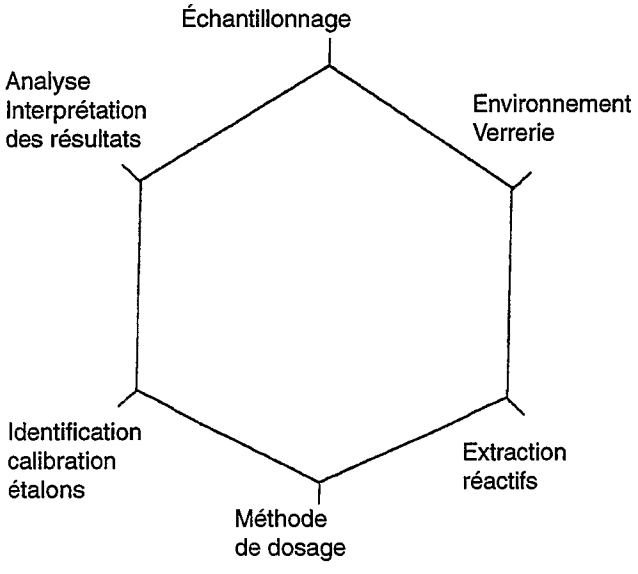
Antoine MONTIEL
SAGEP-Eau de Paris
Gilles HERVOUET
Anjou Recherche CGE

BESOINS DE RECHERCHES DANS LE DOMAINE DE L'ANALYSE DES PESTICIDES
Échantillonnage des eaux

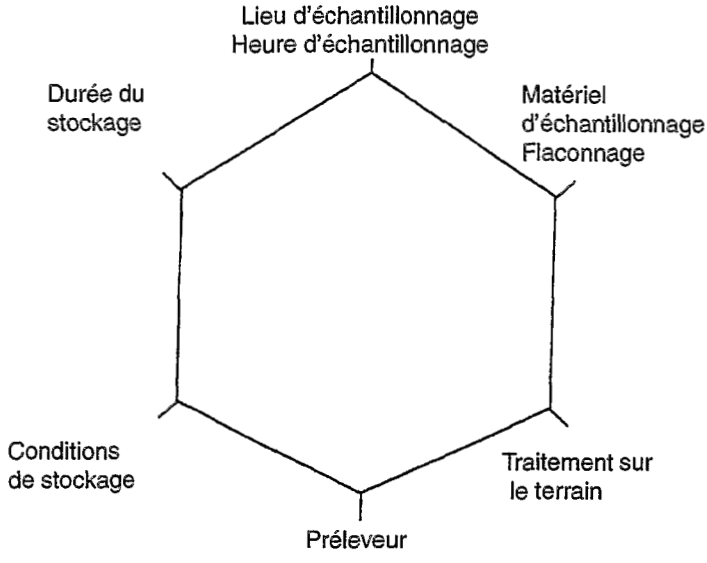
Les teneurs en pesticides dans les eaux posent problèmes pour l'environnement et le traiteur d'eau. En effet, ces composés peuvent se retrouver, soit dans les eaux de surface après entraînement par ruissellement, soit après percolation dans le sol dans les eaux souterraines. Au niveau des eaux de surface les apports dus au ruissellement conduisent à des augmentations de teneurs comparables à celles que nous constatons pour d'autres composés dans des cas de pollution accidentelle.

Le problème principal de l'analyse des pesticides est que bien qu'au-dessus des normes en vigueur, les niveaux de concentration sont très faibles et à ce niveau, les risques d'erreurs sont multipliés de façon exponentielle.

La figure 1 montre pour une analyse complète de pesticides, les points importants pouvant induire des erreurs. En ce qui concerne l'échantillonnage et les flaconnages utilisés, cela correspond à plus de 80 % des causes d'erreurs répertoriées dans la littérature.



Si l'on s'intéresse uniquement à l'échantillonnage, de nombreux points peuvent être à l'origine d'erreurs. La figure 2 en signale les principaux :



Problèmes spécifiques à l'analyse des eaux

Dans le domaine de l'analyse des eaux, en plus de très faibles concentrations peuvent se greffer d'autres problèmes et tout particulièrement le fait qu'il n'existe pas une eau mais des eaux en fonction :

- des origines ;
- de la minéralisation ;
- de la teneur en matières organiques ;
- de la présence de phases solides et gazeuses.

Dans cette étude sur l'échantillonnage, nous traiterons donc :

- le lieu et le moment de l'échantillonnage ;
- le matériel d'échantillonnage et du flaconnage ;
- les prétraitements sur le terrain ;
- les conditions et les temps de stockage.

