

ÉTUDE DU DEVENIR DES COMPOSÉS ORGANOSTANNIQUES BUTYLÉS ET PHÉNYLÉS AU COURS D'UN DRAGAGE PORTUAIRE CAS DU PORT D'AUDENGE

Béatrice Lalere*, Pierre Hocquellet* et Olivier F.X. Donard**

Institut européen de l'environnement de Bordeaux et Laboratoire de chimie bio-inorganique et environnement - CNRS

L'arrêté promulgué en 1982 interdisant l'utilisation du tributylétain (TBT) dans les peintures antisalissures pour les bateaux de moins de 25 mètres et les structures immergées n'a pas fait totalement disparaître du milieu marin ce biocide à haut risque pour le biotope. Durablement fixé aux vases et aux sédiments, il est susceptible d'être libéré dans l'eau au cours de travaux de génie civil, tels que les dragages. Les résultats d'une étude analytique effectuée au cours du dragage du port d'Audenge montrent que la technique employée, basée sur une oxydation et une exposition à la lumière des boues au moyen d'une série de bassins de décantation, permet de réaliser une décontamination efficace des rejets.

The legislation introduced in 1982, prohibiting the use of tributyltin (TBT)-containing paints on vessels under 25 meters lengths, did not totally eliminate this biocide, toxic to aquatic life, in marine environment. TBT, preferably absorbed on finest particles in mud and sediments, is a potential source of contamination during civil engineering works such as dredgings. The results of an analytical study, realised during the dredging of the port of Audenge, has pointed out that the sludge treatment process, including both air oxydation and light exposure, minimizes organotin contents of the water effluent.

INTRODUCTION

L'utilisation des composés triorganoétains (oxyde de tributylétain, fluorure de tributylétain, fluorure de triphénylétain ou chlorure de triphénylétain)¹ en tant que matière active des peintures antisalissures de bateaux représente un mode d'entrée directe dans l'environnement marin. Ces peintures sont destinées à limiter les fixations d'organismes sur les coques des navires, en diffusant les composés organostanniques dans l'eau environnante. Dans les années 1980, ces biocides ont causé de graves désordres écologiques sur le littoral français, touchant en particulier de nombreuses exploitations ostréicoles. Le bassin d'Arcachon fut une des régions dont l'économie s'en est trouvée fortement affectée. En effet, il a été démontré que les sels de tributylétain

(TBT), même présents à de très faibles concentrations, pouvaient avoir des conséquences importantes : croissance des juvéniles de bivalves inhibée à des concentrations en TBT inférieures à 10 ng/l ; développement de caractéristiques mâles chez les femelles du gastéropode marin *Nucella lapillus* ; mortalité des larves des huîtres *Crassostrea gigas* à partir de 20 ng/l ; effet de gaufrage des coquilles, avec séquelles particulièrement sévères à une concentration de quelques µg/l de TBT ; etc. Après les dégâts occasionnés par le TBT à l'ostréiculture, la France a été le premier pays à promulguer, en 1982, un arrêté interdisant son utilisation dans les peintures antisalissures pour les bateaux de moins de 25 mètres et les structures immergées.

On sait que le TBT relargué dans le milieu aquatique s'adsorbe rapidement sur le matériel particulaire et s'accumule dans les sédiments, où il peut, suivant le cas, être finalement dégradé par des processus de débutylation, avec formation de composés intermédiaires di-(DBT) et monobutylés (MBT), ou, au contraire, rester stable pendant longtemps si la charge en matière organique est élevée. Certains sédiments et vases peuvent alors présenter de fortes concentrations, de l'ordre de quelques dizaines de ng par g de matière sèche, et par conséquent constituer des sources potentielles de contamination. Le risque pour l'environnement aquatique est important dès lors que des travaux de génie civil, tels que les dragages, les remettent en suspension et mobilisent surtout leur fraction particulaire la plus fine sur laquelle le TBT est adsorbé préférentiellement et peut être ainsi libéré dans l'eau.

Il était donc intéressant de réaliser une étude analytique sur la répartition des composés butylés de l'étain dans des sédiments et des vases portuaires et sur leur devenir au cours d'un dragage réalisé dans des conditions particulières visant à limiter l'impact de l'opération sur le milieu marin. La mise en évidence plus récente de la présence dans le bassin d'Arcachon de composés organostanniques mono-(MPHT), di- (DPhT) et triphénylés (TPhT) justifiait que ceux-ci fussent également compris dans cette étude bien que l'on ne dispose encore d'aucune information relative à leur effet sur le biotope.

