

Techniques analytiques et chimie de l'environnement

Philippe Garrigues est Directeur de Recherche CNRS à l'Institut des Sciences Moléculaires de l'Université de Bordeaux.

Le présent chapitre est organisé en quatre parties :

- les **progrès de l'analyse chimique** sur les trente dernières années ; ces progrès sont liés à l'amélioration des techniques et des instruments analytiques ;
- les **nouveaux paradigmes** apparus à l'occasion de l'application de la chimie analytique à l'environnement ;
- les problèmes posés par les « **contaminants émergents** » des années 2010 – essentiellement les nanomatériaux et les microplastiques ;
- les **futures directions** qui s'imposent en matière de recherche.

1 Les progrès de l'analyse chimique : une longue histoire

1.1. Une nécessité face aux nouveaux règlements

La prise de conscience des atteintes à l'environnement

qui accompagnent la vie des sociétés d'aujourd'hui et les demandes des citoyens ont conduit à faire adopter des conventions, directives et règlements pour contrôler l'utilisation des milieux naturels. Les principales sont rappelées dans l'**Encart : « Conventions, directives et règlements pour la santé et l'environnement »**. Tous ces documents comportent des annexes qui mentionnent des listes de produits chimiques concernés en priorité et pour lesquels des solutions sont à trouver.

Les objectifs de préservation de l'environnement contenus dans ces directives interpellent au premier chef la chimie. Il y a en effet de plus en plus de substances chimiques qui sont produites dans le monde. La genèse du règlement REACH vient d'ailleurs du constat par l'Union Européenne, en 2006, que sur 100 000 substances chimiques

CONVENTIONS, DIRECTIVES ET RÈGLEMENTS POUR LA SANTÉ ET L'ENVIRONNEMENT

REACH (Registration, Evaluation, Authorization of CHemicals)

REACH est une réglementation européenne entrée en vigueur le 1er juin 2007 sur l'enregistrement, l'évaluation, l'autorisation et les restrictions des substances chimiques. REACH rationalise et améliore l'ancien cadre réglementaire de l'Union Européenne (UE) sur les produits chimiques.

Ses principaux objectifs sont :

- d'assurer un niveau élevé de protection de la santé humaine et de l'environnement contre les risques que peuvent poser les produits chimiques ;
- de promouvoir des méthodes d'essai alternatives (limitation des essais animaux) ;
- d'assurer la libre circulation des substances au sein du marché intérieur et de renforcer la compétitivité et l'innovation.

REACH fait porter à l'industrie la responsabilité d'évaluer et de gérer les risques posés par les produits chimiques et de fournir des informations de sécurité adéquates à leurs utilisateurs.

Directive cadre européenne sur l'eau

La directive-cadre sur l'eau (DCE) est une directive européenne adoptée le 23 octobre 2000. Elle a pour but d'établir une politique de l'eau commune pour les États européens :

- elle régit et vise à réduire la pollution de l'eau et des écosystèmes aquatiques ;
- elle protège des effets des inondations et sécheresses ;
- elle promeut l'utilisation durable de la ressource en eau.

Convention de Stockholm

La convention de Stockholm sur les polluants organiques persistants est un accord international, signé par 151 pays, et qui vise à proscrire l'utilisation de certains produits polluants (POP*).

Convention OSPAR (pour Oslo-Paris)

La convention OSPAR, convention pour la protection du milieu marin de l'Atlantique Nord-Est, entrée en vigueur en 1998, encadre la coopération internationale pour la protection du milieu marin.

* POPs (Polluants Organiques Persistants) : les POPs sont l'ensemble des molécules organiques répondant à quatre critères : la toxicité pour la santé ou l'environnement, la persistance des substances dans l'environnement car non dégradées par les mécanismes biologiques naturels, la bioaccumulation dans les organismes les ayant ingérés, et le transport à longue distance qui a pour conséquence de les retrouver très loin du lieu d'émission.

seules 140 étaient documentées en termes d'évaluation du risque. Par suite du règlement REACH, il devrait y en avoir 30 000 à être documentées d'ici 2018.