1. Lieu et moment d'échantillonnage

Nous devons distinguer les eaux souterraines et les eaux de surface.

En ce qui concerne les eaux souterraines, il paraît indispensable au niveau d'une nappe de pouvoir effectuer des prélèvements à des profondeurs différentes afin de mettre en évidence une éventuelle stratification de l'eau.

Un cas particulier est à prendre en compte : les eaux alluviales qui peuvent être alimentées de façon saisonnière par des eaux de surface. Dans ce cas, l'époque du prélèvement pourra avoir une incidence sur les teneurs en pesticides.

Le cas le plus important est celui de pollution de l'eau de surface qui alimente la nappe. En effet, un prélèvement effectué immédiatement après la pollution de la ressource de surface ne permet pas de s'assurer de la pollution éventuelle de la nappe, il sera indispensable de connaître les temps de transfert de l'eau vers la nappe.

Le tableau 1 établit la liste des paramètres à connaître.

1) Proportion d'arrivée d'eau en pourcentage :
   - nappe
   - rivière
2) Mesure du temps de venue de l'eau de la rivière vers la nappe (porosité)
3) Mesure du taux de dilution :
   - eau de rivière / eau de nappe
4) Mesure du temps de remontée de l'eau après l'arrêt de pompage (porosité cinématique, coefficient d'emmagasinement)
5) Mesure du temps de réaction en cas de mise en pression de la nappe par injection d'eau
6) Connaissance des arrivées d'eau de la nappe ou du coteau
7) Analyse des sédiments : composition, épaisseur, colmatage
8) Analyse des alluvions : composition, granulométrie, hétérogénéité

Eau de surface

En ce qui concerne les eaux de surface, nous devons distinguer deux cas : le bruit de fond qui correspond au niveau de pollution, ce niveau pouvant varier d'une saison à l'autre.

Le cas de pollution accidentelle où les teneurs augmentent très rapidement. Ces augmentations peuvent être dues soit à une pollution accidentelle mais aussi le plus souvent à des phénomènes de ruissellement que nous assimilerons à des pollutions accidentelles, la stratégie d'échantillonnage étant tout à fait comparable.

Les figures 3 et 4 montrent les valeurs obtenues dans les eaux de surface.

Figure 3 : Évolution des teneurs en triazines à Villiers

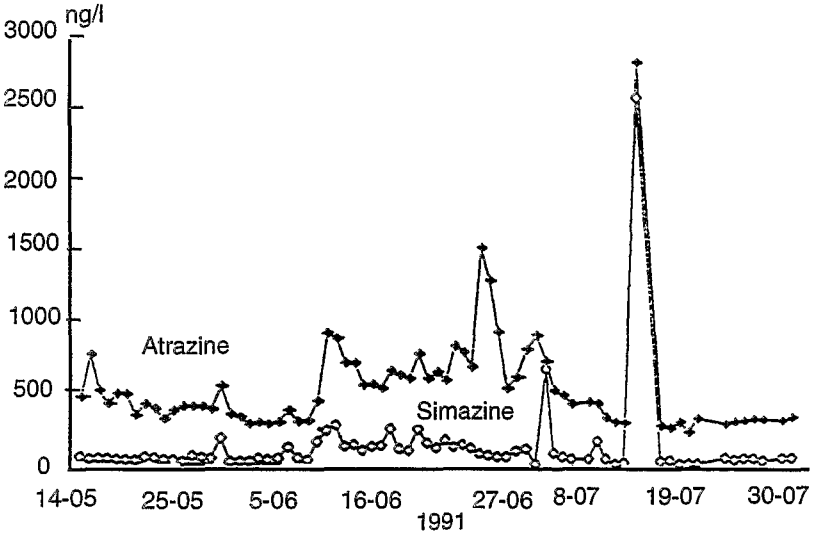
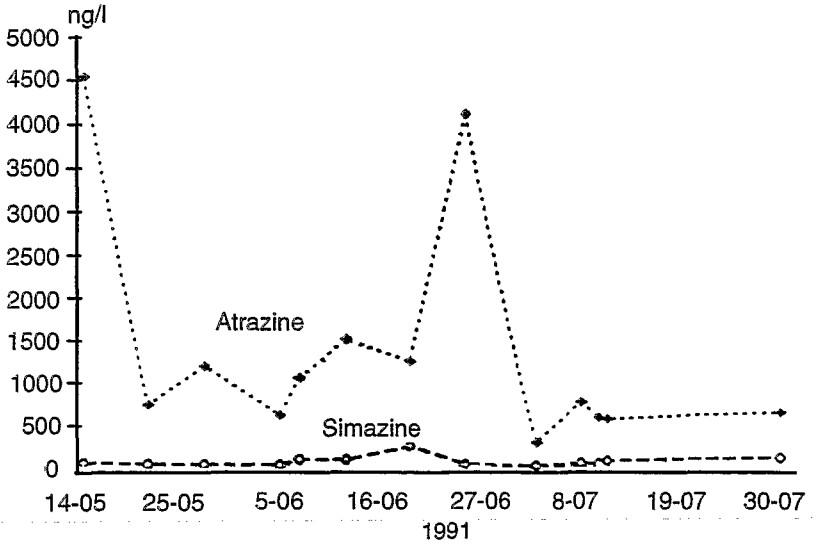