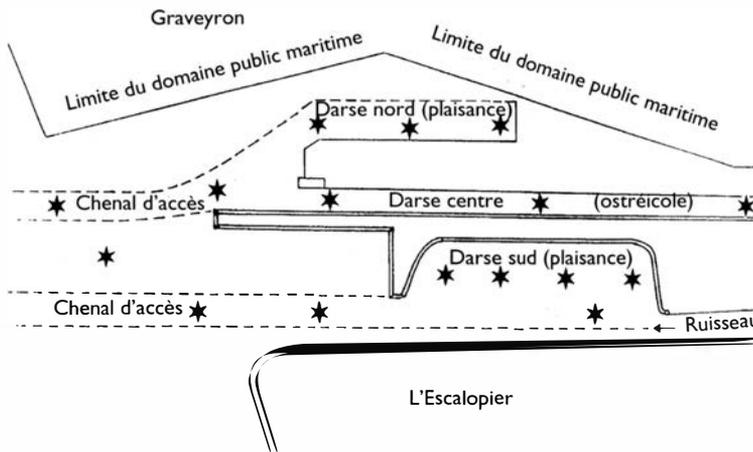


Figure 1 : Plan schématique du port d'Audenge
★ Points de prélèvements de sédiments

CHOIX DU SITE

Le port d'Audenge a été choisi pour les raisons suivantes. C'est d'abord un port situé dans une zone du bassin d'Arcachon à fort taux de sédimentation². On pouvait donc s'attendre à trouver des composés organostanniques à des concentrations non négligeables. D'autre part, il n'a pas été dragué récemment, ce qui permettait d'espérer obtenir une information sur l'évolution des concentrations en fonction de la profondeur afin de pouvoir éventuellement retracer l'historique de la contamination. Le port (figure 1) comprend trois darses auxquelles on accède du large par deux chenaux.

CHOIX DE LA TECHNIQUE DE DRAGAGE

Il existe plusieurs techniques de dragage dont les différences se situent dans le devenir des boues. La technique la plus fréquemment employée consiste à stocker les boues et à les déverser en pleine mer (clapage). L'impact sur l'environnement est dans ce cas mal connu. En effet, on ignore si les particules se déposent au fond ou bien si elles sont ramenées vers les ports sous l'influence des marées, enfin si les polluants fixés jusqu'alors dans le sédiment sont dispersés.

Il a été décidé de tenter de maîtriser le devenir des composés organostanniques lors du dragage du port d'Audenge. La technique qui a été choisie est basée sur une oxydation, permettant d'éviter un stockage en anaérobiose, et une exposition à la lumière dont les effets escomptés sont de provoquer respectivement et simultanément des dégradations biochimique et photochimique des composés organostanniques. Les vases sont donc aspirées puis dirigées par des canalisations à l'entrée d'une série de bassins de décantation. L'arrivée dans le premier bassin se fait par surverse. Les boues sont alors oxygénées puis épandues. Le trop plein d'eau se déverse dans le bassin suivant où se poursuit l'action photochimique induite précédemment. L'eau débarrassée des particules les plus lourdes est enfin rejetée dans le bassin d'Arcachon (figure 2).

PRÉLÈVEMENTS

Une première série de prélèvements d'une quarantaine d'échantillons a été effectuée avant les opérations de dragage sur toute la superficie du port afin d'établir une cartographie de l'état initial de pollution du site par les composés organostanniques, de mettre en évidence les zones de plus ou moins forte contamination et éventuellement les sources de cette contamination. Le sédiment de surface et le sédiment à 25 cm de profondeur ont été collectés à chaque point de prélèvement indiqué sur la carte (figure 1).

Les eaux de rejets ont été prélevées régulièrement pendant le dragage. Des matières en suspension (MES) étaient présentes quelquefois en quantités non négligeables. La concentration des six composés de l'étain a donc été déterminée

dans l'eau et dans ces MES lorsqu'elles étaient en quantités suffisantes pour être récupérées par centrifugation.

