

WASSER

20. FORUM MEDIZIN UND UMWELT

TRÜBE AUSSICHTEN FÜR KLARES WASSER? – DIE AEFU-TAGUNG ZUM GOLD DER ZUKUNFT

Donnerstag, 6. Juni 2013, 10:00–16:00
Landhaus, Landhausquai 4, 4500 Solothurn

Analyse de l'eau :
la détection
et la mesure
de traces
organiques

Jean-Louis Walther

ENVIR^{ea}u
Jean-Louis Walther
CH-2905 Courtedoux

De l'échantillon au Résultat

EXTRAIRE LES SUBSTANCES DE L'EAU

ÇA FAIT MAL?
NON! C'EST UN EAU CONTRÔLE DE MA BONNE SANTÉ!

PUIS ANALYSER L'EXTRAIT

GC-MS ou LC-MS

2 Analyse de l'eau: la détection et la mesure de traces organiques

ENVIR^{ea}u
Jean-Louis Walther
CH-2905 Courtedoux

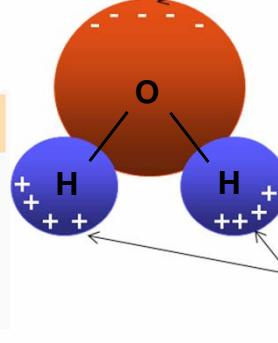
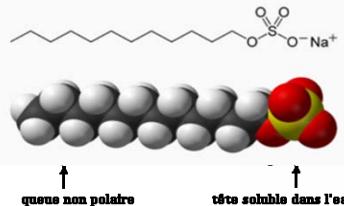


De l'échantillon au Résultat

SUBSTANCES POLAIRES ET APOLAIRES

PLUS UNE SUBSTANCE EST POLAIRE PLUS ELLE RESTERA LIÉE À L'EAU ET SERA DIFFICILE À EXTRAIRE DE CE MILIEU

Laurylsulfate de sodium



Ce côté de la molécule d'eau a une polarité légèrement négative

Alors que ces deux côtés sont légèrement positifs

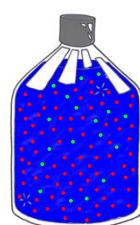
3 Analyse de l'eau: la détection et la mesure de traces organiques

ENVIEau
Jean-Louis Waller
© 2005 Envirobas



De l'échantillon au Résultat

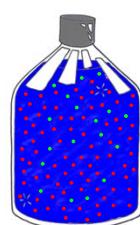
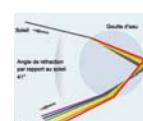
LES TECHNIQUES D'EXTRACTION SONT SÉLECTIVES



SUBSTANCES APOLAIRES À LÉGÈREMENT POLAIRES

SÉPARATION - DÉTECTION

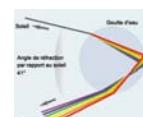
GC OU GC-MS
GAS CHROMATOGRAPHY
MASS SPECTROMETRY



SUBSTANCES POLAIRES

MÉLANGE

HPLC OU LC-MS
HIGH PRESSURE LIQUID
CHROMATOGRAPHY



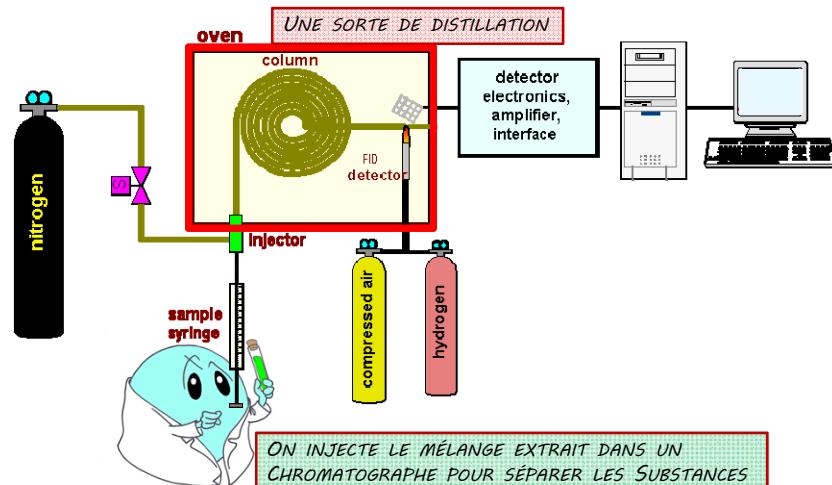
4 Analyse de l'eau: la détection et la mesure de traces organiques

