

Analyse de l'eau :


**la détection
et la mesure
de traces
organiques**

Jean-Louis Walther

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

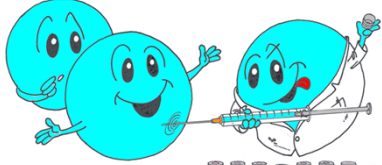

ENVIREau
Jean-Louis Walther
CH-2905 Courtedoux




De l'échantillon au Résultat

EXTRAIRE LES SUBSTANCES DE L'EAU

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

GC-MS ou LC-MS



PUIS ANALYSER L'EXTRAIT

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

ENVIREau
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

↑ queue non polaire ↑ tête soluble dans l'eau

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

De l'échantillon au Résultat

LES TECHNIQUES D'EXTRACTION SONT SÉLECTIVES

SUBSTANCES APOLAIRES À LÉGÈREMENT POLAIRES

→ MÉLANGE →

SUBSTANCES POLAIRES

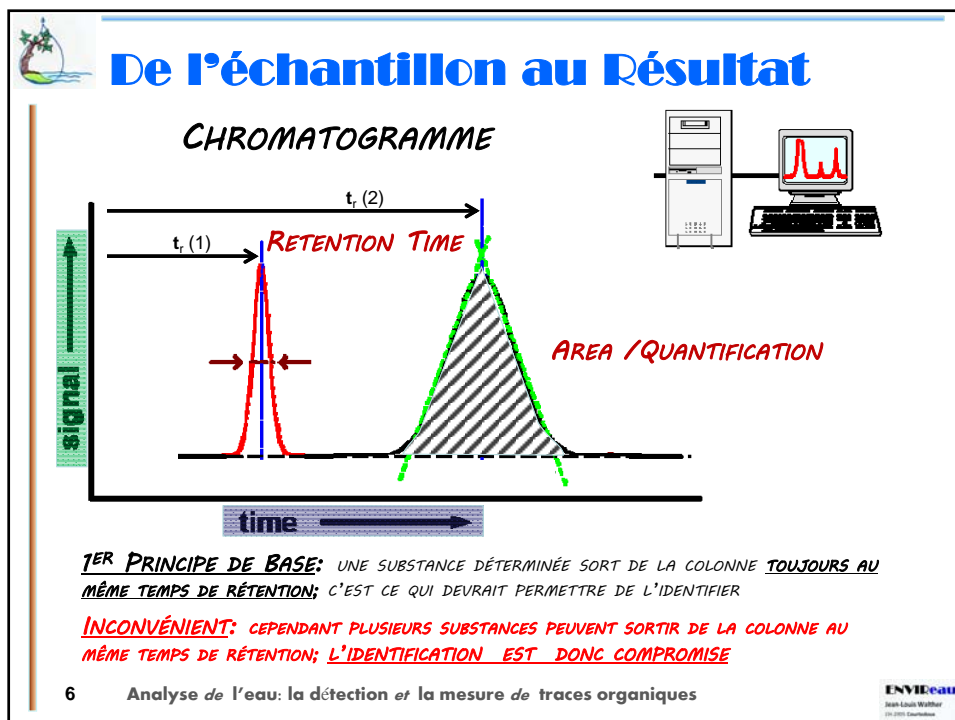
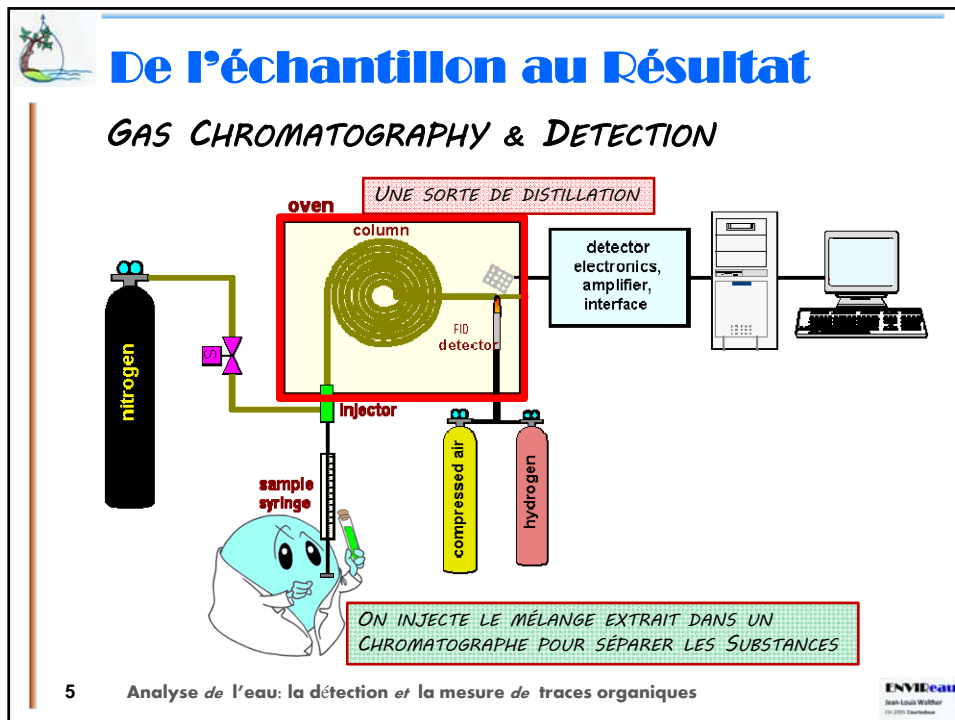
→ MÉLANGE →