Figure 4 : Évolution des teneurs en triazines à La Lavanderie



Les fortes valeurs peuvent être reliées à des épisodes pluvieux (fig. 5 et 6).

Figure 5 : Teneurs en triazines et pluviométrie à Meilleray

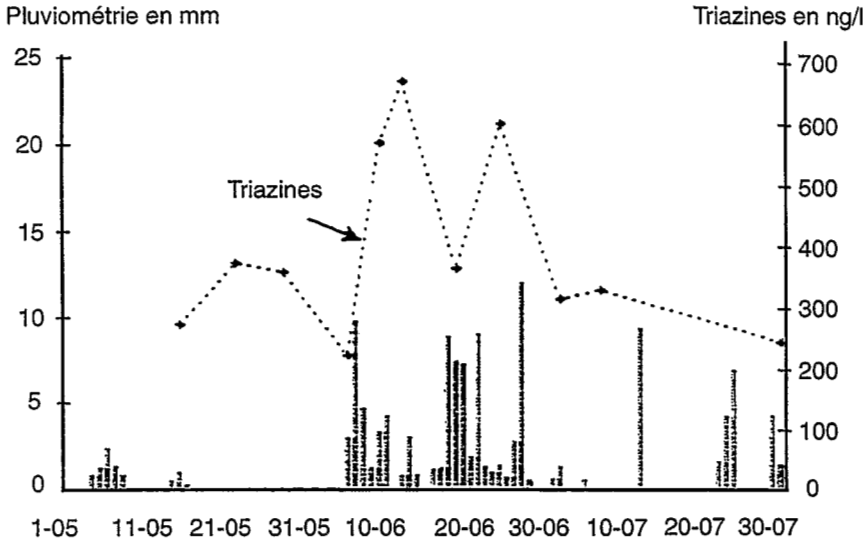
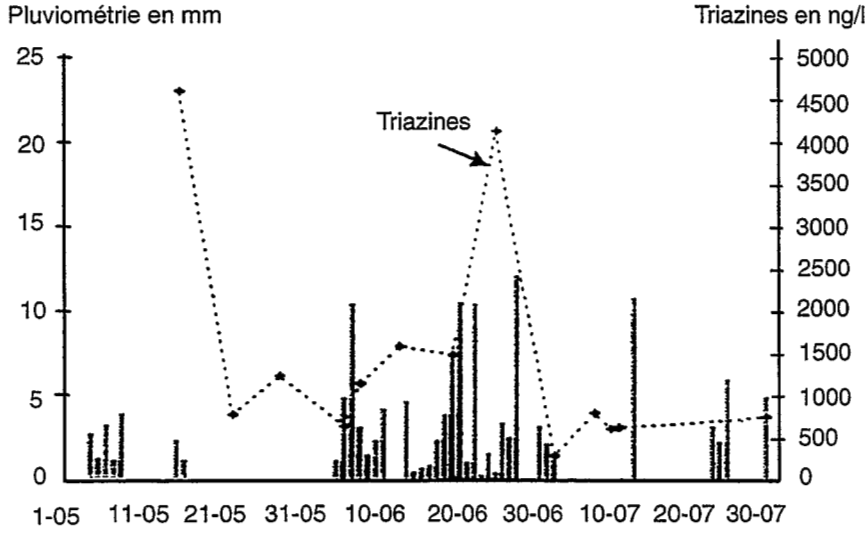