ENVIEau
Jean-Louis Waller
© 2005 Envirobas



De l'échantillon au Résultat

GAS CHROMATOGRAPHY & DETECTION



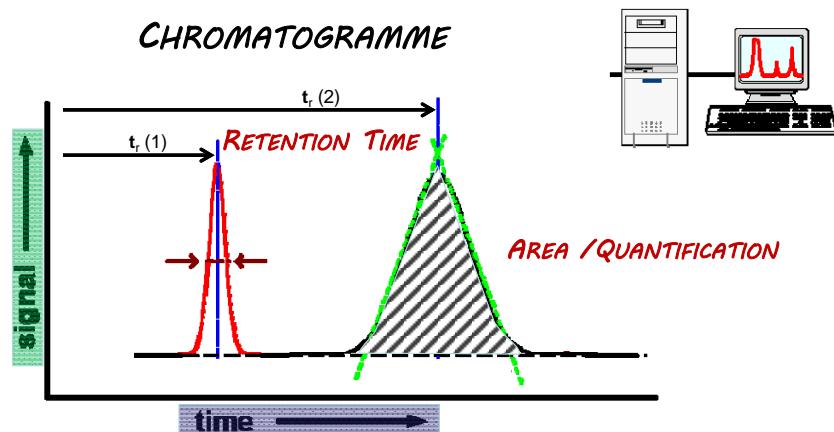
5 Analyse de l'eau: la détection et la mesure de traces organiques

ENVIRBeau
Jean-Louis Waller
(c) 2005 EnvirBeau



De l'échantillon au Résultat

CHROMATOGRAMME



1ER PRINCIPE DE BASE: UNE SUBSTANCE DÉTERMINÉE SORT DE LA COLONNE **TOUJOURS AU MÊME TEMPS DE RÉTENTION**; C'EST CE QUI DEVRAIT PERMETTRE DE L'IDENTIFIER

INCONVÉNIENT: CEPENDANT PLUSIEURS SUBSTANCES PEUVENT SORTIR DE LA COLONNE AU MÊME TEMPS DE RÉTENTION; L'IDENTIFICATION EST DONC COMPROMISE

6 Analyse de l'eau: la détection et la mesure de traces organiques

ENVIRBeau
Jean-Louis Waller
(c) 2005 EnvirBeau

De l'échantillon au Résultat

CHROMATOGRAMME

Intensity (unit seconds) $\times 10^{-7}$

Time (min)

2^{ÈME} PRINCIPE DE BASE: ON NE PEUT IDENTIFIER UNE SUBSTANCE QUE SI ON A PRÉALABLEMENT INJECTÉ ET ANALYSÉ SON ÉTALON, DE MANIÈRE À DÉTERMINER SON TEMPS DE RÉTENTION

INCONVÉNIENT: BEAUCOUP DE SUBSTANCES DÉTECTÉES RESTENT INCONNUES

7

Analyse de l'eau: la détection et la mesure de traces organiques

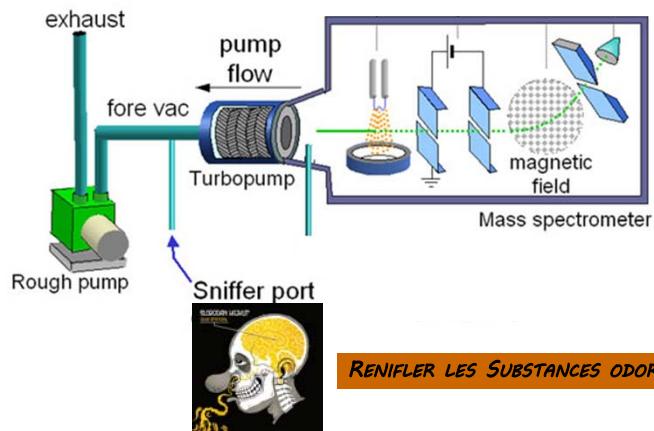
ENVIEau
Jean-Louis Wüthrich
24-2011-Conférence