MÉTHODE D'ANALYSE

Les composés organostanniques sont extraits du sédiment humide par une solution de méthanol et d'acide acétique sous l'action d'un champ micro-ondes. La solution d'extraction est diluée dans de l'eau de mer artificielle et ajustée à pH 6. Les composés sont éthylés puis extraits dans l'iso-octane. La solution organique est désulfurée, concentrée, puis soumise à une chromatographie en phase gazeuse avec détection spécifique de l'étain par photométrie de flamme. Les eaux de rejets sont directement ajustées à pH 6 et subissent le même protocole^{3,4}. La limite de détection est de l'ordre de 1 ng d'étain par g de sédiment sec. L'incertitude sur les résultats varie selon les composés de 5 à 10 %. Les résultats sont exprimés en ng de Sn/g de matière sèche.

ÉTAT DU SITE

La moyenne des concentrations de composés butylés et phénylés trouvées dans les trois darses, respectivement 25 et 11 ng/g de sédiment sec, montre que globalement le port d'Audenge est un site peu contaminé. Ce sont en effet des valeurs de concentration qui se situent parmi les plus basses que l'on rencontre dans le bassin d'Arcachon. Elles s'expli-

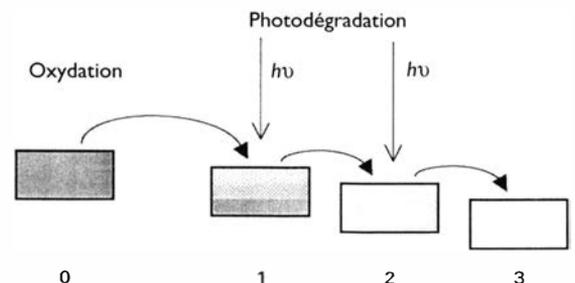


Figure 2 : Procédés de traitement des vases.
0 : boues de dragage ; 1, 2 : bassins de décantation ;
3 : milieu naturel

quent par le fait qu'Audenge est un port relativement peu fréquenté par rapport aux autres sites portuaires du bassin. Il convient de remarquer, toutefois, qu'on y trouve des échantillons de vase, fond de la darse centre par exemple, dont la concentration en TBT ou en TPhT est non négligeable puisqu'elle est de l'ordre de 50 à 60 ng/g.

L'arrêté interdisant l'utilisation de TBT dans les peintures anti-salissures aurait dû diminuer l'apport de composés butylés, de sorte que les sédiments devraient être beaucoup moins contaminés en surface qu'à 25 cm de profondeur. Or c'est l'inverse que l'on observe à Audenge. En effet, la moyenne des concentrations superficielles trouvées pour les trois darses est de 25 ng/g sec, alors qu'elle est égale à 24 ng/g pour les prélèvements en profondeur (figure 3). La différence, bien que faible, paraît significative d'un apport continu. Celui-ci est d'ailleurs confirmé par la différence positive et plus importante des concentrations C (surface) - C (fond) mesurées dans les deux chenaux d'entrée aux darses : 7 ng/g pour le chenal d'entrée de la darse centre et également 7 ng/g pour celui de la darse sud. De plus, la darse sud n'a été créée qu'en 1988, soit six ans après l'arrêté. L'étude des résultats obtenus pour chacune des darses (voir histogrammes, figure 3) montre cependant que cet apport n'est pas réparti uniformément. Dans la darse nord, la concentration superficielle moyenne est un peu inférieure à celle du fond, alors qu'elle est 2,5 fois supérieure dans la darse centre axée sur le chenal et indique nettement un apport continu de TBT. On constate d'autre part que dans ces deux darses la concentration globale de TBT diminue de l'amont vers l'aval. Les résultats sont tout à fait inversés dans la darse sud, beaucoup plus fréquentée que les deux autres, essentiellement par des embarcations de plaisance. Le sédiment de fond est plus riche d'un tiers en composés butylés que le sédiment superficiel : C (fond) - C (surface) = 10 ng/g. Il existe donc une dépollution du sédiment superficiel, certainement provoquée par l'effluent d'eau douce qui pénètre en amont de cette darse et concurrence donc le flux légèrement contaminé qui à chaque marée pénètre en aval. Cet effet de décontamination n'affecte pas le sédiment en profondeur, puisqu'on trouve un échantillon à 58 ng/g de TBT. Si l'on considère individuellement chacun des trois composés butylés, on constate que leur répartition entre surface et fond n'est pas identique. Ainsi, quelle que soit la darse ou le chenal, seul le MBT présente une concentration en surface toujours supérieure à celle du fond. Il existe donc bien un apport continu de cette molécule dans le port, consécutif soit à la débutylation partielle du TBT, soit à des effluents urbains susceptibles de contenir le composé mono-substitué⁵. En revanche, les teneurs en DBT, inférieures à celles du MBT et du TBT, sont généralement uniformes sur l'ensemble du port. Quant à la répartition du TBT, elle est sensiblement la même que celle de l'ensemble des trois composés présentée dans l'histogramme de la figure 3.