Dans un autre regard, on peut considérer le nombre de produits chimiques enregistrés par le « CAS num-

ber » (Chemical Abstract Service Number¹) : à la date de janvier 2015, 91 millions de substances organiques

1. Numéro de CAS : numéro d'enregistrement d'un composé chimique ou biologique dans la base de données « CAS », qui répertorie toutes les substances décrites dans la littérature.

et inorganiques ont reçu un numéro de CAS ! Sur ces millions de composés, près de 35 millions sont disponibles commercialement. En fait, on travaille sur un nombre relativement faible de produits, en termes de réglementation et d'inventaire, puisqu'unique-ment 0,8 % des produits commercialement disponibles et moins de 0,5 % des produits connus sont utilisés.

1.2. Quels objectifs pour l'analyse chimique ?

Devant ces énormes tâches qui sollicitent potentiellement la chimie analytique (**Encart : « L'analyse chimique : la chaîne classique »**), celle-ci porte ses efforts sur les objectifs généraux suivants :

- développer des méthodes quantitatives robustes et fiables ;
- permettre des analyses de plus en plus rapides et aisées à mettre en œuvre *in situ* ;
- sélectionner de bonnes méthodes pour les différents types de matrices environnementales : matrices directes comme l'air, le sol, les déchets, l'eau ; matrices dérivées comme les plantes ou les animaux.

Plus précisément, la chimie analytique, pour se hisser aux performances nécessaires, progresse selon les lignes suivantes :

- s'harmoniser avec les objectifs du « développement durable » en promouvant « la chimie analytique durable ». Cela conduit à développer une instrumentation miniaturisée, qui permet de limiter les quantités d'échantillons pour

l'analyse, de solvants, et bien sûr de déchets ;

- détecter des traces et des ultra-traces. Le seuil des basses concentrations détectables ne cesse de diminuer, ce qui a des influences considérables sur la gestion de l'environnement ;
- savoir discriminer entre les différentes formes moléculaires. Ainsi, pour les éléments inorganiques, les différents états de valence² diffèrent dans leurs propriétés (exemple : entre le chrome 6 et le chrome 3, les niveaux de toxicité sont totalement différents). La spéciation³ est un facteur déterminant à connaître (exemples : le méthyl-mercure est plus actif que le mercure lui-même. Le tributylétain, utilisé dans les peintures antisalissures, était lui aussi très biocide⁴).

2. Degré de valence : la valence d'un élément chimique est le nombre de liaisons qu'il peut former avec d'autres éléments. Dans le cas d'espèces ioniques comme les ions chrome, le degré de valence correspond à la charge de l'ion (Cr^{3+} ou Cr^{6+}).

3. Spéciation : la spéciation d'un élément chimique est la distinction entre les différentes formes de liaisons de cet élément dans un environnement donné. Pour le mercure par exemple, on différencie ses différents degrés d'oxydation ainsi que les différentes formes sous lequel on peut le trouver lié à des molécules organiques. La spéciation est importante car chacune de ces espèces peut avoir des propriétés de toxicité différentes.

4. Au sujet des peintures biosalissure contenant de l'étain, voir l'ouvrage *La chimie et la mer, ensemble au service de l'homme*, coordonné par M.-T. Dinh-Audouin, chapitre de F. Quiniou et C. Compère, EDP Sciences, 2010.

L'ANALYSE CHIMIQUE : LA CHAÎNE CLASSIQUE

Une étude de chimie analytique comporte classiquement quatre phases. Les enjeux actuels demandent des progrès sur chacune de ces phases :

- 1) l'échantillonnage (la préparation de l'échantillon) ;
- 2) la purification et le fractionnement : quand on travaille sur des matrices complexes, on a des milliers, voire des millions de molécules. La purification et le fractionnement vont nous permettre de caler la classe de composés qui nous intéresse ;
- 3) l'identification et la détection finale des composés individuels *via* des techniques de plus en plus sensibles et de plus en plus ciblées sur la spectroscopie de masse dans les dernières années ;
- 4) le traitement des données.

La démarche de la chimie analytique doit aussi s'attacher à la détection des différentes molécules issues d'un produit par dégradation abiotique ou biotique⁵. En effet, très souvent, ce ne sont pas les produits originaux qui sont toxiques, mais les produits de leur biotransformation ; les produits de métabolisation sont fonctionnalisés et sont bioactifs sur les sites biologiques.