SÉPARATION - DÉTECTION

GC OU GC-MS
GAS CHROMATOGRAPHY
MASS SPECTROMETRY

HPLC OU LC-MS
HIGH PRESSURE LIQUID CHROMATOGRAPHY

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



De l'échantillon au Résultat

CHROMATOGRAMME

The chromatogram displays intensity (Y-axis, $\times 10^{-7}$) versus time in minutes (X-axis, 40 to 110). Several peaks are identified with their respective chemical names and concentrations:

- 47.9-50.2 (C 214) 2.08×10^{-6} mg/l
- 55.2-57.6 (C 214) 2.08×10^{-6} mg/l
- 60.8-63.2 (C 214) 2.08×10^{-6} mg/l
- 66.4-68.8 (C 214) 2.08×10^{-6} mg/l
- 70.0-72.4 (C 214) 2.08×10^{-6} mg/l
- 73.6-76.0 (C 214) 2.08×10^{-6} mg/l
- 78.4-80.8 (C 214) 2.08×10^{-6} mg/l
- 82.0-84.4 (C 214) 2.08×10^{-6} mg/l
- 84.8-87.2 (C 214) 2.08×10^{-6} mg/l
- 88.0-90.4 (C 214) 2.08×10^{-6} mg/l
- 92.0-94.4 (C 214) 2.08×10^{-6} mg/l
- 96.0-98.4 (C 214) 2.08×10^{-6} mg/l
- 100.0-102.4 (C 214) 2.08×10^{-6} mg/l
- 104.0-106.4 (C 214) 2.08×10^{-6} mg/l
- 108.0-110.4 (C 214) 2.08×10^{-6} mg/l

Red question marks are placed above several peaks, indicating unidentified substances. An inset image shows a computer monitor displaying a chromatogram, connected to a server tower.

2ÈME 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
Steph Louis Welter
19-2011 Caennobio

De l'échantillon au Résultat

GAS CHROMATOGRAPHY - MASS SPECTROMETRY

The photograph shows two pieces of laboratory equipment on a bench. On the left is a mass spectrometer labeled "SPECTROMÈTRE DSQ II". On the right is a gas chromatograph labeled "CHROMATOGRAPHE GC ULTRA TRACE". A computer monitor and tower are visible in the background.