La répartition dans le port des composés phénylés de l'étain est beaucoup plus hétérogène que celle des espèces buty-



NOUVEAU
168 F TTC

Manuel pratique,
riche des mises à jour de la nomenclature des installations classées, complété des nomenclatures eau et déchets dangereux, voici le

Guide des nomenclatures

Format 150*240 - 112 pages
168 F TTC franco de port
(159,24 F HT - TVA 5,5 % : 8,76 F)

- **Installations classées** : nomenclature avec tableau de conversion nouvelles/anciennes rubriques et nomenclature des ICPE
- **Eau** : nomenclature avec classement numérique des rubriques et classement alphabétique
- **Déchets dangereux** : nomenclature avec classement numérique des rubriques

EEC Consultants et Cabinet Murat

En vente à la
Société Alpine de Publications
7, chemin de Gordes - 38100 Grenoble
Tél. : 04 76 43 28 64 - Fax : 04 76 56 94 09

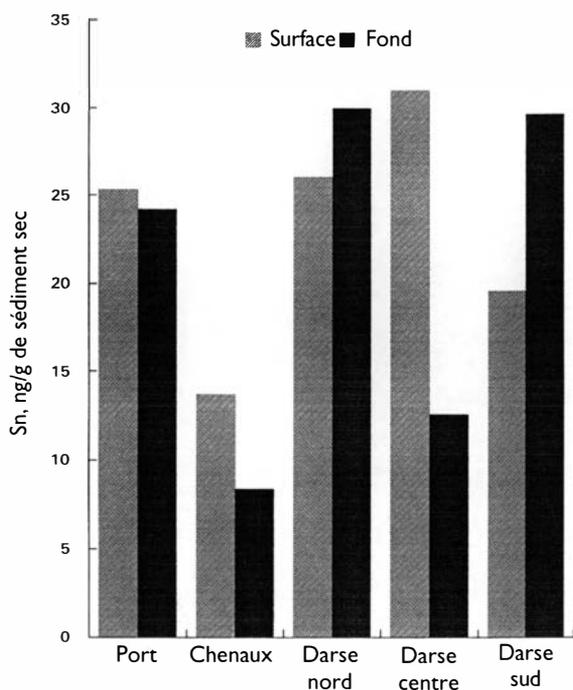


Figure 3 : Répartition moyenne des composés butylés

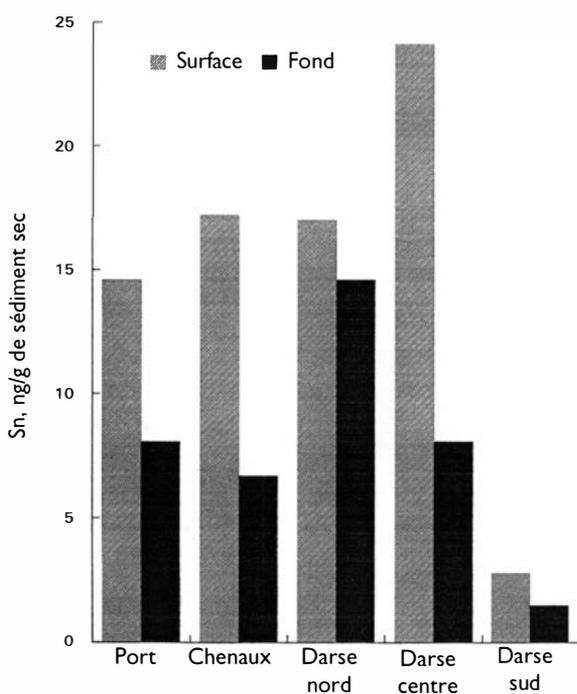


Figure 4 : Répartition moyenne des composés phényles

lées. La darse sud en est pratiquement exempte, ce qui confirmerait l'hypothèse avancée précédemment d'une dépollution du sédiment superficiel par l'effluent d'eau douce qui y pénètre. Les histogrammes de leur répartition moyenne, présentés dans la figure 4, montrent que, quel que soit le lieu considéré et comme les composés butylés, leur concentration en surface est systématiquement et très signi-

