

Evaluation de la pollution de l'eau par les Ethers de glycol (Eg).

A.Cicolella (1), J. Bensoam (1), A.Bruchet (2), R. Dujardin (1), M. Gardedieu (1),
G. Filippi (2)

(1) INERIS BP2 60550 Verneuil en Halatte

(2) CIRSEE 38 Rue du Président Wilson 78230 Le Pecq sur Seine

1. RESUME

Les Eg sont des substances largement utilisées dans les produits domestiques et industriels. Certains sont des toxiques, principalement de la reproduction et du sang. Leur présence dans les milieux aqueux a été peu recherchée, car leur polarité fait que les méthodes classiques sont inadéquates pour les détecter. Une méthode d'extraction de type SPME (Solid Phase Micro Extraction), couplée avec une analyse CG/FID ou CG/SM a été mise au point et utilisée pour évaluer la pollution dans un certain nombre de milieux aquatiques. Le traitement dans les stations diminue fortement la pollution de l'eau, mais certains pics de pollution subsistent. Les indications relatives à la pollution des nappes montrent qu'une étude plus systématique est nécessaire, notamment autour de décharges ayant reçu des déchets contenant des Eg.

MOTS CLES

Eau de surface, Ethers de glycol, Nappes phréatiques, Microextraction, Stations de traitement

2. INTRODUCTION

2.1 RISQUES SANITAIRES DES ETHERS DE GLYCOL(CICOLELLA, 2000)

2.1.1 Toxicité

Les Eg sont des substances largement présentes dans les formulations d'usage industriel et domestique, surtout dans les produits dits « à l'eau » : peintures, vernis, encres, produits de nettoyage et sanitaires, herbicides, fluides de coupe... Il existe deux familles : la série E est composée des éthers de l'éthylène glycol et la série P des éthers du propylène glycol. Les éthers de la série E sont généralement plus toxiques que ceux de la série P en raison d'une transformation métabolique différente. Les données toxicologiques publiées à partir des années 80 ont attiré l'attention sur les effets d'un certain nombre d'Eg, principalement de la série E, sur le développement embryo-fœtal, sur l'appareil génital et le sang. Sur la base des données expérimentales, trois groupes peuvent être considérés, dont deux (les groupes 1 et 2) rassemblent les Eg toxiques pour la reproduction. Au plan toxicologique, les éthers esters (le plus souvent des acétates) sont équivalents aux éthers correspondants car ils sont transformés en éthers dès qu'ils pénètrent dans l'organisme. Une suspicion de cancérogenèse existe pour les éthers de la série E à partir de données généralement positives *in vitro* des essais de génotoxicité réalisés avec les métabolites des Eg de la série E ainsi que d'une étude de toxicité chronique positive sur une espèce animale pour EGBE. Ces données sont cependant insuffisantes pour considérer cet effet comme l'effet critique. L'analyse du risque sera donc faite en référence aux effets sur le développement embryo-fœtal.

	GRUPE	ABREVIATION	NOM	CRfD	N° CAS
SERIE E	1a	EGME	Ethylène Glycol Méthyl Ether	0,1 mg/L	109-86-4
		EGMEA	Ethylène Glycol Méthyl Ether Acétate	0,15 mg/L	110-49-6
		EGEE	Ethylène Glycol Ethyl Ether	0,8 mg/L	110-80-5
		EGEEA	Ethylène Glycol Ethyl Ether Acétate	1,2 mg/L	111-15-9
	1b	EGDME	Ethylène Glycol DiMéthyl Ether	0,1 mg/L	25154-53-4
		EGDEE	Ethylène Glycol DiEthyl Ether	0,8 mg/L	629-14-1
		DEGME	DiEthylène Glycol Méthyl Ether	1,5 mg/L	111-77-3
		DEGEE	DiEthylène Glycol Ethyl Ether		111-90-0
		DEGEEA	DiEthylène Glycol Ethyl Ether Acétate		112-15-2
		DEGDME	DiEthylène Glycol DiMéthyl Ether	0,8 mg/L	111-96-6
	2	TEGDME	TriEthylène Glycol DiMéthyl Ether	4 mg/L	112-49-2
		EGnPE	Ethylène Glycol n-Propyl Ether	1,2 mg/L	2807-30-9
		EGBE	Ethylène Glycol Butyl Ether	0,8 mg/L	111-76-2
		EGBEA	Ethylène Glycol Butyl Ether Acétate	1 mg/L	112-07-2
	3a	EGPhE	Ethylène Glycol Phényl Ether	12,4 mg/L	122-99-6
DEGBE		DiEthylène Glycol Butyl Ether		112-34-5	
SERIE P	3b	PGME	Propylène Glycol Méthyl Ether		107-98-2
		PGMEA	Propylène Glycol Méthyl Ether Acétate		108-65-6
		DPGME	DiPropylène Glycol Méthyl Ether (mélange d'isomères)		34590-94-8

TABEAU N° I : Nomenclature, classification et Concentration de Référence pour le Développement embryo-fœtal (CRfD) des principaux Eg.

