

CHIMIE ET EAU, ORIGINES ET DÉTECTIONS DE MICROPOLLUANTS

Éric Bausson

Parties des programmes de physique-chimie associées

- ▶ Programme spécifique de physique-chimie pour la classe de première professionnelle propre au groupement de spécialités 5, rassemblant les spécialités de baccalauréats professionnels mobilisant des compétences professionnelles qui nécessitent de solides connaissances dans le domaine de la chimie – Partie Chimie : « Comment analyser, transformer ou exploiter les matériaux dans le respect de l'environnement ? »
- ▶ Programme de la spécialité physique-chimie de terminale générale – Partie « Constitution et transformation de la matière » : 2. A) Suivre et modéliser l'évolution temporelle d'un système siège d'une transformation chimique
- ▶ Programme de physique-chimie et mathématiques de première STL : Partie « Chimie et développement durable »

Mots-clés : eau, micropolluants, limites planétaires, spectrométrie, tébuconazole, NQE

INTRODUCTION

Le sixième objectif de développement durable des Nations-Unies est d'assurer la disponibilité et la gestion durable de l'eau et de l'assainissement pour tous. Mais en 2022, c'était loin d'être le cas : 2,2 milliards de personnes n'avaient toujours pas accès à l'eau potable et 3,5 milliards ne bénéficiaient pas d'un assainissement des eaux usées.

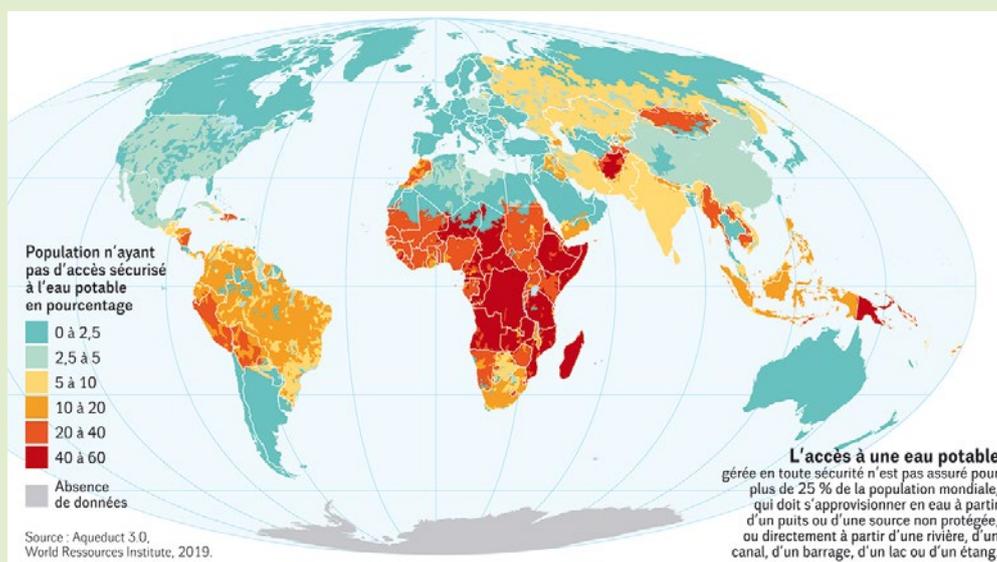


Figure 1. Accès à l'eau potable en 2019.
Source : Cécile Marin, Le Monde diplomatique.

Parmi les multiples causes de ces problèmes, nous trouvons dans l'eau des micropolluants, substances d'origine anthropique (issues des activités humaines). Ils proviennent de différents produits (carburants, peintures, plastiques, détergents, cosmétiques, médicaments, pesticides, etc.) utilisés dans divers secteurs d'activités (industriel, agricole, médical, sans oublier le domestique qui est loin d'être négligeable).



Figure 2. Les dix-sept objectifs de développement durable dont le sixième concernant l'eau propre et l'assainissement. D'après : <https://www.agenda-2030.fr/a-la-une/mobiliser-pour-le-developpement-durable/article/la-france-face-aux-neuf-limites-planetaires?>

QUELLES SONT LES ORIGINES DES MICROPOLLUANTS ?