ficativement supérieure à celle du fond. C'est l'indice d'un apport continu, vraisemblablement récent et peut-être dû à la substitution du TBT par le TPhT dans les peintures anti-salissures. La présence de MPhT et de DPhT pourrait s'expliquer par une dégradation chimique et biologique du TPhT, car on observe en règle générale que lorsque le TPhT est présent à des concentrations de l'ordre d'une dizaine de ng/g, les teneurs en MPhT sont faibles ou inférieures à la limite de détection, et inversement. Des études complémentaires devraient permettre de mieux appréhender le cycle biogéochimique de ces composés.

ÉTUDE DES REJETS

Il convient tout d'abord de souligner qu'il y a toujours une diminution des matières en suspension (MES) entre la sortie du premier bassin et les rejets dans le chenal. Les bassins de décantation ont permis de retenir le maximum de particules et ont donc été efficaces.

La présence de composés trisubstitués de l'étain, TBT et TPhT, n'a pu être détectée dans aucune des eaux prélevées à la sortie des bassins de décantation, ce qui signifie que la concentration y est inférieure à 1 ng/l ou bien qu'il n'y en a pas. En revanche, on y trouve les composés mono- et disubstitués (MBT, DBT, MPhT et DPhT) à des concentrations de l'ordre de quelques dizaines de ng/l.

Toutefois, certaines de ces eaux contiennent des MES fines en quantité parfois importante. Lorsque la séparation par centrifugation a été réalisable, les teneurs en composés organostanniques ont été déterminées dans les deux fractions. Elles sont globalement égales ou inférieures à 4 ng/g sec

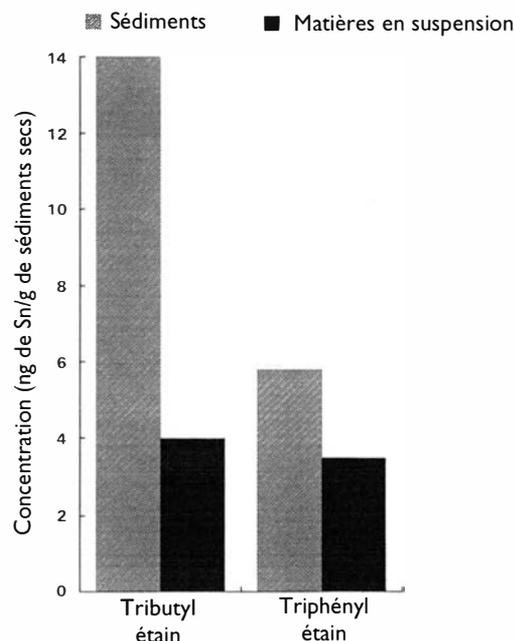


Figure 5 : Moyennes des teneurs en TBT et en TPhT des sédiments avant dragage et des matières fines en suspension à la sortie des bassins de décantation

dans les MES et l'on constate que les composés trisubstitués (TBT et TPhT) sont préférentiellement adsorbés sur les particules, alors que les composés mono- et disubstitués se partagent entre le dissous et le particulaire. On peut donc estimer que les rejets ne présentent pas de menaces pour l'environnement aquatique du bassin, puisque les risques proviennent essentiellement du TBT, les composés butylés trisubstitués étant plus toxiques que les mono- et disubstitués. On ne saurait être aussi affirmatif en ce qui concerne les composés phénylés par manque de données toxicologiques. Quoi qu'il en soit, les teneurs en TBT et TPhT des MES sont nettement inférieures à la moyenne générale des teneurs mesurées dans tous les échantillons prélevés avant le dragage (figure 5). Des dégradations ont donc eu lieu et ont été favorisées par ce système de dragage et de traitement des boues. Il est difficile de déterminer avec certitude lequel des deux processus impliqués, l'un biologique et l'autre photochimique, a été prépondérant. Compte tenu de la différence de leur cinétique, il est permis de supposer néanmoins que l'effet photochimique, généralement plus rapide, a sans doute prévalu.