De l'échantillon au Résultat



De l'échantillon au Résultat

MASS SPECTROMETER



RENIFLER LES SUBSTANCES ODORANTES

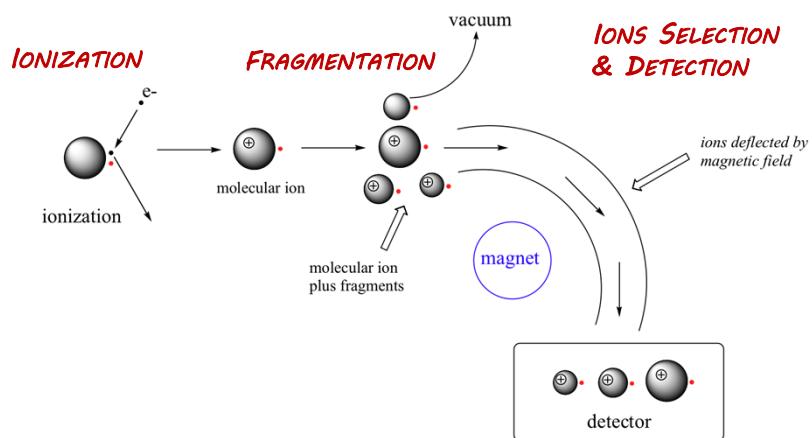
9 Analyse de l'eau: la détection et la mesure de traces organiques

ENVIEau
Jean-Louis Waller
10/2011 Environnement



De l'échantillon au Résultat

MASS SPECTROSCOPY



10 Analyse de l'eau: la détection et la mesure de traces organiques

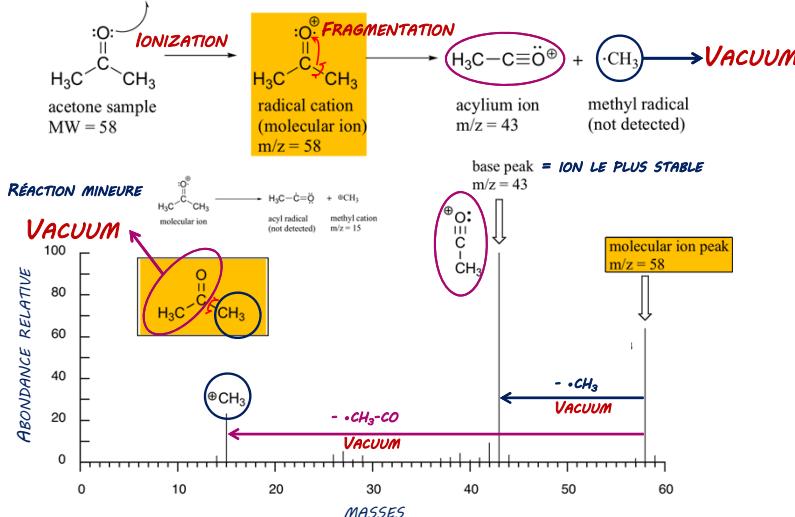
ENVIEau
Jean-Louis Waller
10/2011 Environnement



De l'échantillon au Résultat

MASS SPECTRUM (ACETONE)

$$C_3H_6O = MW 58$$



11 Analyse de l'eau: la détection et la mesure de traces organiques

ENVReau
Jean-Louis Waller
© 2005 Environnement

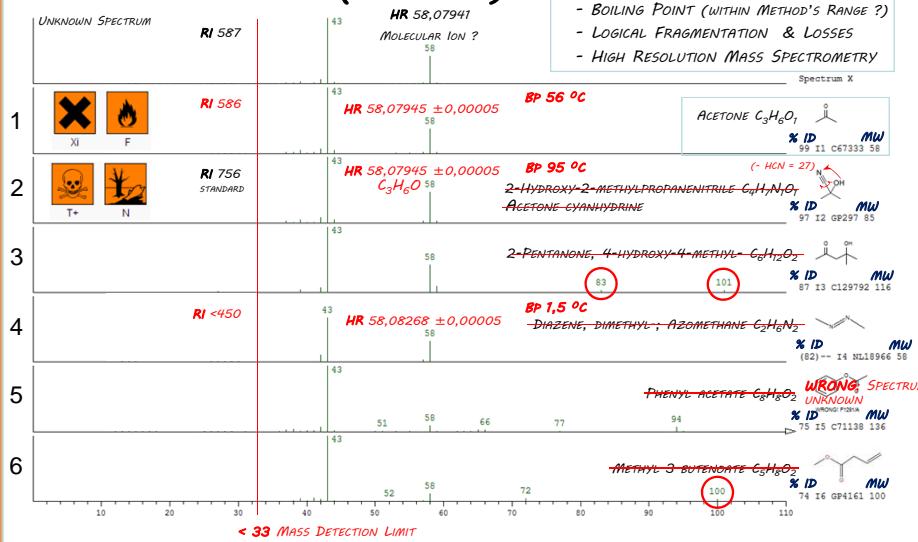


Identification d'une inconnue

MASS SPECTRA (LIBRARIES)

ADDITIONNAL INFORMATION NEEDED:

- RETENTION INDEX (STANDARD)
- BOILING POINT (WITHIN METHOD'S RANGE ?)
- LOGICAL FRAGMENTATION & LOSSES
- HIGH RESOLUTION MASS SPECTROMETRY



12 Analyse de l'eau: la détection et la mesure de traces organiques

ENVReau
Jean-Louis Waller
© 2005 Environnement

LC-MS Structural Elucidation

Complex Mixture Identification Strategy
Negative ion acquisition of one MS and four MS^n spectra are performed in just over one second. Using accurate mass MS and MS^n experiments combined with sophisticated software, such as Mass Frontier,™ provides unambiguous structural elucidation.