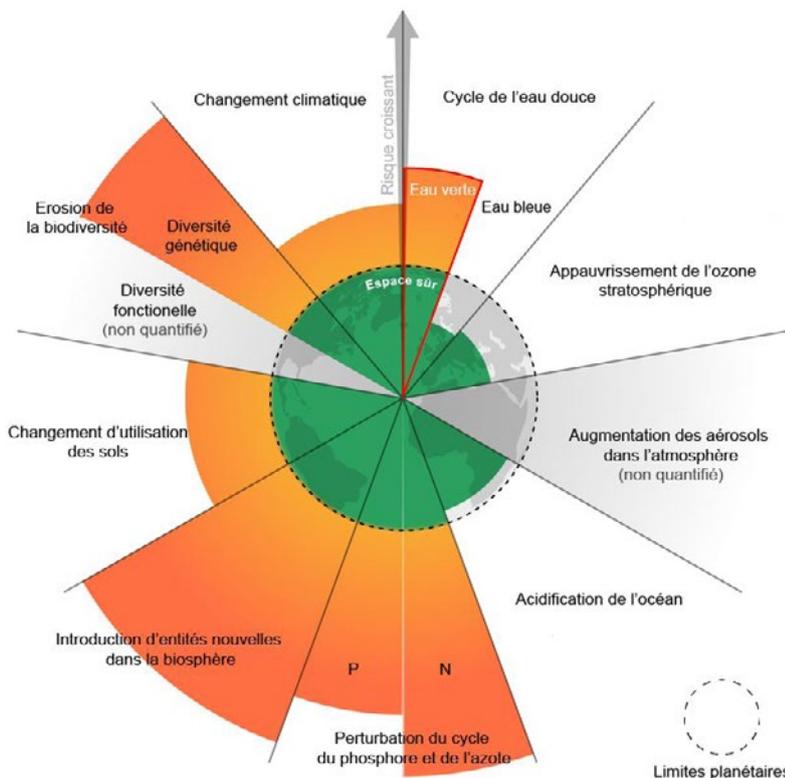


Figure 3. Les neuf limites planétaires en 2022. Source : site « L'Agenda 2030 de la France »

En 2009, vingt-six chercheurs initient le concept de « limite planétaire » qui permet de quantifier les seuils à ne pas franchir pour ne pas compromettre les conditions favorables de développement de l'Humanité.

Depuis septembre 2023, six des neuf limites planétaires sont considérées comme dépassées. Parmi ces six, nous retrouvons « l'introduction de nouvelles espèces dans la biosphère » qui englobe la création de nouvelles molécules et la pollution chimique liée à certaines d'entre elles dont la quantité produite et la dissémination sont jugées comme hors de contrôle par les scientifiques.

Parmi ces polluants, nous allons aborder le cas des micropolluants. Il s'agit de molécules issues de synthèses industrielles présentes dans notre environnement (air, sol, eau) qui sont (très) dangereuses à

de très faibles concentrations (pouvant être inférieures à un microgramme par litre) pour notre santé et notre environnement.

Sur une estimation de 350 000 molécules mises actuellement sur le marché mondial, seules 140 000 d'entre elles sont référencées grâce au règlement européen « REACH », imposant l'enregistrement des substances chimiques au sein de l'Union européenne. REACH est l'acronyme de *Registration, Evaluation*

Figure 4. Logo REACH.
 Pour en savoir plus sur « REACH » :
<https://echa.europa.eu/fr/regulations/reach/understanding-reach>

and Authorisation of Chemicals, soit «enregistrement, évaluation et autorisation des substances chimiques». Entré en vigueur le 1^{er} juin 2007, il permet de connaître les risques associés et les seuils à ne pas dépasser afin de prendre toutes les dispositions nécessaires à son transport et à son emploi. Le référencement dans la base « REACH » est obligatoire lorsqu'au moins une tonne d'une espèce chimique est produite ou importée en Europe.

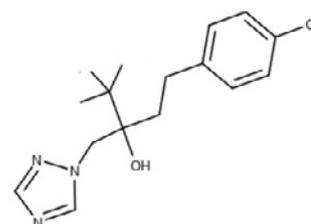
D'ici 2050, le nombre de molécules produites différentes devrait tripler : le travail d'analyse pour intégrer la base « REACH » sera donc colossal d'ici là.