Figure 6 : Teneurs en triazines et pluviométrie à La Lavanderie



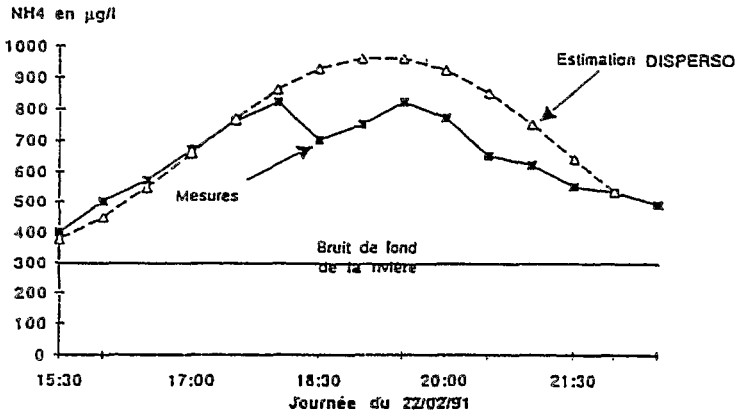
Dans le cas des pollutions accidentelles, il est indispensable de pouvoir prévoir la vitesse de déplacement de la nappe polluée et de connaître le taux de dilution afin d'estimer les risques pour l'environnement ou au niveau d'une station de traitement d'eau, les modifications de traitement à y apporter.

Dans le cadre de la sécurité de l'alimentation en eau de la région parisienne, le SEDIF et la CGE ont élaboré un modèle mathématique de prévision d'arrivée d'une nappe d'eau polluée. Ce modèle appelé Modèle DISPERSO a été obtenu par traçage des différentes rivières de la région parisienne par de la rhodamine à différents débits.

Ce modèle permet de prévoir d'une part l'arrivée de la nappe, d'autre part d'estimer les concentrations ou les taux de dilution.

La figure 7 montre la comparaison entre les valeurs prévues et les valeurs réellement constatées dans la rivière.

Figure 7 : Comparaison des résultats d'analyses avec la simulation initiale au pont de TRILBARDOU



Ce modèle permet donc d'effectuer les prélèvements au bon moment et au bon endroit.

Cette méthode nécessite la connaissance des temps de transfert. Cette connaissance n'existe pas aujourd'hui pour toutes les rivières de France. Elle nécessite aussi de connaître le point d'introduction de la pollution. Dans la plupart des cas, il est indispensable de localiser le front de pollution. Cela nécessite d'avoir des méthodes de terrain à réponse rapide. L'utilisation des kits d'analyses immuno-enzymatiques ou calorimétriques peut permettre de repérer la vague de pollution.

Les avantages de ces kits sont :
- analyse très rapide ;
- permet de sélectionner les analyses à envoyer au laboratoire ;
- permet d'éviter de saturer le laboratoire.

Des inconvénients existent cependant. Ce sont :
- il n'existe qu'une vingtaine de pesticides qui peuvent être détectés ;
- il est indispensable de connaître le nom du polluant.

Dans certains cas, le manque de kits spécifiques pesticides peut être remplacé par le suivi d'un traceur facilement détectable par analyse calorimétrique de terrain : ammonium, phosphates...

Une autre approche a été proposée récemment par une équipe de chercheurs américains. Cette équipe a étudié des corrélations parmi toutes les analyses de pesticides dans les eaux dont disposait l'EPA.

Ils ont pu montré que :
- 75 % des analyses pesticides contenaient de l'atrazine ;
- 85 % de l'atrazine et/ou de l'alachlor ;
- 92 % de l'atrazine et/ou de l'alachlor et/ou de la cyanazine ;
- 99 % de l'atrazine et/ou de l'alachlor et/ou de la cyanazine et/ou du carbofuron.

La recherche spécifique de ces quatre composés à l'aide d'un test de terrain permet très vite un screening permettant de repérer les eaux qui ont la probabilité la plus importante d'être polluées. Cela permet d'augmenter le nombre de points de contrôles sans surcharger ni saturer les laboratoires.

2. Matériel d'échantillonnage

Au niveau du matériel d'échantillonnage, deux points sont à considérer : le préleveur d'échantillon et le flaconnage.

Pour les préleveurs, on peut utiliser :
- des préleveurs adaptés ;
- des transferts par des canalisations ;
- des systèmes de pompage par aspiration ou pression.

Dispositifs d'échantillonnage

Il existe une multitude d'échantillonneurs d'eau. Dans le cas des pesticides, les paramètres à prendre en compte sont :
- les phénomènes de pollution ;
- les phénomènes de perte par adsorption, volatilisation.

Un cas particulier est à prendre en compte. C'est celui du prélèvement des eaux dans la zone insaturée.

Plusieurs systèmes sont utilisés : les bougies poreuses qui peuvent dans certains cas être à l'origine de biais. Récemment, des auteurs ont proposé un préleveur par succion capillaire.