2.1.2 Valeurs de référence

L'effet critique des Eg, c'est à dire l'effet susceptible de se produire aux doses les plus faibles et pour une période d'exposition la plus courte, est l'effet sur le développement embryo-fœtal. Pour juger du risque pour la santé humaine, on calcule une valeur de référence à partir des données expérimentales animales, en appliquant des facteurs de sécurité. S'agissant d'un risque via la consommation d'eau, il est admis que la consommation d'un adulte est de 2 l/j. Pour une femme de 18 à 30 ans, l'US EPA (Environmental Protection Agency) recommande un poids moyen de 62 kg. Sur cette base, il est donc possible de calculer pour chaque éther de glycol, une concentration de référence pour le développement embryo-fœtal dans l'eau (CRfD). C'est par rapport à cette valeur que l'on peut évaluer l'importance du risque lié à la pollution des eaux et déterminer les seuils de détection pertinents.

2.2 LE PROBLEME DE L'ANALYSE DES EG DANS LES MILIEUX AQUEUX

En raison des enjeux sanitaires et de la large utilisation de ces substances, il est apparu nécessaire de mieux connaître la pollution des milieux aquatiques par ces substances et, pour ce faire, de disposer d'une méthode analytique adaptée. Eckel et coll (1996) ont montré que les méthodes standardisées de l'US EPA pour l'analyse des polluants en milieu aqueux, n'étaient pas adéquates pour les Eg les plus hydrophiles. Le taux d'extraction avec la méthode n°625 n'est, par exemple, que de 6,7 % pour EGBE et de 12,9 % pour le DEGDEE. Par contre, le TEGDME, plus hydrophobe, est extrait à 96 %. Cela explique que les données concernant la pollution de l'eau par les Eg sont très limitées. Celle-ci peut, cependant, être suspectée à partir de données obtenues par une méthode d'injection directe, qui permet une analyse complète, mais avec un seuil de détection très élevé (5 mg/l). Des concentrations élevées de EGME (30 à 42 mg/l) ont ainsi été mises en évidence dans des puits pollués, 8 ans après la mise en décharge de solvants de peintures. Les mêmes auteurs ont recherché la présence des Eg dans une banque de données rassemblant les analyses des 123 polluants dits « prioritaires » dans les nappes phréatiques, à proximité des sites pollués classés dans le « Superfund ». Les Eg ne sont pas classés dans les polluants prioritaires, mais 13 d'entre eux sont cependant retrouvés dans cette banque de données. Tous sont de poids moléculaire élevé, le plus présent étant le TBEP (Tri, 2-ButoxyÉthanol phosphate). Cet éther de glycol correspond à un ester de EGBE et peut être assimilé à EGBE du point de vue toxicité. Aucune présence de EGME et de EGEE n'a été trouvée, bien que ces deux Eg figurent parmi les substances les plus rejetées dans l'environnement, selon la base de données TRI (Toxics Release Inventory) de l'US EPA.

2.3 OBJECTIFS

Les objectifs de l'étude ont été :

- mettre au point une méthode d'analyse des Eg et de leurs acétates afin de les détecter dans les milieux aqueux les plus divers (eaux de nappe, eaux de surface, eaux de consommation, eaux usées domestiques et industrielles, formulations, etc)
- appliquer cette méthode à l'analyse des eaux susceptibles de contenir des Eg et leurs acétates.