Mais l'origine d'un micropolluant ne se limite pas aux seules molécules produites par les industriels. En effet, à partir de celles-ci, à la suite des processus naturels de dégradations, d'autres molécules sont générées, sans qu'il ne soit toujours possible de les identifier et/ou de les quantifier aisément.

Exemple du tébuconazole

Cet exemple est présenté à la fin de la conférence de M^{me} Miège.

Le tébuconazole, représenté ci-contre, est un fongicide. Il permet donc d'éliminer ou de limiter le développement de champignons parasites sur les végétaux, comme dans les vignes. D'après son étiquette présentée en figure 5, il est très nocif pour les êtres vivants et son environnement.



En Europe, l'approbation initiale du tébuconazole a été accordée pour une période de dix ans allant de 2009 à 2019. Cette autorisation a été prolongée cinq fois et court maintenant jusqu'au 15 août 2026 uniquement pour des usages professionnels, car sa vente aux particuliers, ainsi que sa détention et son utilisation par ces derniers sont interdites depuis le 1^{er} janvier 2019.

En consultant une étude de cas du tébuconazole établie par l'INERIS (Institut national de l'environnement industriel et des risques), téléchargeable ici sur le site des professionnels de la biodiversité de l'Office français de la biodiversité (OFB), il est indiqué que ce fongicide fait partie des perturbateurs endocriniens.



Figure 5. Étiquette du tébuconazole – Source : INRS.

Un perturbateur endocrinien est suspecté de contribuer à de nombreuses pathologies chroniques ou développementales : troubles hormonaux et leurs conséquences (infertilité, puberté précoce, obésité, maladie thyroïdienne...), mais aussi malformations congénitales, cancers hormono-dépendants, et mêmes

QS _{biota-hh}	183 µg/kg
QS _{biota_secpois}	2 mg/kg
QS _{dw_hh}	0,1 µg/L
QS _{sediment (eau douce)}	51 µg/kg sédiment sec 20 µg/kg sédiment humide
QS _{sediment (eau salée)}	5 µg/kg sédiment sec 2 µg/kg sédiment humide
QS _{water-eco (eau douce)}	1 µg/L

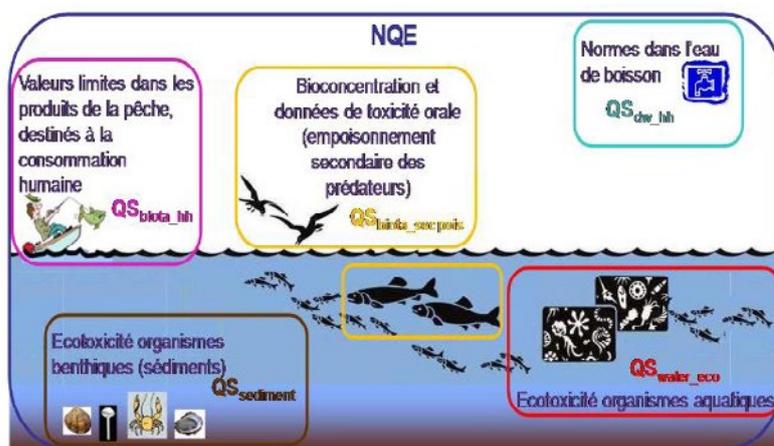


Figure 6. Concentrations maximales admissibles. téléchargeable également à l'adresse :
<http://wikhydro.developpement-durable.gouv.fr/index.php/Fichier:NQE.JPG>

troubles de l'immunité. Pour se protéger des effets néfastes du tébuconazole, une norme de qualité environnementale (NQE) définit les concentrations maximales admissibles, afin de protéger la santé humaine et l'environnement. Quelques-unes sont décrites en [figure 6](#). Un litre d'eau potable ne doit pas contenir plus de 0,1 µg de tébuconazole.