On peut aussi utiliser des dispositifs de pompages soit submersibles, soit par aspiration, soit par des systèmes péristalliques.

Les principaux problème sont induits par l'utilisation de tubes plastiques.

Les risques d'erreurs sont au niveau :

- de la perméabilité des gaz ;
- des phénomènes d'adsorption ;
- de la perméabilité des solvants ;
- des relargages de composés contenus dans le flacon.

Une étude a été effectuée au laboratoire d'Anjou Recherche et a mis en évidence le relargage de composés organiques par différents tubes en matières plastiques.

La figure 8 donne le schéma de l'expérience et les principales molécules retrouvées.

Au niveau du choix des matériaux, que ce soit pour le matériel d'échantillonnage ou des flacons, il faudra tenir compte de :

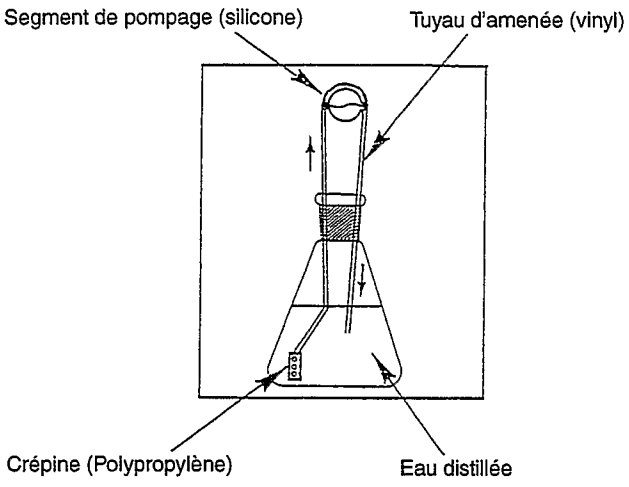
- Effet du matériau . pollution
  . perte
- Éléments à doser . sensibilité à la lumière
  . volatilité
- Possibilité d'usage unique . prix

Il apparaît que les meilleurs matériaux soient le verre (Pyrex chimie) ou les métaux (inox, aluminium).

3. Lavage des flacons

Un autre problème à résoudre est celui du lavage des flacons. En effet, vu les concentrations recherchées, une attention toute particulière devra être apportée au lavage des flacons. En général, un laboratoire ne devrait effectuer les analyses de pesticides que si le flacon a été fourni par lui-même ou un laboratoire spécialisé dans le dosage des pesticides. Ces flacons doivent être tels qu'ils ne puissent pas être confondus avec des flacons destinés à l'analyse d'autres composés à des concentrations plus élevées.

Figure 8 : Risque de contamination par les canalisations



TUYAU VINYLE

Acide hydrobenzène sulfonique

Ethyl hexanol

Ether d'acide diphosphonique

Diéthylphtalate

Acétate de butyldiéthylène glycol

TUYAU EXACANAL

Pas de relargage

Mauvaise tenue mécanique pour les pompes péristaltiques

TUYAU SILICONE

Diéthylphtalate + inconnu non identifié

Le lavage des flacons doit :

- réduire le passage dans l'eau des éléments du matériau ;
- éliminer les éléments déposés sur le matériau ;
- éviter enfin de polluer le flacon.

Pour le dosage des pesticides, deux types de lavage de la verrerie ont été préconisés.

- Lavage acide nitrique (0,1 N), rinçage à l'eau du réseau. Lavage au mélange sulfochromique, rinçage à l'eau du réseau puis avec une eau de qualité pesticide. Le stockage du flacon se fait en laissant à l'intérieur 0,5 à 1 mg d'eau ultrafine.

Cette eau permet d'obtenir une atmosphère humide, ce qui permet un rinçage plus facile avec l'eau à introduire au moment du prélèvement.

La deuxième méthode évite l'utilisation du mélange sulfochromique.

- Lavage acide nitrique (0,1 N). Rinçage eau de réseau, eau de qualité pesticide puis passage au four à 450 °C pendant 6 heures et stockage.

Le stockage des flacons devra se faire dans une pièce à l'abri de toute source de contamination par des composés organiques.

Il est indispensable de préciser que les erreurs induites par un mauvais lavage des flacons ne peuvent être corrigées lors de l'analyse. Il est donc indispensable que l'on ait une fiabilité importante de cette étape.

Il est donc indispensable que le personnel de laverie soit compétent, informé et considéré. En effet, le lavage des flacons est souvent considéré comme la fin de l'analyse. Le problème est que c'est en réalité le début de l'analyse et tout repose sur un bon lavage des flacons.