2 L'état actuel de l'analyse chimique

2.1. L'évolution de l'analyse chimique, des années 1970 à nos jours

Les progrès de l'instrumentation analytique des années 1970 et 1980 ont apporté des perfectionnements décisifs aux techniques analytiques de base que sont la chromatographie (voir l'*Encart : « L'émergence de*

5. Dégradation biotique/abiotique : la dégradation biotique est une dégradation chimique résultant de l'action de divers organismes vivants, tandis que la dégradation abiotique ne fait pas intervenir d'organismes vivants.

la chromatographie moderne. Les années 1970 ») et la spectrométrie de masse (voir l'*Encart : « L'émergence de la spectrométrie de masse moderne. Les années 1980 »*).

Dans les années 1990 sont intervenus des développements majeurs, et en premier lieu, l'apparition de la **spectrométrie de masse tandem**.

Dans cette technique, à partir de l'impact électronique sur un composé qui produit une première série de fragments, on recommence une étape de fragmentation et on obtient de nouvelles séries de fragments. La connaissance de l'ensemble de ces données augmente considérablement la capacité de distinguer des molécules aux structures voisines comme par exemple des composés isomères qui ont les mêmes masses moléculaires mais qu'il faut distinguer parce qu'ils peuvent présenter des toxicités très différentes.

Parallèlement, on a pu considérablement accroître les limites de détection et travailler quasiment au picogramme (*Encart : « À la conquête du picogramme »*).

L'ÉMERGENCE DE LA CHROMATOGRAPHIE MODERNE LES ANNÉES 1970

La chromatographie, schématiquement, est une technique d'analyse utilisant une colonne dans laquelle on a mis des petites billes qui vont former un labyrinthe, et dans laquelle on introduit un mélange de molécules. En fonction de leur taille et d'autres propriétés, certaines de ces molécules restent attachées sur ces microbilles et vont être entraînées séquentiellement (c'est l'« élution ») : la molécule A, puis la molécule B, puis la molécule C... Dans les années 1970, on avait de très grosses colonnes, qui en fait ne permettaient pas de séparer de manière très fine les composés.

Première innovation : avec l'introduction de colonnes capillaires (30 mètres de long, 50 mètres de long, avec des diamètres de 2 à 3 millimètres), on réalise un « labyrinthe » très puissant grâce auquel on peut séparer des familles de composés voisins les uns des autres. C'est en particulier ce type de technique qui a permis de caractériser de manière individuelle l'ensemble des polychlorobiphényles, constituants de nombreux mélanges industriels comme le pyralène en France, qui a été autorisé jusqu'à la fin des années 1980.

Deuxième innovation importante : l'apparition de la chromatographie en phase liquide haute pression (HPLC, « *High pressure liquid chromatography* »). Auparavant, on utilisait essentiellement la chromatographie en phase gaz : on poussait des mélanges de molécules avec du gaz pour les séparer, mais cela ne s'appliquait qu'aux molécules volatiles. L'apparition de la chromatographie en phase liquide haute pression, au début des années 1970, a été un événement qui a considérablement élargi le champ de la technique.

Voir aussi *Chimie et expertise, sécurité des biens et des personnes*, chapitre de P. Sibille, coordonnée par M.-T. Dinh-Audouin, D. Olivier et P. Rigny, EDP Sciences, 2015.

L'ÉMERGENCE DE LA SPECTROMÉTRIE DE MASSE MODERNE LES ANNÉES 1980

Pour une mesure de spectroscopie de masse, on bombarde la molécule à caractériser avec des électrons. Elle se casse en de nombreux fragments que l'on peut reconnaître et qui constituent une sorte de carte d'identité de la molécule ; on peut ainsi identifier celle-ci quelle que soit sa matrice de départ.

Les principales difficultés pratiques venaient des problèmes de résolution, sur lesquels des progrès importants ont été faits. Les « pouvoirs de résolution » sont passés de 100 à 1 000 ou 10 000 (c'est-à-dire que les masses moléculaires étaient définies avec autant de chiffres derrière la virgule de la masse atomique du composé correspondant).

Dans les années 1980, on a vu apparaître des spectromètres de masse « de paille », c'est-à-dire pratiquement accessibles à tout le monde. D'autre part, on a commencé à travailler au niveau du nanogramme d'échantillon en utilisant à la fois les techniques de chromatographie et les techniques de spectrométrie de masse.