Le tébuconazole n'est pas facilement biodégradable, le temps de demi-réaction est estimé à 198 jours dans les eaux douces de surface selon une loi de vitesse d'ordre 1. On en déduit donc l'évolution décrite en [figure 7](#) de la concentration en masse du tébuconazole sur une année si des eaux douces de surface étaient initialement polluées à 1 µg/L avec ce composé chimique.

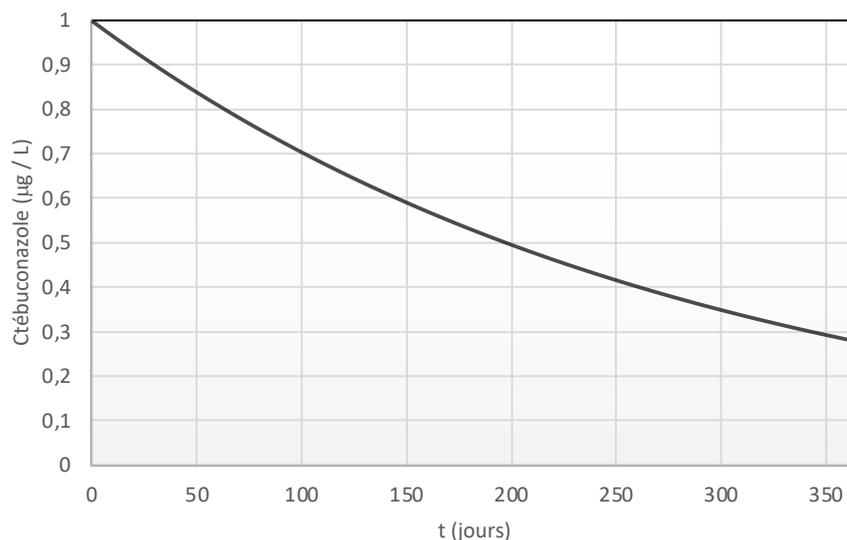
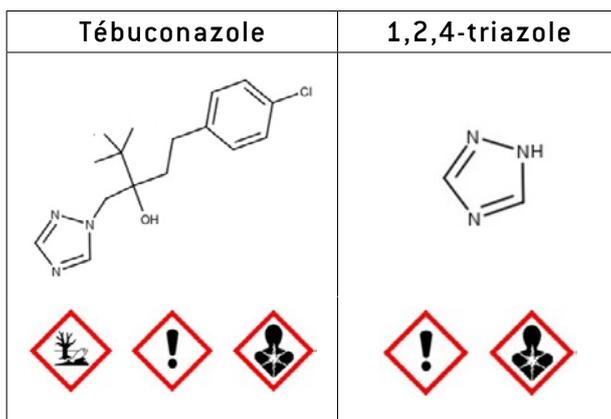


Figure 7. Dans ce cas, au bout d'un an, cette eau douce de surface ne serait toujours pas potable, car la concentration en masse de tébuconazole est supérieure à 0,1 µg/L.

La concentration du tébuconazole diminuant, d'autres composés chimiques se forment lors de sa dégradation dans la nature. Parmi tous les produits chimiques ainsi formés, nous pouvons en citer un, prévisible ([voir ici](#)) et détectable par la suite. Il s'agit du 1,2,4-triazole, principal produit de dégradation dans les sols.

La comparaison entre les formules des molécules ci-dessous permet de vérifier la cohérence de cette prévision.



Les pictogrammes de sécurité indiquent bien que même si le tébuconazole est considéré comme modérément biodégradable, les produits formés demeurent dangereux et sont présents dans notre environnement pollué par ce fongicide !

Le 1,2,4-triazole est persistant dans les sols aérobies (présence de dioxygène) avec un temps de demi-réaction de 107 jours. Il résiste à l'hydrolyse (rupture d'une liaison covalente en présence d'eau) pour des pH compris entre 5 et 9, à la photolyse (action de la lumière) et à la biodégradation dans l'eau où le temps de demi-réaction vaut 214 jours. Donc, le tébuconazole et le 1,2,4-triazole sont présents dans l'eau sur de très longues durées. Une pollution détectée n'est pas près d'être résorbée !

COMMENT DÉTECTE-T-ON LA PRÉSENCE DE MICROPOLLUANTS DANS L'EAU ?