CONCLUSIONS

Le site portuaire d'Audenge s'est avéré globalement peu contaminé par les composés organostanniques, et en particulier par les composés trisubstitués. Cette faible contamination reste cependant entretenue par un apport continu de ces polluants, dont la répartition à l'intérieur du port n'est pas homogène.

Il conviendrait d'enquêter plus amplement sur l'origine de ces apports de TBT, faibles quoique non négligeables, qui persistent malgré l'arrêté de 1982. La question se pose d'abord de savoir s'ils sont essentiellement locaux, dus à la fréquentation du port, ou bien s'ils proviennent en partie du large. Les seuls résultats d'analyse de TBT ne permettent pas de trancher. L'emploi de peintures antisalissures à base de TBT n'a sans doute pas totalement disparu, mais il n'est pas impossible que les effluents urbains^[5] et industriels (traitement des bois notamment) puissent être une autre source de ce biocide dans le bassin d'Arcachon. Des contrôles seraient nécessaires pour s'en assurer. Il est permis de penser que les composés phénylés de l'étain proviennent essentiellement du TPhT, compte tenu du très petit nombre d'applications industrielles du MPhT et du DPhT. Il n'existe, à l'heure actuelle, que fort peu de données sur la présence de ce composé dans l'environnement, car les études se sont focalisées sur le TBT dont les effets dans l'environnement ont été catastrophiques. Il semble bien, cependant, que le remplacement du TBT dans les peintures antisalissures par le TPhT pourrait expliquer sa présence croissante dans les sédiments. Il serait donc opportun d'entreprendre des études sur les effets de ce composé, ainsi d'ailleurs que sur ceux du MPhT et du DPhT, afin d'évaluer les risques de rejet de ces composés.

La technique de dragage qui a été utilisée minimise beaucoup

les rejets de composés organostanniques dans le bassin d'Arcachon. L'étude analytique conduite en parallèle a permis en effet de mettre en évidence que le traitement des boues par l'oxydation à l'air et l'exposition à la lumière diminue leur concentration de composés trisubstitués de l'étain. C'est un moyen simple de décontamination dont l'efficacité paraît donc démontrée dans le cas de sédiments peu pollués. Il serait souhaitable qu'un suivi similaire puisse éventuellement le valider sur des sites présentant des taux de pollution plus élevés.

* Béatrice Lalere, Pierre Hocquellet,

Institut européen de l'environnement de Bordeaux, Laboratoire d'hygiène de santé (IEEB) - Rue du Professeur Vèzes - 33300 Bordeaux

** Olivier F.X. Donard

Laboratoire de chimie bio-inorganique et environnement, CNRS - EP 132 - Hélioparc, 2 avenue du Président Hango - 64000 Pau

Note :

Cette étude a été financée en grande partie par le Service maritime et de navigation de la Gironde (Subdivision d'Arcachon) et la commune d'Audenge. Les auteurs remercient de leur collaboration les responsables de la cellule qualité des eaux littorales d'Arcachon.

Bibliographie

- [1] C. Alzieu, *L'étain et les organoétains en milieu marin*. Biogéochimie et écotoxicologie, Rapports scientifiques et techniques de l'Ifremer, n°171, 1989.
- [2] C. Carruesco, *Genèse et évolution de trois lagunes du littoral atlantique depuis l'holocène : Oualidia - Moulay Bou Salham (Maroc) et Arcachon (France)*, Thèse n°960, 1989, Université de Bordeaux I.
- [3] P. Michel et B. Averty, *Tributyltin analysis in seawater by GC/FPD after direct ethylation in the aqueous phase with sodium tetraethylborate*, Appl. Organomet. Chem., 1991, 5, 393.
- [4] B. Lalere, J. Szpunar, H. Budinski, P. Garrigues et O.F.X. Donard, *Speciation analysis for organotin compounds in sediments by capillary gas chromatography with flame photometric detection after microwave-assisted acid leaching*, Analyst, 1995, 120, 2665.
- [5] K. Fent et M.D. Müller, *Occurrence of organotins in municipal wastewater and sewage sludge, and behaviour in a treatment plant*, Environ. Sci. Technol., 1991, 25, 489.