Suivant les éléments analysés, les étapes de prétraitement utilisées, il sera indispensable soit de purger les flacons à l'azote (flacons de « Head Space » pour le dosage de composés volatils), soit de les rincer à l'aide d'un solvant (lorsque l'étape de prétraitement de conservation consiste à introduire au moment du prélèvement la première quantité du solvant d'extraction).

Tableau 2 : Pollution par les septum. Effet du solvant

		EFFET DU SOLVANT		
SEPTUM	MATIERE	METHANOL	ACETATE D'ETHYLE	CYCLOHEXANE
A	Caoutchouc naturel	Sans changement	Gonflement	Gonflement important
B	Caoutchouc naturel	Sans changement	Gonflement faible	Gonflement faible
C	Caoutchouc naturel	Sans changement	Gonflement faible	Gonflement important
D	Caoutchouc naturel	Sans changement	Gonflement important	Gonflement important
E	Caoutchouc naturel	Sans changement	Gonflement important	Gonflement important
F	Caoutchouc naturel	Sans changement	Gonflement important	Gonflement important
G	Silicone*	Sans changement	Sans changement	Gonflement faible
H	Chlorobutyl*	Sans changement	Sans changement	Gonflement important
I	Caoutchouc fluoré	Gonflement important	Gonflement important	Sans changement

* recouvert de PTFE face en contact avec le solvant

Dans ce cas, les matériaux du bouchon en contact avec le solvant sont très importants à prendre en compte car ils peuvent être à l'origine d'erreur.

Les tableaux 2, 3 et 4 mettent en évidence ces risques d'erreurs.

Tableau 3 : Concentration en polluants relargués par des fermetures : 20 ml d'extrait dans l'acétate d'éthyle. Temps de rétention relatif par rapport au méthyle chloropyrifos.

	Formule	Temps de rétention relatif	Concentration (µg/ml)								
			(A)	(B)	(C)	(D)	(E)	(F)	(G)	(H)	(I)
Composés nitrés BZ											
BZO	C_7H_5NS	0.485		10	5			10			
DDA	C_7H_5NOS	0.988						1			
DPA	$C_{15}H_{15}N$	0.945	20								
ETU	$C_{12}H_{11}N$	0.767	5								
	$C_3H_6N_2S$	0.884+								10	
Composés phosphorés											
TOP		1.452									1
TPP		1.153								50	
Composés soufrés											
BZ	C_7H_5NS	0.85		10	5			10			
BZO	C_7H_5NOS	0.988						1			
ETU	$C_3H_6N_2S$	0.884+								10	
Autres composés organiques											
AO425	$C_{25}H_{38}O_2$	1.288			50	50	50				
AO4250	$C_{25}H_{34}O_2$	1.364					5				
BH	$C_{20}H_{40}O_2$	0.975	5	10	10	10	5	5	20	10	10
BHT	$C_{15}H_{24}O_2$	0.632			25		25			5	
BO	$C_{22}H_{44}O_2$	1.061	10	10	20	10	10	5	20	10	10
BP	$C_{16}H_{38}O_2$	1.018									1
DBP	$C_{16}H_{22}O_4$	0.926								5	1
DEHP	$C_{24}H_{38}O_4$	1.168		2			10				
DMP	$C_{10}H_{10}O_4$	0.665								5	
EDBP	$C_{16}H_{26}O$	0.691					1				
F-I	$C_xH_yO_2$	0.336						50			
H-I	$C_{13}H_{24}$	0.363								5	
H-II	$C_{13}H_{23}Cl$	0.546								2	
H-III	$C_{13}H_{23}Cl$	0.557								5	
H-IV	$C_{21}H_4O$	0.700								50	
Alcanes	C_nH_{2n+2}	++		5-10	5-10	2-10	2-10	2-10			
MD	$C_{21}H_{30}O_2$	1.178						1			
OA	$C_{20}H_{40}O_2$	0.990	5								
P	C_6H_6O	0.393		2						5	
PEG	$C_{11}H_{24}O_6$	0.977								50	
Si-n		++							5-100		
Si_4	$C_8H_{24}O_4Si_4$										
Si_5	$C_{10}H_{30}O_5Si_5$										
Si_6	$C_{12}H_{36}O_6Si_6$										
Si_7	$C_{14}H_{42}O_7Si_7$										
Si_8	$C_{16}H_{48}O_8Si_8$										
Si_9	$C_{18}H_{54}O_9Si_9$										
Si_{10}	$C_{20}H_{60}O_{10}Si_{10}$										