Voir aussi *Chimie et expertise, sécurité des biens et des personnes*, chapitre de P. Sibille, coordonnée par M.-T. Dinh-Audouin, D. Olivier et P. Rigny, EDP Sciences, 2015.

Les techniques de **couplage entre chromatographie et spectrométrie de masse** ont été mises au point dans les années 1990 en ce qui concerne la chromatographie en phase liquide. Dans les années 2000, elles ont été complétées par

À LA CONQUÊTE DU PICOGRAMME UNE RÉFLEXION PLANÉTAIRE POUR SITUER LA CHIMIE ANALYTIQUE

Notre planète, c'est un volume d'air de $3 \times 10^{18} \text{ m}^3$ et un volume d'eau de mer de $1,37 \times 10^{15} \text{ m}^3$. Si on relarguait trois tonnes d'un produit dans l'environnement, soit dans l'atmosphère, soit dans la mer, on aurait une concentration respectivement d'environ un picogramme* par mètre cube d'air ou de deux picogrammes par litre d'eau.

Les techniques analytiques d'aujourd'hui sont capables de mesurer des niveaux de concentration aussi faibles. Le « picogramme par mètre cube » est ainsi devenu une norme réglementaire sur la teneur à utiliser lorsque l'on veut quantifier la présence dans l'air de dioxines, des produits toxiques surveillés.

* Le picogramme (pg) correspond à un millième de nanogramme (10^{-12} g).

les techniques de couplage entre chromatographie en phase gazeuse et spectrométrie de masse « quadrupôle ». Parallèlement, alliées au « TOF » (« *time of flight* », analyses en temps de vol), elles ont permis de nouvelles diminutions des limites de détection et on est maintenant capable de travailler sur des concentrations infimes, de l'ordre de quelque 10^{-15} gramme (femtogramme).

Actuellement, on peut disposer d'appareils qui permettent à la fois une précision de masse très importante (très haute résolution) et une grande sensibilité pour descendre à des seuils de concentration très bas.

2.2. Les dernières révolutions des techniques d'analyse

Stimulée par l'ampleur des demandes qui lui sont adressées, la chimie analytique

connaît une évolution continue de ses performances du fait des progrès des techniques instrumentales.

Ainsi, on peut signaler :

- une nouvelle méthode d'échantillonnage ;
- de nouvelles méthodes de fractionnement chromatographique ;
- de nouvelles méthodes de détection ;
- l'apparition de techniques biochimiques et microfluidiques.

2.2.1. Une nouvelle méthode d'échantillonnage : la micro-extraction en phase solide

L'échantillonnage a progressé par l'invention de méthodes réalisant la microextraction en phase solide (**Figure 1**).

Le composant de base de ces méthodes d'extraction est une baguette de verre que l'on entoure d'un polymère poreux. En fonctionnalisant le poly-

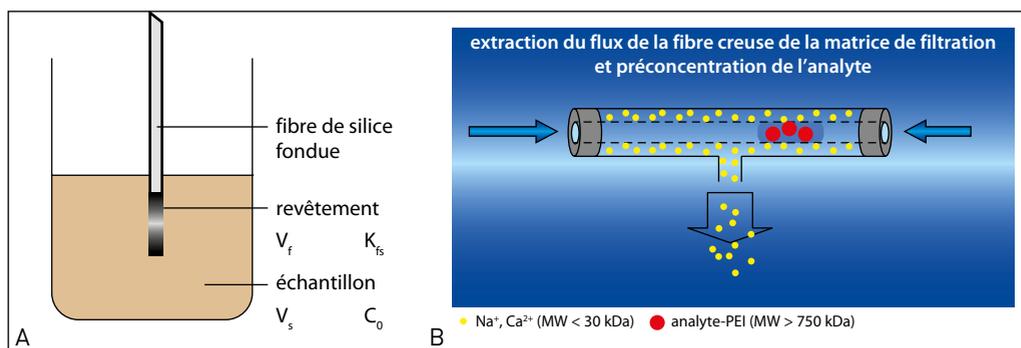


Figure 1

Schémas de matériel de microextraction en phase solide par baguette de prélèvement (A) ou par fibre creuse (B). PEI = polyéthylène imine.