13 Analyse de l'eau: la détection et la mesure de traces organiques

ENVID'eau
Jean-Louis Waller
© 2005 Environnement

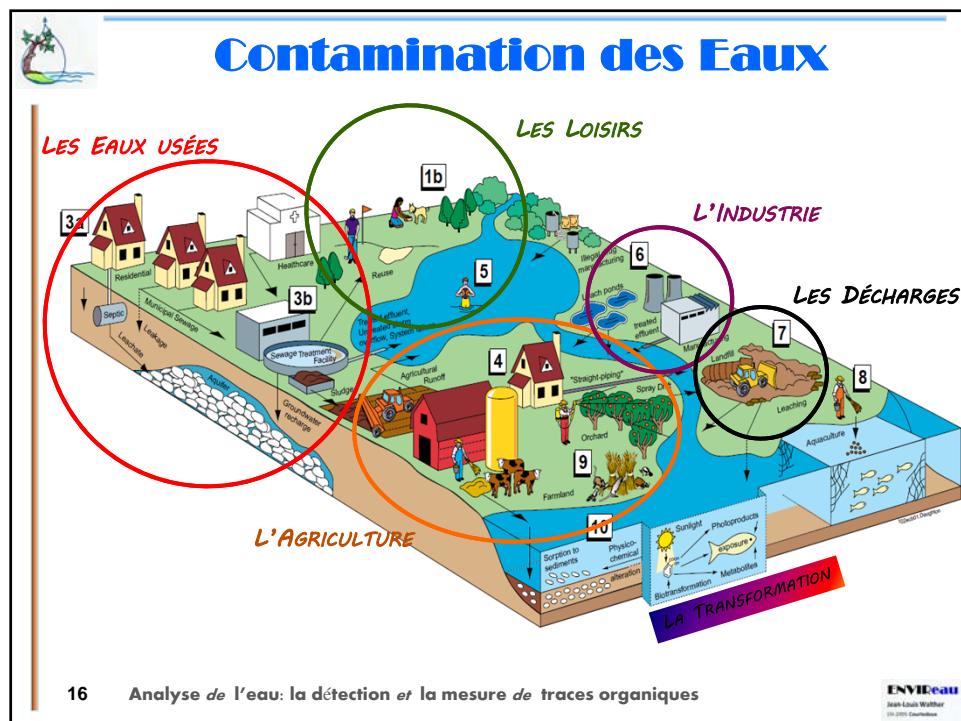
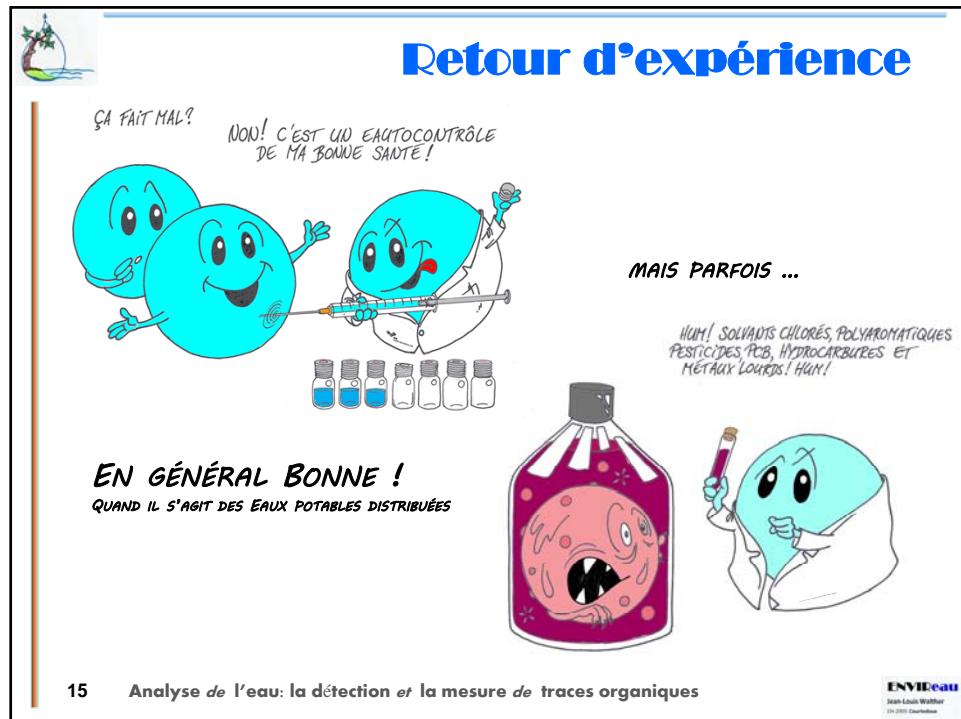
Evolution de la technologie