Parmi les techniques employées, privilégions celle de la spectrométrie de masse.

Le principe est expliqué dans une vidéo sur le site Mediachimie.

Si nécessaire, vous pouvez activer dans les paramètres (roue dentée) la génération de sous-titres en français !

En voici les grandes lignes dans l'ordre chronologique :

- ▶ les molécules sont portées à l'état gazeux puis celles-ci et leurs fragments sont ensuite ionisés (le plus souvent avec une seule charge positive) ;
- ▶ tous ces ions sont ensuite déviés par des champs électriques et magnétiques dans le vide, pour éviter tout choc avec d'autres molécules ;
- ▶ leurs trajectoires varient en fonction du quotient masse/charge, soit m/z ;
- ▶ le détecteur permet de déterminer le taux m/z , permettant de remonter à la masse molaire des molécules initialement présentes, et à l'abondance relative de chaque ion formé avant d'être dévié ainsi que le temps de rétention, c'est-à-dire la durée entre l'injection et la détection ;
- ▶ en utilisant des algorithmes d'apprentissage automatique, l'intelligence artificielle peut comparer les spectres de masse de ces composés avec des bibliothèques de spectres connus pour les identifier avec une grande précision.

Revenons sur le tébuconazole et un produit de sa dégradation naturelle, le 1,2,4-triazole.

Après passage de ces deux molécules dans un spectromètre de masse [figure 8], on pourrait obtenir un spectre comme celui de la figure 9, les masses molaires des ions formés à partir des molécules initiales sont celles observées.

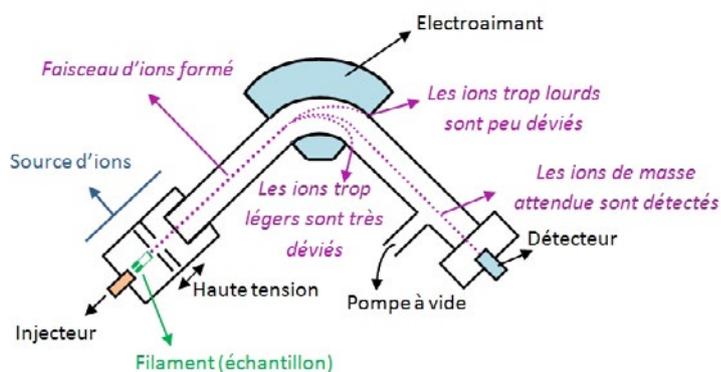


Figure 8. Schéma de principe de la spectrométrie de masse.
Source : <http://acces.ens-lyon.fr/acces/thematiques/limites/Temps/datation-isotopique/comprendre/le-spectrometre-de-masse>

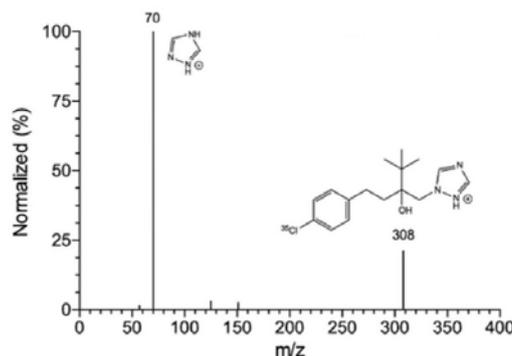


Figure 9. Spectrométrie de masse du 1,2,4-triazole et du tébuconazole.

Ici, le pic du 1,2,4-triazole étant plus grand que celui du tébuconazole, cette première molécule est en quantité plus importante par rapport à la seconde.

Cependant l'analyse d'un sol agricole relève un nombre colossal de molécules et de fragments détectés.

Le spectre de la figure 10 où chaque point représente un composé détecté de rapport m/z différent en ordonnées, tout comme son temps de rétention en abscisses est obtenu.

Donc déterminer la présence de telle ou telle molécule revient à chercher une aiguille dans une botte de foin...

Pour cela, il faut donc utiliser des logiciels de prédiction et d'analyse, mais aussi l'intelligence artificielle, pour croiser toutes les données et ne retenir que les informations importantes à traiter, comme la concentration de substances chimiques sous surveillance (fongicides, herbicides, insecticides, métaux lourds (mercure, plomb, etc.)...).