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

ENVIEau
Steph Louis Welter
19-2011 Caennobio

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
Johannes Wöhrer
© 2011 Cambridge

De l'échantillon au Résultat

MASS SPECTROSCOPY

IONIZATION

FRAGMENTATION

IONS SELECTION & DETECTION

ionization

molecular ion

molecular ion plus fragments

vacuum

magnet

ions deflected by magnetic field

detector

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

ENVIEau
Johannes Wöhrer
© 2011 Cambridge

De l'échantillon au Résultat

MASS SPECTRUM (ACETONE) $C_3H_6O = MW 58$

CC(=O)C
 acetone sample
 MW = 58

$H_3C-C(=O^+)-CH_3$
 radical cation
 (molecular ion)
 m/z = 58

$H_3C-C \equiv O^+$
 acylium ion
 m/z = 43

$\cdot CH_3$
 methyl radical
 (not detected)

$\rightarrow VACUUM$

RÉACTION MINEURE

CC(=O)C → CC(=O)C[CH2] + $\cdot CH_3$
 molecular ion acyl radical (not detected) methyl cation m/z = 15

base peak = ION LE PLUS STABLE
m/z = 43

ABONDANCE RELATIVE vs MASSES

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

Identification d'une inconnue

MASS SPECTRA (LIBRARIES)

UNKNOWN SPECTRUM RI 587

HR 58,07941
MOLECULAR ION ?

ADDITIONAL INFORMATION NEEDED:

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

Library Entry	RI	HR	BP	Chemical Name	Formula	MW
1	RI 586	HR 58,07945 ± 0,00005	BP 56 °C	ACETONE	C_3H_6O	58
2	RI 756	HR 58,07945 ± 0,00005	BP 95 °C	2-HYDROXY-2-METHYLPROPANENITRILE ACETONE-CYANHYDRINE	C_4H_7NO	85
3				2-PENTANONE, 4-HYDROXY-4-METHYL-	$C_6H_{12}O_2$	116
4	RI <450	HR 58,08268 ± 0,00005	BP 1,5 °C	DIAZENE, DIMETHYL-, AZOMETHANE	$C_2H_6N_2$	58
5				PHENYL ACETATE	$C_9H_{10}O_2$	134
6				METHYL 3-BUTENOATE	$C_7H_{12}O_2$	116

< 33 MASS DETECTION LIMIT

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

LC-MS Structural Elucidation

Complex Mixture Identification Strategy
 Negative ion acquisition of one MS and four MSⁿ spectra are performed in just over one second. Using accurate mass MS and MSⁿ 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

ENVIEau
 Steph Louis Wöhrler
 19-2013 Caen/Indre

Evolution de la technologie

eawag
 aquatic research

Gaps and challenges

From target analysis to the identification of unknowns

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

ENVIEau
 Steph Louis Wöhrler
 19-2013 Caen/Indre

Retour d'expérience

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

MAIS PARFOIS ...

HUM! SOLVANTS CHLORÉS, POLYAROMATIQUES, PESTICIDES, PCB, HYDROCARBURES ET MÉTAUX LOURDS! HUM!

EN GÉNÉRAL BONNE !
QUAND IL S'AGIT DES EAUX POTABLES DISTRIBUÉES

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

ENVIEau
Mark Louis Wöhrer
© 2011 Caudebec

Contamination des Eaux

LES EAUX USÉES

LES LOISIRS

L'INDUSTRIE

LES DÉCHARGES

L'AGRICULTURE

LA TRANSFORMATION

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

ENVIEau
Mark Louis Wöhrer
© 2011 Caudebec

Est-ce qu'on peut tout analyser ?