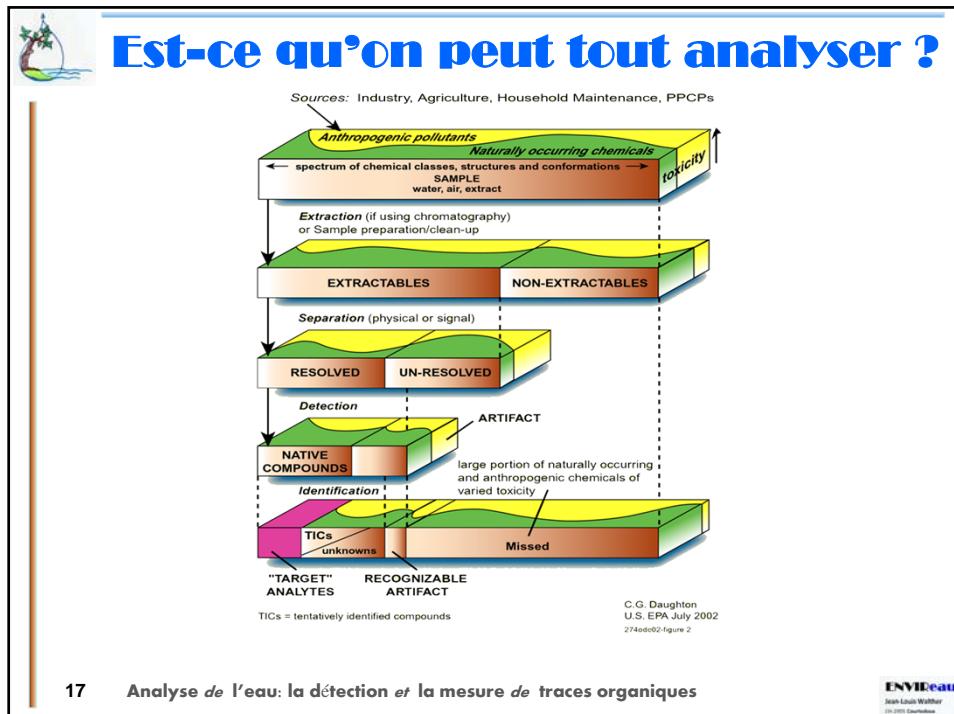
Gaps and challenges
From target analysis to the identification of unknowns

eawag
aquatic research ooo

14 Analyse de l'eau: la détection et la mesure de traces organiques

ENVID'eau
Jean-Louis Waller
© 2005 Environnement







Analyses conventionnelles

Analyses

Derniers résultats de la surveillance générale du site (oct. 2011), ainsi que les valeurs maximales et minimales enregistrées entre 1996 et 2011, comparées aux différentes normes.

SD3 Lixiviats - centre décharge - zone prairie						
Paramètres	27.10.2011	max	min	OSites	OEaux	MSDA tolérance
NH ₄ mg/l	274	550	110	0.5	2.6	0.5
NO ₂ mg/l	0.10	0.18	< 0.1	0.1	0.985	0.1
COT mg/l C	na	404	67	-	-	-
COD mg/l C	99	462	60	-	10	
DBO5 mg/l O ₂	42	183	4.2	-	20	
Hg µg/l	na	1	< 1	1	-	1
Pb µg/l	na	< 30	< 20	50	500	10
Cr µg/l	na	44	18	20 (Cr VI)	2000	20
Zn µg/l	na	50	< 10	5000	2000	-
AOX µg/l Cl	na	501	< 10	-	100	
HC tot mg/l	na	1.08	< 0.2	-	10	
Chlorobenzène µg/l	na	48.3	< 0.5	700	-	
1,4-Dichlo µg/l	na	9.7	0.4	10	-	

na : Non analysé, OSites: Ordonnance fédérale sur les sites pollués, OEaux: Ordonnance fédérale sur la protection des eaux, MSDA: Manuel suisse des denrées alimentaires.

