordures ménagères comparées aux teneurs moyennes dans les sols naturels français, exprimées en mg/kg de matière sèche.**

éléments	Déchets (ADEME, 1993)	Sols (D. Baize, 2000)
arsenic	5	1-25
cadmium	4	0,05-0,45
cobalt	113	2-23
chrome	183	10-90
cuivre	1048	2-20
mercure	3	0,02-0,1
nickel	48	2-60
plomb	795	9-50
zinc	1000	10-100

**Tableau 2 : Variabilité observée entre les concentrations en métaux et métalloïdes mesurées dans des lixiviats de centre de stockage de déchets municipaux de localisation et d'âges variables.**

éléments	Gamme de concentrations (mg/L)	Références
Al	0,5 – 85	El Fadel et al. 2002
As	ND – 70,2	El Fadel et al. 2002
Cd	ND – 6,5	El Fadel et al. 2002 - Tatsi et al. 2002
Co	0,005 – 1,5	Christensen et al. 2001
Cr	ND – 3,7	El Fadel et al. 2002 - Tatsi et al. 2002
Cu	ND – 10	El Fadel et al. 2002 - Christensen et al. 2001
Fe	0,1 – 42000	Tatsi et al. 2002 - El Fadel et al. 2002
Hg	ND – 3	El Fadel et al. 2002
Ni	ND – 13	El Fadel et al. 2002 - Christensen et al. 2001
Pb	ND – 14,2	El Fadel et al. 2002
Sn	ND – 0,16	El Fadel et al. 2002
Zn	ND – 1000	El Fadel et al. 2002 - Christensen et al. 2001

**ND : non détectés**

**Tableau 3 : Valeurs limites appliquées aux rejets d'effluents liquides dans le milieu naturel (arrêté du 9 septembre 1997, publié au JO le 2 octobre 1997).**

critères	Valeurs limites (mg/L)
Métaux totaux (Pb, Cu, Cr, Ni, Zn, Mn, Sn, Cd, Hg, Fe, Al)	< 15
Cr (VI)	<0,1 si le rejet journalier >1g
Cd	<0,2
Pb	<0,5 si le rejet journalier >5g
Hg	<0,05
As	<0,1

**Tableau 4 : Toxicité des différentes espèces arsénées avec, exprimée en mg/kg, la dose létale pour la moitié d'une population de souris (DL50) (Craig, 1986 ; Hughes 2002).**

Espèces	AsIII (acide arsénieux)	AsV (acide arsénique)	MMA (acide monométhyl- arsonique)	TMAO (oxyde de triméthylarsine)
	$\begin{array}{c} \text{O} \\    \\ \text{OH}-\text{As} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\    \\ \text{HO}-\text{As}-\text{OH} \\   \\ \text{OH} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\    \\ \text{H}_3\text{C}-\text{As}-\text{OH} \\   \\ \text{OH} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\    \\ \text{H}_3\text{C}-\text{As}^+-\text{OH} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$
toxicité	←			
DL <sub>50</sub> (souris; mg(As)/kg)	8	22	916	5500

**Tableau 5 : Toxicité de différents composés organostanniques avec, exprimée en mg/kg, la dose létale pour la moitié d'une population de poissons (poissons testés : leuciscus idus melanotus et lebistes reticulatus) sur une période de 48 h (DL50) (Craig, 1986).**

Espèces	monobutyl étain Sn(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> )Cl <sub>3</sub>	dibutyl étain Sn(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	tetrabutyl étain Sn(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>4</sub>	tributyl étain Sn(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>3</sub> OAc	trihexyl étain Sn(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> OAc
DL <sub>50</sub> (poisson, mg(Sn)/kg pour 48h)	>45	1	10	0,026	0,034



Figure 1 : Schéma d'un CSDU II avec formation d'espèces organométalliques de l'étain et de l'arsenic, avec Bu = butyl, Me = méthyl, Et = éthyl, ISn = étain inorganique.