Sources: Industry, Agriculture, Household Maintenance, PPCPs

Anthropogenic pollutants / Naturally occurring chemicals

spectrum of chemical classes, structures and conformations

SAMPLE
water, air, extract

Extraction (if using chromatography) or Sample preparation/clean-up

EXTRACTABLES / NON-EXTRACTABLES

Separation (physical or signal)

RESOLVED / UN-RESOLVED

Detection

NATIVE COMPOUNDS / ARTIFACT

Identification

TICs unknowns / Missed

large portion of naturally occurring and anthropogenic chemicals of varied toxicity

"TARGET" ANALYTES / RECOGNIZABLE ARTIFACT

TICs = tentatively identified compounds

C. G. Daughton
U.S. EPA July 2002
274doc02-Figure 2

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

ENVIEau
Stéphane Wollmer
19-2011 Caen/Inde

1^{er} exemple : nappe phréatique

EAU SOUTERRAINE CONTAMINÉE
PAR UNE
DÉCHARGE PUBLIQUE

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

ENVIEau
Stéphane Wollmer
19-2011 Caen/Inde


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 (ENVIeau 18.10.12)

	Ng/L				SUBSTANCES	CAS	TOXICITE	CLASSE	REMARQUES
9	3756	1710	176856	93	C7H5N10151	2(3H)-BENZOTHAZOLONE	934-34-9		Pesticide DegP of 2-MBT, R8 Ld922
13	5347	2258	30467	90	C15H16O2	PHENOL, 4,4'-(1-METHYLETHYLENE)BIS-	80-05-7	Bisphenol A	Phenol Araldit
14	3455	1639	24933	94	C12H11N1	BENZENAMINE, N-PHENYL-	122-39-4	Genotoxic, Fongicide	Genotoxic Diphenylamine
16	2070	1304	18904	89	C10H14O1	PHENOL, P-TERT-BUTYL-	98-54-4	Neurotoxic. Reproductive/Toxicological Effects.	Phenol Tar Distillate
18	4112	1819	16635	86	C10H15N1O2S1	BENZENSULFONAMIDE, N-BUTYL-	3622-94-2		Pesticide
19	3323	1607	15975	91	C7H9N1O2S1	BENZENSULFONAMIDE, N-METHYL-	5183-78-8		Pesticide
25	3261	1593	7097	86	C12H17N1O1	DIETHYLTOLUAMIDE	134-62-3	toxic to fish and zooplankton	Pesticide Repellent
27	5496	2311	6618	82	C16H13N1	1-NAPHTHALENAMINE, N-PHENYL-	90-30-2	Antioxidant 116, or isomer; Genotoxic, high concern for aquatic toxicity	Genotoxic Tire, Bp 226°C
30	1026	1055	5838	96	C8H16O4	ACETALDEHYDE, TETRAMER	108-62-3	Aristolox	Pesticide Pesticide, antilimace (L)
34	2171	1238	4578	80	C13H10	NAPHTHALENE, 1-METHYL-	90-12-0	Genotoxic	Genotoxic
42	1352	1126	2237	91	C8H11N1	BENZENAMINE, N-ETHYL-	103-69-5	Genotoxic, dyes	Genotoxic manufacture of dyes
43	4495	1955	2175	89	C15H15N1	ACRIDINE, 9,10-DIHYDRO-9,9-DIMETHYL-	6267-02-3	Dimethylacridan	Pesticide DegraProd of Diphenyla
46	2887	1503	1891	81	C15H24O1	BUTYLATED HYDROXYTOLUENE	128-37-0	BHT	Phenol BHT
47	798	1013	1796	92	C6H4Cl2	BENZENE, 1,4-DICHLORO-	106-46-7	Genotoxic. Very toxic to aquatic organisms, may cause long-term adverse effects in the aquatic environment. Avoid release to the environment.	Genotoxic Santa Cruz Datasheets
48	4561	1979	1704	73	C13H17N3O1	AMINOPHENAZONE	58-15-1	Genotoxic	Genotoxic Aminopyrine
49	4316	1891	1652	82	C12H8N2O1	9H-CARBAZOLE	86-74-8	Genotoxic	Genotoxic
53	91	824	1973	89	C6H5Cl1	BENZENE, CHLORO-	108-90-7	Genotoxic	Genotoxic
54	1584	1185	1901	85	C10H8	NAPHTHALENE	91-20-3	possibly Genotoxic	Genotoxic
56	346	896	1082	87	C9H12	ISOPROPYLBENZENE	98-82-8	Genotoxic	Genotoxic
73	125	833	263	84	C8H10	ETHYLBENZENE	100-41-4	Genotoxic	Genotoxic
78	1716	1217	151	83	C9H10O1	PHENOL, 2,3,6-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 imaginer, 1/2 morceau de sucre dans un bassin olympique.