3. MISES AU POINT ANALYTIQUES

3.1 ANALYSE PAR SPME/CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE A DETECTION A IONISATION DE FLAMME (SPME/CG/FID)

3.1.1 Principe

Après quelques essais infructueux en utilisant les méthodes classiques d'extraction (extraction liquide-liquide, solide-liquide, head-space statique ou dynamique, etc), la méthode par SPME (Solid Phase Micro Extraction) a été utilisée. Celle-ci représente une alternative aux méthodes conventionnelles d'extraction, car elle a l'avantage de ne pas nécessiter l'usage de solvants organiques. On opère directement sur la solution aqueuse à analyser. Le transfert de l'analyte se fait par l'intermédiaire d'une fibre revêtue d'une phase polymère adéquate. Un équilibre se fait entre la solution aqueuse et la fibre. La fibre est ensuite introduite dans l'injecteur d'un chromatographe et désorbée par variation de la température dans le système chromatographique.

On montre qu'il y a proportionnalité entre les quantités adsorbées sur la fibre et la concentration du produit dans la phase aqueuse. Chaque produit a un coefficient d'adsorption sur la fibre qui varie avec sa polarité. En utilisant les fibres les plus courantes, ces coefficients d'adsorption restent faibles et ne permettent pas une analyse fine des Eg, qui sont parmi les substances les plus polaires qui existent. La Société Supelco a récemment développé une fibre («Carboxen») à base de carbone poreux avec une surface spécifique de $1200 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ revêtue d'une couche de polydiméthylsiloxane. La porosité de cette fibre est telle qu'elle permet d'extraire des molécules polaires de petite taille. Cette fibre a été utilisée en particulier pour détecter des faibles quantités de solvants polaires dans l'eau (éthanol, acétone, isopropanol, etc).

La colonne de chromatographie utilisée (colonne Carbowax très polaire CPWAX 52 CB 0,53 mmx25m.2 μ m) permet une séparation fine des différents Eg. L'identification et la quantification de ces produits se font par comparaison avec des solutions étalons contenant les différents Eg. La détection a été faite à l'aide d'un détecteur FID, qui permet de détecter des substances à l'échelle du $\mu\text{g/l}$. Des essais de concentration par osmose inverse se sont avérés peu concluants.

3.1.2 Résultats

Une première publication est parue en 1999 pour 14 Eg (Bensoam et coll.). Des améliorations ont été apportées ultérieurement (agitation de la fibre pendant la période d'adsorption, automatisme complet du procédé) qui ont permis de diminuer la durée de l'analyse et d'abaisser les limites de détection jusqu'à des niveaux compris entre 1 et 10 $\mu\text{g/litre}$ selon les substances. La méthode ainsi améliorée a été étendue à 5 acétates d'Eg (Bensoam et coll. 2001). On peut ainsi analyser simultanément 14 Eg et 5 acétates d'Eg (Figure n° 1). Ce nombre n'est pas limitatif et pourrait être étendu à d'autres Eg moins couramment utilisés. Les isomères de DPGME sont comptabilisés comme un seul éther de glycol.

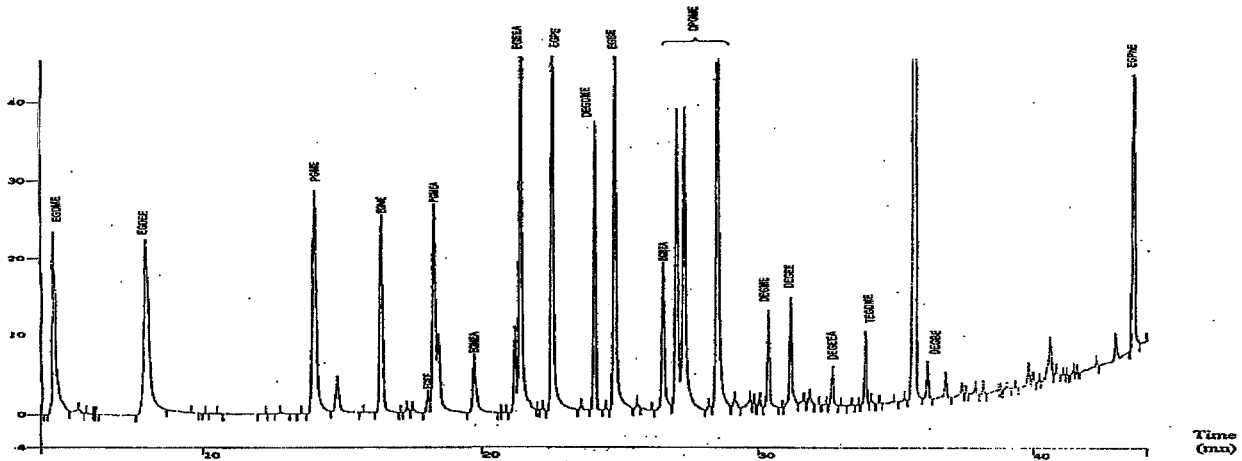


Figure 1 : Chromatogramme obtenu après extraction par SPME d'une solution standard de 400 μ g/L pour 14 Eg et 5 acétates d'Eg.