Source : Sawatsuk T., Shiowatanaa J., Siripinyanond A. (2006). *J. Anal. At. Spectrom.*, **21** : 1331-1335.

mère, on le rend attractif pour le composé d'intérêt recherché que l'on veut extraire de l'air, de l'eau ou d'une solution d'extraction d'une matrice. Les composés venus se piéger sur ce polymère qui entoure la baguette de verre peuvent être récupérés grâce à un mécanisme de désorption, soit thermique, soit par lavage au solvant. Différentes variantes de cette technique existent, utilisant des membranes, des fibres creuses, etc.

2.2.2. De nouvelles méthodes de fractionnement chromatographique

La phase de « fractionnement et techniques séparatives » a pu être rendue beaucoup plus rapide grâce à l'utilisation de la chromatographie en phase liquide haute pression, en particulier mise en œuvre à haute température. Toutes ces techniques ont été considérablement miniaturisées et permettent de travailler avec de petits volumes de produit en phase liquide ; on parle maintenant de nano LC (« nano

liquid chromatography »), nanochromatographie en UPLC (« Ultra Performance Liquid Chromatography »), etc.

Le développement de ce qu'on a appelé la « chromatographie multidimensionnelle »⁶ doit aussi être mentionné. On effectue une première séparation des composés par chromatographie en phase gazeuse dans une première colonne puis on reprend dans une deuxième colonne les produits séparés pic par pic. Quand un pic passe provenant de la colonne 1, on le reprend et l'injecte dans la colonne 2. Si, dans le pic issu de la première colonne, plusieurs produits ont été coélus, il va y avoir éclatement du pic dans le passage par la deuxième colonne. Ces techniques ont permis de déconvoluer des mélanges très complexes de composés (Figure 2).

6. Voir aussi *Chimie et expertise, sécurité des biens et des personnes*, chapitre de G. Cognon/B. Frère, coordonné par M.-T. Dinh-Audouin, D. Olivier et P. Rigny, EDP Sciences, 2015.

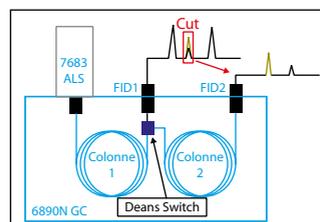


Figure 2

Schéma de principe de la chromatographie multidimensionnelle.

2.2.3. De nouvelles méthodes de détection

En ce qui concerne la détection, les efforts se sont largement focalisés sur la spectrométrie de masse, et ont donné naissance à un fécond développement de techniques apportant à la fois haute résolution et de la haute sensibilité grâce aux couplages entre spectromètres de masse et chromatographie (Figure 3). L'emploi de sources d'échantillon par ablation laser a été déterminant pour l'exploitation de matrices solides.

2.2.4. Apparition de techniques biochimiques et microfluidiques

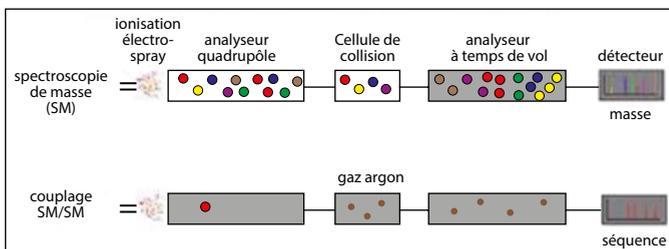
La liste des apports méthodologiques des recherches récentes en chimie analytique n'est pas close par les grandes

classes de progrès qui viennent d'être cités. Sans entrer dans les détails, on peut lister :

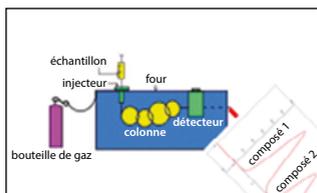
- les techniques liées aux capteurs chimiques, biochimiques, qui utilisent des techniques enzymatiques. Elles sont des apports du milieu de la biochimie et sont très utilisées pour détecter très rapidement certains contaminants dans différents milieux ;
- le développement de « polymères à empreinte moléculaire ». Il s'agit d'une technique originale qui peut se révéler très précieuse dans la recherche de contaminants connus. À partir d'une sorte de « patron moléculaire », on peut construire un polymère marqué d'empreintes moléculaires spécifiques des composés qu'on va rechercher : une affinité particulière en

Figure 3

Couplages entre spectrométrie de masse et chromatographie – spectrométrie de masse ; source par ablation laser.