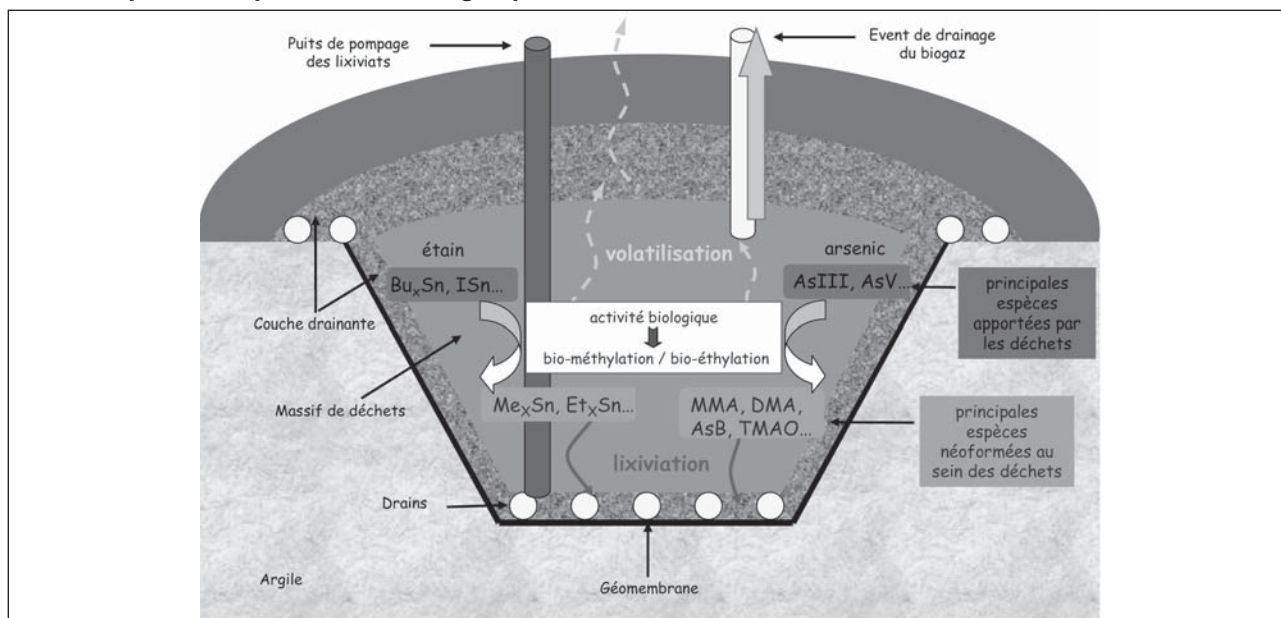


Figure 2 : Chromatogramme avec les différentes espèces d'arsenic présentes dans le lixiviat d'un CSDU II.

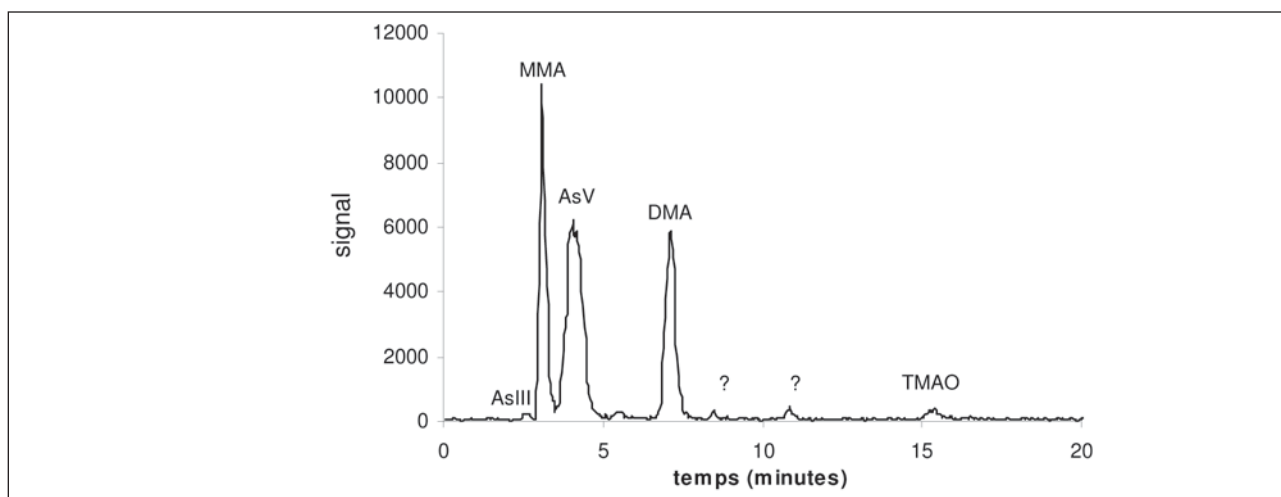


Figure 3 : Chromatogramme avec les différentes espèces d'étain présentes dans le lixiviat d'un CSDU II (TMT : triméthylétain, DMT : diméthylétain, MMT : monométhylétain, MET : monoéthylétain, ISn : étain inorganique, MBT : monobutylétain).