3.2 ANALYSE PAR SPME/CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE/SPECTROMETRIE DE MASSE (SPME/ CG/SM)

3.2.1 Analyse par injection directe CG/SM

L'injection directe d'eau dans les conditions décrites peut fournir une méthode simple et rapide de détection des Eg dans un milieu assez pollué pour des eaux contenant au moins 0.5 mg/l de produit . Cette méthode pourrait être utile pour la surveillance des effluents à l'émission. En dépit de la sensibilité intrinsèque élevée du couplage CG-SM utilisé, Les limites de détection obtenues sont cependant beaucoup plus élevées que celles escomptées, probablement en raison d'un comportement chromatographique défavorable ainsi que d'un facteur de réponse relativement faible en spectrométrie de masse. Cette approche n'a donc pas été retenue pour la suite de notre étude dans la mesure où les concentrations attendues dans des eaux naturelles sont beaucoup plus faibles que les limites obtenues. Des essais ont donc été menés par la technique de microextraction en phase solide (SPME) suivi d'un couplage CG-SM.

3.3 ANALYSE PAR S.P.M.E/CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE/SPECTROMETRIE DE MASSE (SPME/CG/SM)

Plusieurs paramètres ont été modifiés au cours des expériences afin d'améliorer l'extraction : optimisation du temps de contact de la fibre avec l'échantillon, optimisation de la température et du temps de désorption dans l'injecteur, essais avec et sans NaCl. Les paramètres les plus influents sont le temps de contact et la température de désorption. On constate donc une très grande disparité des limites de détection qui vont de 0.5 à 500 μ g/L suivant les composés(Figure n° 2). Il convient de remarquer que ces résultats ont été obtenus en spectre complet, en balayant de 30 uma à 180 uma. La limite de détection pourra donc encore être abaissée en travaillant en mode fragmentométrie (SIM) sur quelques masses caractéristiques. Il convient cependant de garder à l'esprit que les spectres de masse des produits testés ne sont pas hautement caractéristiques (ils sont pour l'essentiel caractérisés par la présence de la série d'ions à m/z 31, 45, 59...typique des alcools éthers) et que le mode spectre complet assure une meilleure sûreté d'identification).

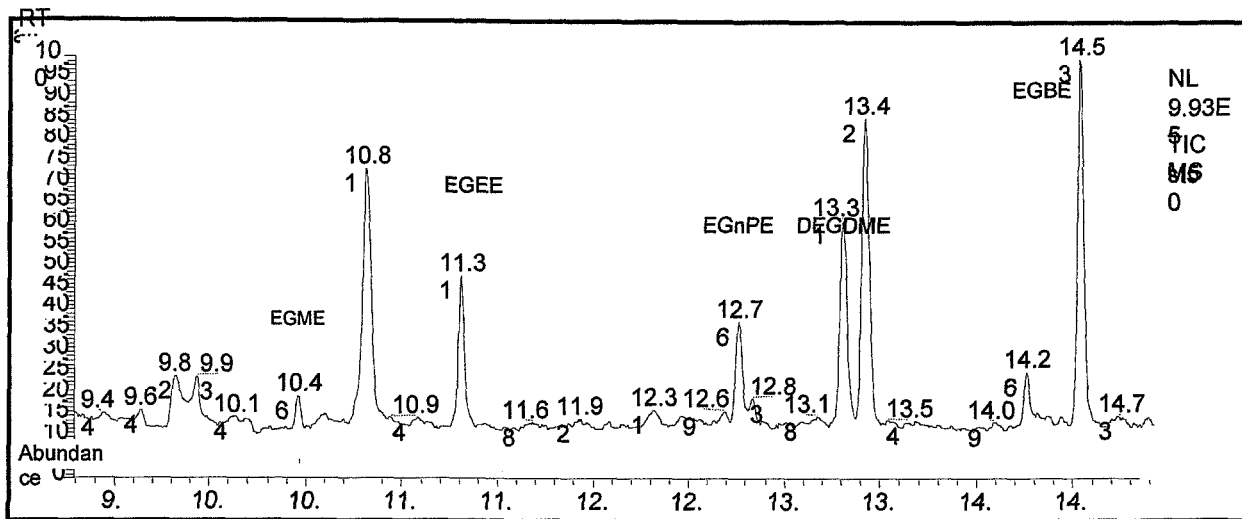


Figure 2 : Chromatogramme obtenu après extraction SPME et analyse CG/SM d'un mélange étalon à 50 μ