Tableau 4

COMPOSES NITRES

BZ : benzothiazole
BZO : 2(3h) Benzothiazole
DDA : 9-10 Dihydro 99 diméthylacrodine
DPA : Diphynylamine
ETU : Ethylène thiourée

COMPOSES PHOSPHORES

TPO : Triphényl phosphine oxyde
TPP : Triphényl phosphate

COMPOSES SOUFRES

BZ : Benzothiazole
BZO : 2(3h) Benzothiazole
ETU : Ethylène thiourée

AUTRES COMPOSES

Alcanes : (Cx H2 x +2) x = 19 à 32
AO 425 : bis (3 terbutyl 5 éthyl 2 hydroxyphénoxy) méthane
AO 4250 : produit d'oxydation de AO 425
BH : Butyl hexadecanoate
BHT : 2,6 dl tert butyl 4 - méthylphénol
BO : Butyl octodecanoate
DP : Butyl heptadecanoate
DBP : Dibutyl phtalate
DEHP : Di (2 éthyl hexyl) phtalate
DMP : Diméthyl phtalate
EDBP : 2.6 di tert butyl 4 éthylphénol
F1
HI
HII
HIII
HIV
MD : 1.2.3.4.4a.9.10.10a octahydro 1.4a diméthyl 7 (1 méthyléthyl) 1 phénanthrène carboxylique acide
PEG : 1.4 methoxy 3.6.9.12 tetraoxotetradecan 1 ol
P : phénol
OA : octadécyl acétate
Sin : Polydiméthyl siloxanes

4. Prétraitement sur le terrain

Le but des prétraitements sur le terrain est d'éviter autant que faire se peut tous les risques d'erreurs induits par le transport et le stockage des échantillons avant l'analyse.

Les interférences possibles sont :

- Adsorption . sur les matières en suspension
  . sur le flacon
- Action des oxydants résiduels
- Action des réducteurs résiduels
- Coprécipitation
- Dégradation . physique
  . chimique
  . biologique

Les matières en suspension peuvent être à l'origine d'interférences. L'adsorption dépend dans ce cas :

- du type de matières en suspension . minérales
  . organiques
- du temps de contact
- du pH et de la minéralisation de l'eau.

Le tableau 5 montre l'effet des argiles sur l'adsorption de pesticides.

Tableau 5

		% des éléments adsorbés Concentration initiale 500 ng/l			
Temps de contact (heures)	Teneur en MES (MES mg/l)	Lindane	Aldrine	DDT	B-a-P
0,1	40	60	70	70	80
1	40	70	70	75	90
2	40	80	80	80	95
4	40	95	90	80	95
24	40	98	90	85	95
48	40	98	95	90	98

L'interférence des matières en suspension peut être éliminer par une filtration préalable de l'échantillon. Cette opération peut aussi être à l'origine d'erreurs :

Perte : adsorption sur les membranes des éléments à doser
Pollution : adsorption sur les matériaux de la membrane

Il est proposé dans ce cas, de prétraiter les membranes par un trempage dans l'acide nitrique (0,1N) pendant 6 heures, un rinçage à l'eau de qualité pour pesticide et de les rincer ensuite au méthanol avant de les conserver dans de l'eau. De plus, il faut dans ces conditions filtrer au moins un litre d'échantillon.

Si la filtration de l'échantillon n'est pas effectuée sur le terrain ou si tout simplement on veut réduire les risques d'adsorption sur les parois des flacons, il est possible d'ajouter 25 à 50 ml de solvant d'extraction. Dans ce cas, le lavage des flacons devra impérativement comporter le rinçage par le solvant.

Comme les risques ne sont pas négligeables, de nombreux travaux tendent à montrer que dans ce cas, une méthode de concentration sur le site de prélèvement permet de réduire de façon importante ces risques d'erreurs.

Autres traitements effectués sur le terrain

Dans certains cas, la présence de chlore résiduel peut gêner l'analyse des pesticides :

- soit parce que le chlore continue d'agir sur les composés ;
- soit parce qu'en milieu acide, le chlore est extrait par les solvants ou les adsorbants et agit de façon différente que dans l'eau.

Il est donc important de connaître les composés à rechercher et l'effet éventuel du chlore. Sinon il faudra neutraliser le chlore.

Dans ce cas, les composés utilisés pour la déchloration peuvent aussi jouer un rôle. Il est connu maintenant que la chloropicrine est décomposée par les ions sulfites.

Dans d'autres cas, le réducteur peut lui aussi conduire à des réactions secondaires.