19 Analyse de l'eau: la détection et la mesure de traces organiques



Qualité des eaux souterraines (ENVReau 18.10.12)

				NG/L	SUBSTANCES	CAS	TOXICITÉ	CLASSE	REMARQUES
9	3756	1710	176'856	93	134 C7H5N1O1S1	2[3H]-BENZOTHIAZOLONE	934-34-9	Pesticide	DegP of 2-MBT, RB Ld323
13	5347	2258	30'467	90	228 C15H16O2	PHENOL, 4,4'-METHYLETHYLDENE(BIS-	80-05-7	Bisphenol A	
14	3455	1639	24'933	94	169 C12H11N1	BENZENAMINE, N-PHENYL-	122-39-4	Genotoxic, Fongicide	
16	2070	1304	18'904	89	150 C10H14O1	PHENOL, P-TERT-BUTYL-	98-54-4	Phenol	Tar Destillate
18	4112	1819	16'635	86	213 C10H15N1O2S1	BENZENESULFONAMIDE, N-BUTYL-	3622-84-2	Neurotoxic, Reproductive/Toxicological Effects.	Pesticide
19	3323	1607	15'975	91	171 C7H9N1O2S1	BENZENESULFONAMIDE, N-METHYL-	5183-78-8	Pesticide	
25	3261	1593	7'097	86	191 C12H17N1O1	DIETHYLTOLUAMIDE	134-62-3	toxic to fish and zooplankton	Pesticide Repellent
27	5496	2311	6'618	82	219 C16H13N1	1-NAPHTHALENAMINE, N-PHENYL-	90-30-2	Antioxidant 116, or isomer; Genotoxic, high concern for aquatic toxicity	Genotoxic
30	1026	1055	5'838	96	176 C8H16O4	ACETALDEHYDE, TETRAMER	108-62-3	Ariotox	Pesticide
34	2171	1228	4'578	80	142 C11H10	NAPHTHALENE, 1-METHYL-	90-12-0	Genotoxic	Genotoxic
42	1352	1126	2'237	91	101 C8H11N1	BENZENAMINE, N-ETHYL-	103-69-5	Genotoxic; dyes	Genotoxic
43	4495	1955	2'175	89	208 C15H15N1	ACRIDINE, 9,10-DIHYDRO-9,9-DIMETHYL-	6267-02-3	Dimethylacridan	Pesticide
46	2887	1503	1'891	81	220 C15H24O1	BUTYLATED HYDROXYTOLUENE	128-37-0	BHT	Phenol
								Genotoxic. Very toxic to aquatic organisms, may cause long-term adverse effects in the aquatic environment. Avoid release to the environment.	
47	798	1013	1'796	92	146 C6H4Cl2	BENZENE, 1,4-DICHLORO-	106-46-7		Genotoxic
48	4561	1979	1'704	73	231 C13H17N3O1	AMINOPHENAZONE	58-15-1	Santa Cruz Datasheets	Genotoxic
49	4316	1891	1'652	82	167 C12H2N2O1	9H-CARBAZOLE	86-74-8	Aminopyrine	Genotoxic
53	91	824	1'373	89	112 C6H5Cl1	BENZENE, CHLORO-	108-9-7	Genotoxic	Genotoxic
54	1584	1185	1'301	85	138 C10H8	NAPHTHALENE	91-20-3	possibly Genotoxic	Genotoxic
56	346	896	1'082	87	130 C9H12	ISOPROPYLBENZENE	98-82-8	Genotoxic	Genotoxic
73	125	833	263	84	108 C8H10	ETHYLBENZENE	100-41-4	Genotoxic	Genotoxic
78	1716	1217	151	83	136 C9H12O1	PHENOL, 2,3,5-TRIMETHYL-	2416-94-6	or isomer	Phenol

20 Analyse de l'eau: la détection et la mesure de traces organiques





Retour d'expérience

À LA PUBLICATION DES RÉSULTATS D'ANALYSE DES MICROPOLLUANTS, L'AUTORITÉ COMMENTA:

NG/L

L'utilisation de cette unité tend à faire croire abusivement à des concentrations élevées.

Par ailleurs et en terme de comparaison, le rapport cite souvent des concentrations de l'ordre de 1000 ng/l, équivalent aussi à 1 ng/g. Un calcul simple montre que 1000 ng/l représentent l'équivalent de 2.5 g dilué dans 2500 m³, soit pour imager, ½ morceau de sucre dans un bassin olympique.