3.4 .CAS DES EAUX CHARGÉES EN MATIÈRES ORGANIQUES – COMPARAISON SPME/CG/FID ET SPME/CG/SM

Si dans le cas des eaux peu chargées en matières organiques (eaux de surface, eaux de nappe, eaux de ressource et de consommation), il n'y a pas de problème d'identification des différents Eg par la méthode SPME/FID, le cas des eaux chargées en matières organiques (eaux de station d'épuration, eaux industrielles, eaux de décharge) peut poser un problème d'identification de ces Eg, en raison des interférences possibles avec les nombreux produits organiques présents dans ces solutions. Une possibilité d'amélioration de l'identification des Eg consiste à utiliser la méthode des ajouts dosés. Néanmoins un doute peut toujours subsister sur l'identité des produits détectés. Dans ce cas, il est nécessaire de procéder à une confirmation de la structure des produits par spectrométrie de masse. C'est ce qui a été fait systématiquement lors de la 2^{ème} campagne d'essai.

4. ANALYSE DES EAUX

4.1 EAUX DE STATION D'EPURATION

2 campagnes de prélèvements et d'analyse ont été réalisées :

- Pendant l'année 1999, de janvier à août, les prélèvements ont été effectués à l'entrée et à la sortie d'une station, ainsi que dans la rivière attenante. Ces prélèvements étaient faits une fois par mois, de façon ponctuelle. Les analyses étaient réalisées avec la première méthode et ne portaient que sur 14 Eg (en ne différenciant pas les isomères de DPGME) ; avec un seuil de détection encore relativement élevé pouvant aller pour certains Eg jusqu'à 100 μ g/l. Le taux d'abattement était de 86 % (99% si l'on excepte les résultats de la campagne d'août particulièrement élevés). En entrée, 4 prélèvements dépassent 1 mg/l (4 pour DPGME 1,3 ; 1,3 et 4,8 mg/l et 1 pour DEGME 2,9 mg/l). 1 prélèvement sortie et 1 prélèvement fleuve dépassent ce seuil (DEGME 2,4 et 2,7 mg/l respectivement).

- A partir de novembre 1999 jusqu'à juin 2000, les prélèvements ont été faits de façon automatique sur 24 heures sur une station mixte (entrée et sortie) et dans le cours d'eau proche de cette station. Les analyses ont porté sur 14 Eg et 5 acétates avec un seuil de détection plus bas (1 µg/l ou 10 µg/l). Le taux d'abattement est en moyenne de 94 % si on excepte les mesures du mois de février où la concentration en sortie était supérieure à la concentration en entrée. Les Eg rencontrés à des concentrations > 1mg/l sont : EGME (4 fois), DEGME (2 fois), DEGEE DEGEEA (1 fois). EGME est toujours présent en entrée à une concentration supérieure à sa CRfD. Une seule valeur en sortie est > 1 mg/l (DEGME à 5,5 mg/l soit une valeur à la CRfD)
- Un effet mémoire a été observé sur 2 « blancs », principalement pour les Eg les plus lourds (jusqu'à 0,1 mg/l).

		Entrée		Sortie		Rivière	
		Nbre Eg	Conc. mg/l	Nbre Eg	Conc. mg/l	Nbre Eg	Conc. mg/l
1 ^{ère} Camp.	Moyenne	6/14	2,2	1	0,3	0,4	0,4
	Etendue	3-10	0,5-8,1	0-3	<0,1-2,4	0-1	<0,1-2,7
2 ^{nde} Camp.	Moyenne	15/19	5,4	4/19	1,0	4/19	0,2
	Etendue	10-20	1,6-14,0	1-10	0,0-5,8	0-8	0,0-0,5

Tableau II : Résultats des campagnes de prélèvements autour de 2 stations de traitement

4.2 EAUX DE NAPPE

Des eaux de nappes influencées par la Seine ont été prélevées ponctuellement, en 1999, en 2 sites : l'un, sur 2 forages, sur 8 mois, l'autre sur un forage et dans l'eau de réalimentation de la nappe, sur 3 mois. Les eaux de la Seine étaient prélevées au même moment. 14 Eg étaient recherchés. Seuls 5 Eg ont été détectés. Cette influence des stations d'épuration sur des nappes voisines est confirmée par la présence dans ces nappes de faibles quantités de solvants chlorés volatils (chloroforme, 1,1,1 trichloroéthane, trichloroéthylène, etc). Il se confirme que les Eg comme les solvants chlorés volatils sont capables de migrations importantes dans les sols.