La figure 9 donne des mécanismes mis en jeu pour certains composés.

5. Conditions de stockage et causes de pertes

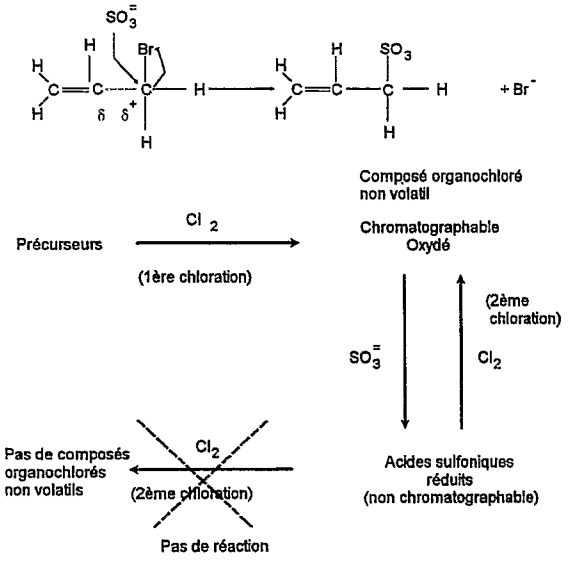
Plusieurs paramètres sont à prendre en compte :

L'adsorption sur le flacon

Elle dépend de :

- l'élément à doser ;
- sa concentration ;

Figure 9 : Interférence lors de la neutralisation du chlore



- du flacon ;
- la température de stockage ;
- de l'eau
  - . pH
  - . concentration des autres composés
  - . minéralisation
  - . potentiel red-ox.

Les pertes par volatilisation

Elles dépendent de :

- la molécule à doser ;
- du flacon
  - . matériau
  - . mode de fermeture.

Dans certains cas, le flacon sera scellé au moment du prélèvement.

Transformations physiques et chimiques

Elles prennent en compte :

- l'oxydation ;
- la précipitation ;
- la coprécipitation ;
- l'hydrolyse ;
- la photolyse.

Transformations biologiques

Elles prennent en compte :

- les biodégradations ;
- les bioxydations ;
- les complexations
  - . volatilisation
  - . adsorption
  - . masquage.

Il est donc indispensable de bloquer l'information par un prétraitement adéquat sur le terrain.

Pour l'adsorption, on pourra agir sur le matériau du flacon, le pH de l'eau, la filtration ou l'ajout de solvants.

Pour la précipitation-coprécipitation, ce sera uniquement le pH.

Pour la volatilisation, ce sera uniquement le flacon : choix du matériau, du mode de fermeture.

Pour l'hydrolyse, ce sera le pH et la température.

Pour la photolyse, ce sera le matériau du flacon ou le stockage à l'obscurité.

Pour la biodégradation, ce sera la température, le pH, l'ajout de biocide ou de solvants d'extraction.

Quant à l'effet bactéricide, ce sera essentiellement le neutralisation en tenant compte des autres risques induits par un excès de réducteur.

Après cela, il est possible de définir les délais d'analyses. Ils dépendent :

- de l'élément à doser ;
- de la concentration de l'élément ;
- de l'eau
  - . minéralisation
  - . charge organique
  - . matières en suspension
  - . pH ;
- de la température de stockage ;
- du lieu de stockage.

En ce qui concerne la température, la congélation de l'eau a été proposée. Ce mode de conservation n'est valable que si la totalité de l'échantillon est traité. En effet, il peut y avoir des phénomènes de précipitation-adsorption au moment de la congélation qui rendent ensuite l'échantillon non homogène.

Conservation des échantillons

En règle générale, un échantillon riche en matières organiques et en matières en suspension risquent de se détériorer dès 24 heures de stockage.

Si l'échantillon est dépourvu de matières en suspension et pauvre en matières en suspension, le délai peut être ramené à cinq jours.

Si les échantillons sont prétraités par le solvant d'extraction, la concentration peut dépasser deux semaines.

Il est donc indispensable dès l'arrivée au laboratoire d'effectuer l'étape de concentration des pesticides, l'analyse pouvant ensuite être programmée ultérieurement.

6. Conclusion

En conclusion, plus de 80 % des erreurs sont attribuables à l'échantillonnage de l'eau.

Les erreurs ne sont pas rattrapables et aucun système aussi sophistiqué soit-il ne permet de corriger les erreurs d'échantillonnage.

Les prélèvements doivent donc être effectués par des spécialistes en relation étroite avec le laboratoire qui effectuera la recherche des pesticides.