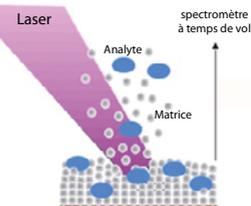
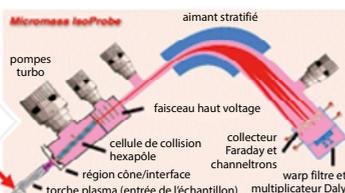
CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE



ABLATION LASER



COLLECTEUR MULTIPLE SPECTROMÉTRIE PAR TORCHE PLASMA COUPLÉE À LA SPECTROMÉTRIE DE MASSES



résulte qui permet de piéger dans le milieu les composés recherchés ;

– on peut encore citer les développements basés sur la micro et la nano-fluidique. On effectue les opérations dans de petits canaux où l'on peut réaliser des réactions chimiques, mais aussi développer des microsystèmes analytiques pour travailler sur des quantités de prise très faibles. Un groupe américain, par exemple, travaille avec ces méthodes sur la détection de pesticides dans le sang d'agriculteurs, à partir de prélèvements de moins de 100 microlitres.

Ces développements n'ont pas tous atteint le même degré de maturité pratique et méthodologique, mais tous ont au moins fait l'objet de démonstrations de laboratoire. Ils donnent l'idée de la fécondité des efforts déployés en la matière et de la façon irrésistible avec laquelle « les limites du possible » sont régulièrement dépassées.

3 Les polluants organiques

3.1. Historique des composés organiques analysés

Dans les années 1970 on s'est intéressé aux pesticides organochlorés, mis au premier plan médiatique par le fameux livre de Rachel Carlson sur le DDT⁷.

7. Voir le **Chapitre de I. Rico-Lattes** dans cet ouvrage *Chimie et expertise, santé et environnement*, EDP Sciences, 2016.

Le DDT (Dichlorodiphényltrichloro-éthane) est un produit chimique organochloré utilisé notamment en tant qu'insecticide puissant.

Dans un deuxième temps, on s'est intéressé aux PCB (Polychlorobiphényles), aux HAP (Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques) et aux POPs (Polluants Organiques Persistants) de manière générale. Dans ces années-là, il s'agissait d'études par familles de composés. Les HAP sont des composés aromatiques qui n'ont pas tous les mêmes propriétés physico-chimiques ni tous les mêmes réactivités, mais globalement à peu près la même structure moléculaire : ils sont dits congénères.

Dans les années 1980, d'autres composés ont défrayé la chronique : la dioxine et les furanes. Là aussi, on avait affaire à des composés qui étaient bien ciblés. Les pesticides organo-azotés, des « pesticides de deuxième génération », sont apparus sur le marché ; ils sont beaucoup plus spécifiques, plus systémiques, et ont une durée de vie beaucoup moins importante dans le milieu que les pesticides organo-chlorés. Mais dans tous ces cas là, on restait encore au criblage par famille chimique ou par famille d'usage. On parlait des carbamates, on parlait des organophosphorés, etc.

Dans les années 1990, on a commencé à s'intéresser aux détergents : les alkylphénols, les agents plastifiants, les phtalates – beaucoup de composés d'abord repérés dans les stations d'épuration puis retrouvés dans les cours d'eau. On a toujours affaire à un criblage à la fois par famille chimique et par famille d'usage.

Dans les années 2000, la situation devient beaucoup plus confuse, du point de vue du chimiste analytique : on voit apparaître toute cette classe de composés qu'on appelle produits pharmaceutiques et de soins corporels (PPCP). On parle de polluants organiques persistants (POPs), de perturbateurs endocriniens, de composés CMR (cancérogène, mutagène, reprotoxique). Les dénominations traduisent des mélanges de genres entre noms par propriétés de composés (polluants organiques persistants), par usage (produits pharmaceutiques), par toxicité, etc. Le spectre des produits chimiques à surveiller dans l'environnement devient plus confus et plus complexe à saisir.