Qualité des eaux souterraines (ENVReau 18.10.12)

Substance (Pesticides)	CAS	Propriétés	Source
2(3H)-BENZOTHIAZOLONE	934-34-9	Produit utilisé pour la vulcanisation des pneus; mais aussi métabolite du fongicide 2-MBT	Degradation of Benzothiazoles, Diss. Kirouani, TU Berlin, 6 juin 2003
DIPHENYLAMINE (DPA)	122-39-4	Produit utilisé pour la vulcanisation des pneus; mais aussi comme fongicide et insecticide	91/414/CEE et documentation y-relative
N-BUTYL-BENZENESULFONAMIDE	3622-84-2	Plastifiant et <i>antifungal antibiotic</i>	NTP, US Department of Health and Human Services, Oct. 2010
N-METHYL-BENZENESULFONAMIDE	5183-78-8	Plastifiant, même structure active de base que la précédente	Dellatol MMA; NTP, US Department of Health and Human Services, Oct. 2010
DIETHYLTOLUAMIDE	134-62-3	Insect Repellent	PAN Pesticides Database; DEET Summary USEPA
ARIOTOX (MÉTALDÉHYDE)	108-62-3	Antilimace, molluscicide	META™, Lonza Viège
DIMETHYLACRIDAN	6267-02-3	Métabolite de la DPA; propriétés insecticides.	Health Canada, Sept 2011; US Department of Agriculture, L.E. Smith, 1942
DIBENZOFURAN	162-64-9	Insecticide	New Jersey Department of Health, Hazardous Substance Fact Sheet, Dec. 2005



La Piscine : L'appel au bon sens populaire

1 sucre = 5 g

- 1/2 sucre = 1'000 ng/L, soit 2,5 g dans un bassin olympique de 2'500 m³
- 0,05 sucre = Tolérance OSEC = valeur OEaux = Valeur OSites (pour les Pesticides 100 ng/L par substance)

Pour comparaison: Les Analyses ont trouvé un cocktail de 74-83 substances

2'500 m³

Valeur OSites

Remarque: Le Screening GC-MS permet d'ouvrir la fenêtre sur une réalité encore peu étudiée et pourtant réglementée, celle de l'impact des polluants !

donc 8 Pesticides détectés par Screening GC-MS

- Diphenylamine = 13 sucre (260 x)
- benzenesulfonamide, N-Butyl = 8 sucre (160 x)
- Butylresorcinol = 1 sucre (160 x)
- Diethyltoluamide = 4 sucre (80 x)
- Acetylacetamide = 2 sucre (60 x)
- Dimethylformamide = 1 sucre (20 x)
- Dibenzofuran = 1/2 sucre (10 x)

Au TOTAL vers 124 sucre ou 2'480 cocktails possibles !

ENVIDeau
Jean-Louis Watter
© 2005 Envirodeau

23 Analyse de l'eau: la détection et la mesure de traces organiques



2ème exemple : eau potable

DEPUIS QUELQUES ANNÉES LES HABITANTS DU VILLAGE SE PLAIGNENT D'UN GOÛT ET D'UNE ODEUR ÉPOUVANTABLES DANS L'EAU POTABLE; ON SOUPÇONNE UN AGRICULTEUR À L'AMONT DU CAPTAGE, MAIS CELUI-CI NIE TOUTE IMPLICATION !



24 Analyse de l'eau: la détection et la mesure de traces organiques

ENVIDeau
Jean-Louis Watter
© 2005 Envirodeau



2ème exemple : eau potable

LES OBSERVATIONS SUR LA QUALITÉ DE L'EAU

LES ANALYSES EN GC-MS, BACTÉRIologiques ET EN CHIMIE HABITUELLE MONTRENT QUE L'EAU EST EN GÉNÉRAL DE TRÈS BONNE QUALITÉ: TRÈS PEU DE MATIÈRE ORGANIQUE (DOC=0,6 mg/L) ET PAS DE MICROPOLLUANTS DÉTECTABLES

EN PÉRIODE DE POLLUTION UNE FORTE PRÉSENCE DE MATIÈRE ORGANIQUE (DOC=18 mg/L) ET UNE FOULE DE MICROPOLLUANTS ORGANIQUES APPARAISSENT, EN PARTICULIER DES ACIDES ORGANIQUES TELS QUE L'ACIDE BUTYRIQUE, EN GRANDE PARTIE RESPONSABLE DES GOÛTS ET D'ODEUR DE VOMIS CONSTATÉS

LES MICROPOLLUANTS DÉTECTÉS DANS CETTE INVESTIGATION SE LAISSENT RASSEMBLER EN QUELQUES GROUPES CARACTÉRISTIQUES:

- **DÉCOMPOSITION DE VÉGÉTAUX:** ACIDES ORGANIQUES, PHYTOSTÉROÏDES
- **PURIN:** ACIDES ORGANIQUES, PHÉNOLS, CRÉSOLS, INDOLE, SKATOLE
- **EAUX USÉES MÉNAGÈRES:** CAFÉINE, GALAXOLIDE, MUSK, TAED, COPROSTANOL, MÉDICAMENTS (AMYRIN)



Visite chez l'Agriculteur



Liquide s'écoulant depuis le devant du silo de maïs vers le contrebas du terrain



MÉLANGE DE JUS DE BALLES RONDES AVEC DU PURIN





Caractérisation de la pollution

↳ Jus de balles rondes ou de silo de maïs

L'ensemble des exploitations agricoles de Bressaucourt a été visité, et nous avons pu recenser 5 exploitations utilisant la technique des balles rondes et 2 exploitations pourvues de silo de maïs en tranchée.

Des prélèvements de jus ont été effectués aux exploitations suivantes :

- Ferme : (A) Jus devant balles rondes et (B) derrière celles-ci (les balles rondes dataient de l'année passée); (C) jus devant le silo de maïs (la mise en silo a eu lieu dès le 20 septembre, soit après la forte pluie des 17 & 18 septembre).
- Ferme : (D) Jus devant le silo de maïs (la mise en silo a eu lieu dès le 28 septembre).
- Ferme : (E) jus devant des balles rondes de l'année passée; (F) jus d'une ancienne balle ronde

Les résultats des analyses montrent les correspondances suivantes avec l'eau polluée:

	HERBE	MAÏS	MAÏS	MAÏS	HERBE	HERBE
	A	B	C	D	E	F
Acides organiques	1	9	6	3	0	1
Substances inconnues	1	24	15	13	0	0
Stérols	0	3	3	4	0	0
Autres substances	0	3	3	4	0	0

Nombre de substances correspondantes: 2 39 27 24 0 1

27 Analyse de l'eau: la détection et la mesure de traces organiques

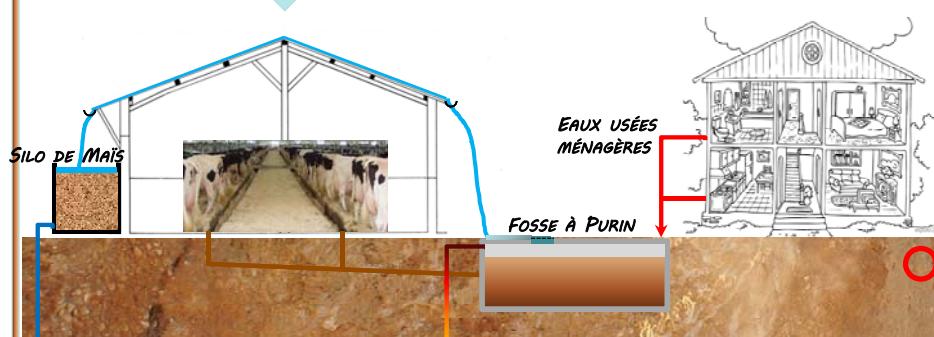
ENVIReau
Jean-Louis Watter
© 2005 Environnement



Vérifications chez l'Agriculteur

FORTE PLUIE

- LES JUS DE SILO S'INFILTRENT μ -POL ✓
- LA FOSSE À PURIN DÉBORDE μ -POL ✓
- L'HABITATION EST LA SEULE DU VILLAGE QUI N'EST PAS RACCORDEE À LA STEP μ -POL ✓



28 Analyse de l'eau: la détection et la mesure de traces organiques

ENVIReau
Jean-Louis Watter
© 2005 Environnement



Traçage final par coloration

TRAÇAGES AUX 2 ENDROITS AVEC SILO DE MAÏS



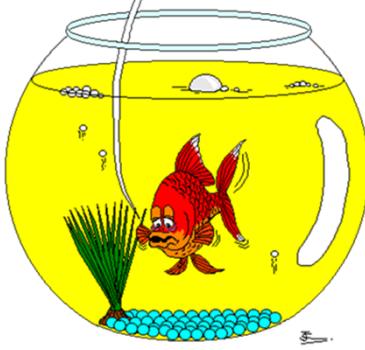
29 Analyse de l'eau: la détection et la mesure de traces organiques

ENVIEau
Jean-Louis Watter
© 2009 Envieau



Merci pour votre Attention

Diluée... Diluée... Ce s'rait quand même sympa de changer l'eau de temps en temps...



30 Analyse de l'eau: la détection et la mesure de traces organiques

ENVIEau
Jean-Louis Watter
© 2009 Envieau