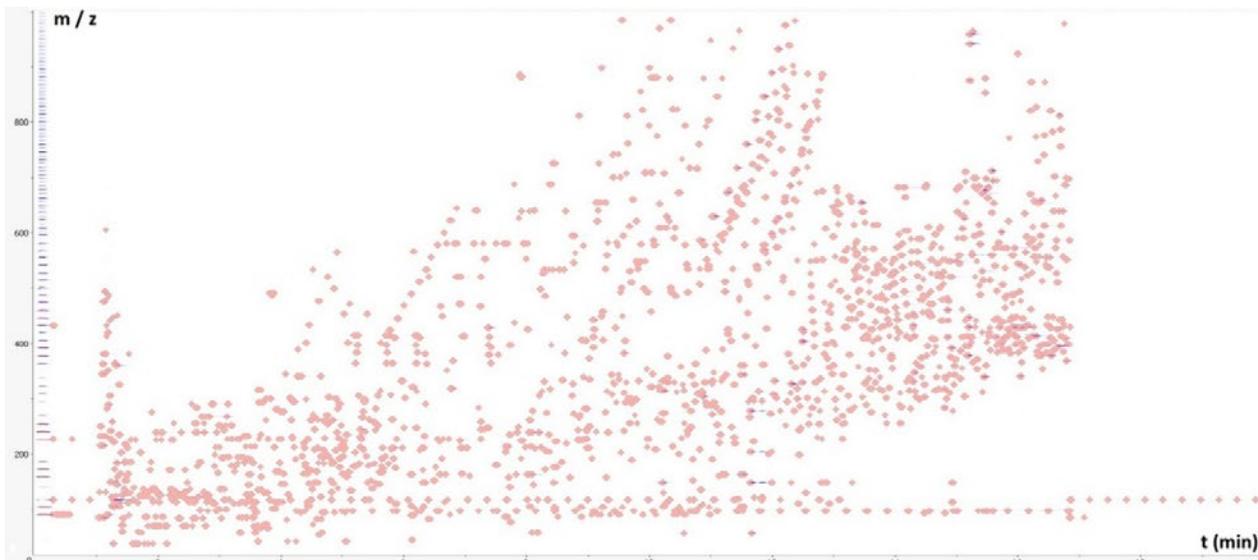


Figure 10. Spectre d'un sol agricole. Source : Gissol/INRAE.

CONCLUSION

Comme nous venons de le voir, les micropolluants sont des substances chimiques présentes en (très) faibles concentrations dans l'environnement, mais dont l'impact peut être considérable sur les écosystèmes et la santé humaine. L'analyse des sols, de l'air et des eaux est donc cruciale pour limiter les risques liés à l'usage de molécules synthétisées, sans oublier celles liées à leur dégradation naturelle, pouvant être présentes dans notre environnement. Il faudrait donc une vigilance bien plus accrue pour mettre sur le marché des molécules dont les propriétés physico-chimiques sont bien connues pour que le législateur prenne les bonnes décisions concernant leur usage professionnel et/ou domestique. Des initiatives récentes ont été prises dans ce sens, comme le règlement européen « REACH » mais cela demande beaucoup de temps devant le nombre colossal de molécules non répertoriées à ce jour !

SOURCES PRINCIPALES

« Les micropolluants : méthodologies innovantes pour mieux les explorer dans les rejets et les milieux aquatiques » de C. Miège :

[https://www.mediachimie.org/ressource/les-micropolluants-méthodologies-innovantes-pour-mieux-les-explorer-dans-les-rejets-et-les](https://www.mediachimie.org/ressource/les-micropolluants-methodologies-innovantes-pour-mieux-les-explorer-dans-les-rejets-et-les)

POUR EN SAVOIR PLUS

Question thématique sur l'eau – ONU

Les 17 objectifs de développement durable – Agenda2030.fr

Éric Bausson est professeur de physique-chimie

Comité éditorial : Danièle Olivier, Jean-Claude Bernier, Grégory Syoen