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

Qualité des eaux souterraines (ENVI'eau 18.10.12)

Substance (Pesticides)	CAS	Propriétés	Source
2(3H)-BENZOTHAZOLONE	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
- ½ 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

dont 8 Pesticides détectés par Screening GC-MS

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

- + Diphénylamine = 13 sucres (260 x)
- + Benzènesulfonamide, N-sulfo- = 8 sucres (160 x)
- + Ecopresulfonamide = 3 sucres (60 x)
- + Diethyltoluamide = 4 sucres (80 x)
- + Acéta, del, yde, tetra, m, c, i, t, o, x = 3 sucres (60 x)
- + Ime, h, w, a, z, i, d, i, n = 1 sucre (20 x)
- + Dibenzofuran = ½ sucre (10 x)

Au TOTAL vers 124 sucres sans compter des effets cocktails possibles !

ou 2'480

Valeur OSites x 20

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

ENVIEau
Mark-Ludwig Wölfler
© 2013 Garmisch


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

ENVIEau
Mark-Ludwig Wölfler
© 2013 Garmisch

 **2^{ème} 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)

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

 **Visite chez l'Agriculteur**



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



MÉLANGE DE JUS DE BALLES RONDES AVEC DU PURIN





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

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						

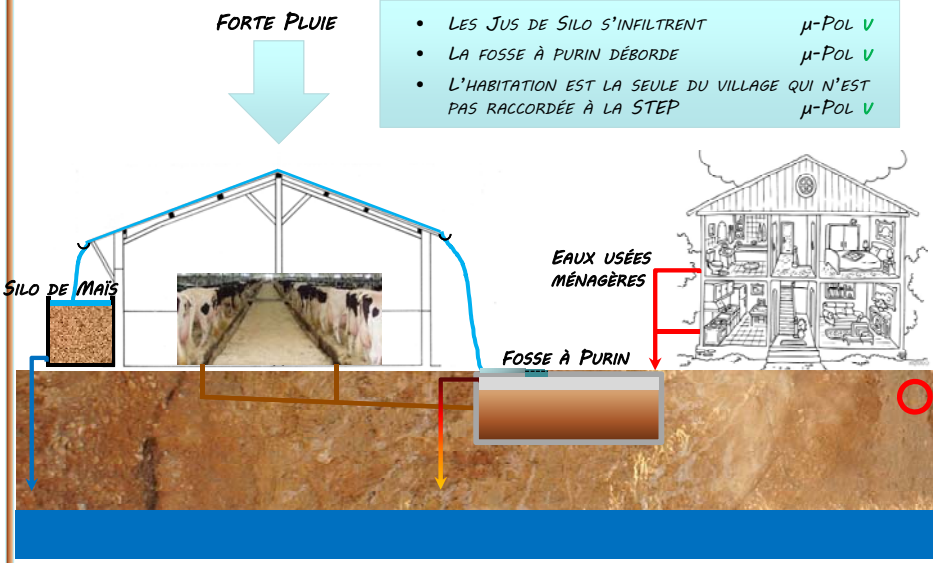
27 **Analyse de l'eau: la détection et la mesure de traces organiques**




Vérifications chez l'Agriculteur

FORTE PLUIE

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



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






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
Stéphane Wiltner
19-2011 Caudebec



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
Stéphane Wiltner
19-2011 Caudebec