	Nappe A			Nappe B		
	Forage 1	Forage 2	Seine	Forage	Réalim.	Seine
EGPE		0,02				
DEGME	1,9	1,1	2,4			
DEGEE			0,01			
TEGDME		0,07		0,46 ; 0,18	0,08 ; 0,07	0,11 ; 0,06
DPGME	0,04	0,07		0,13	0,13	0,13

TABLEAU III : Concentrations (en mg/l) supérieures au seuil de détection dans 2 nappes influencées par la Seine

Par ailleurs, chez un industriel, lors d'une mauvaise manipulation de produits destinés au décapage de peintures, il s'est produit une fuite importante de EGEE dans la nappe phréatique située en dessous de l'entreprise. Un mois après l'accident, une concentration importante (20 mg/l) a été mesurée à l'exutoire de la nappe phréatique. Deux mois après l'accident, la concentration dans cet exutoire était redevenue normale (0,02 mg/l).

4.3 EAUX DE DECHARGE

Une étude sur les eaux de lixiviation d'un déchet à base de rejets de peintures a montré la présence de très grandes quantités d'Eg dans ces eaux : DPGME (3 mg/l), DEGBE (50,6 mg/l), DPGBE (4130 mg/l), TPGBE (850 mg/l). Ces fortes concentrations relevées dans un essai de lixiviation de résidus de peintures montrent que dans les conditions rencontrées dans une décharge, les Eg ont une tendance très forte à passer dans le milieu aquatique local. La question reste surtout posée pour des décharges anciennes ayant recueilli des déchets de peintures contenant les Eg les plus toxiques de la série E.

5. CONCLUSIONS

La méthode d'extraction par SPME puis analyse par CG/FID s'est avérée pertinente pour détecter les principaux éthers de glycol jusqu'à des niveaux de concentration de l'ordre de 1 à 10 µg/l. Un effet mémoire semble subsister pour les Eg les plus lourds (jusqu'à 0,1 mg/l). En milieu chargé, en raison des interférences engendrées par les autres substances, il est souhaitable de confirmer par une analyse en spectrométrie de masse. Le couplage CG/SM peut être également utilisé, mais les seuils de détection sont plus hétérogènes. Ceci étant, ceux-ci sont suffisants pour mettre en évidence des concentrations de l'ordre des concentrations de référence calculées pour protéger du risque pour le développement embryo-fœtal.

La plupart des Eg sont détectés dans les eaux d'entrée de station d'épuration, la concentration totale pouvant atteindre 10 mg/l. Le taux d'abattement est élevé, sauf dans quelques cas où les concentrations relevées en sortie et dans le cours d'eau attenant ont pu dépasser le mg/l. Les Eg sont retrouvés plus rarement dans les eaux de nappe influencées par la Seine. Les concentrations mesurées sont inférieures au mg/l, sauf dans un cas. Après un déversement accidentel, des concentrations de l'ordre de 20 mg/l ont été relevées un mois après. Des concentrations élevées ont été trouvées dans un lixiviat et laisse ouverte la question de la pollution de nappes proches des décharges anciennes contenant des résidus de peinture. Un programme de recherche complémentaire apparaît nécessaire pour pouvoir répondre à cette question.

6. REFERENCES :

- Eckel W, Foster G, Ross B. 1996 Glycol ethers as ground water contaminants. *Occup. Hyg.* ; 2 : 97-104
- Bensoam J.; Cicolella A.; Dujardin R. 1999 Improved Extraction of Glycol Ethers from Water by Solid-Phase Micro Extraction by Carboxen Polydimethylsiloxane-Coated Fiber. *Chromatographia*, Vol. 50, 3-4, pp 155-159.
- Bensoam J., Blanquet J.P., Brouard B., Cicolella A., Gardedieu M. 2001 Solid-Phase Micro Extraction of Glycol Ethers and Glycol Ethers Acetates from Water by a Carboxen Fiber . à paraître dans *Journal of Chromatographic Science*.
- Cicolella A. 2000, Les Ethers de glycol. *Encycl Méd Chir* 16-047-D-10. 1-13