3.2. Les années 2000, une prise de conscience

Un regard d'historien sur cette période récente peut rendre critique : pendant très longtemps, pendant plusieurs

décennies jusqu'aux années 2000, on n'a regardé que ce que l'on cherchait. C'était ce qui était effectivement réglementaire : les HAP, les PCB.

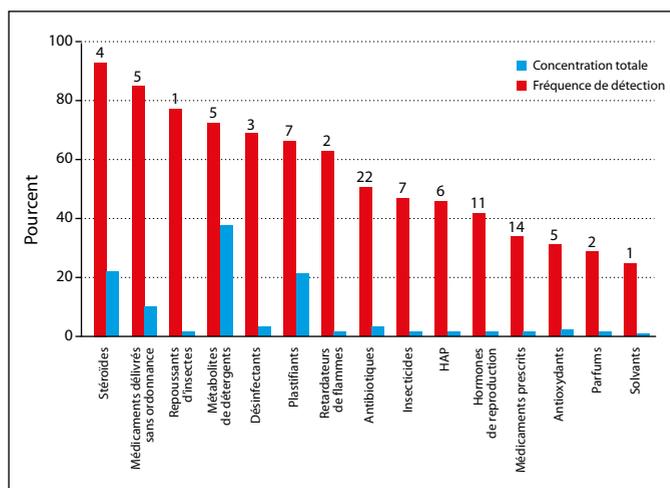
Le choc a été déclenché par un article du milieu des années 2000 à partir des observations faites par l'US Geological Survey sur 139 rivières : on y voyait décrits des contaminants qui n'étaient pas forcément réglementés (**Figure 4**).

La grande surprise a été de réaliser que les composés qu'on avait l'habitude de cibler de manière réglementaire, comme les pesticides ou les HAP par exemple, étaient loin d'être majoritaires. Les stéroïdes, les produits pharmaceutiques délivrés sans ordonnance, les détergents, les désinfectants, les agents plastifiants... ceux-là étaient majoritaires (**Encart : « Des polluants d'abord insoupçonnés »**). On a alors découvert toute une classe de composés d'importance majeure pour l'environnement mais qui jusqu'à présent n'avaient pas été ciblés et qui provenait

Figure 4

Résultats d'analyses faites dans les rivières américaines. La diversité des polluants n'avait pas été anticipée.

Source : adapté de Kolpin et coll. (2002). *Environ. Sci. Technol.*, **36** : 1202-1211.



des usages quotidiens des citoyens.

Cette **prise de conscience a fait l'effet d'un choc** et a entraîné au niveau de la plupart des États européens, en particulier en France, des programmes de surveillance particulièrement importants. L'un d'entre eux a été clos en 2014 par l'INERIS⁸, l'ONEMA⁹ et d'autres partenaires, sur l'analyse de l'ensemble de plusieurs familles de contaminants organiques sur plusieurs rivières de France.

En définitive, tout produit chimique, quel qu'il soit, peut se retrouver relargué dans l'environnement au cours de son cycle de vie. C'est en particulier les cas des produits de soins corporels (les cosmétiques, les shampoings, les savons, les lotions les déodorants), ou des produits pharmaceutiques pour les hommes ou les animaux. La

8. INERIS (Institut National de l'Environnement Industriel et des Risques) : l'INERIS a pour mission d'évaluer et de prévenir les risques accidentels ou chroniques pour l'homme et l'environnement, liés aux installations industrielles, aux substances chimiques et aux exploitations souterraines. Site : www.ineris.fr. Voir le **Chapitre de É. Thybaud** dans *Chimie et expertise, santé et environnement*, EDP Sciences, 2016.

9. ONEMA (Office national de l'eau et des milieux aquatiques) : établissement public français de référence, sous tutelle du ministère de l'Écologie, du Développement durable et de l'Énergie, créée en 2006 pour accompagner la mise en œuvre de la politique publique de l'eau en France avec la Directive cadre sur l'eau (DCE). Voir aussi le Chapitre de **P. Flammarion** dans *Chimie et expertise, santé et environnement*, EDP Sciences, 2016.

DES POLLUANTS D'ABORD INSOUÇONNÉS

PPCP : « Pharmaceuticals and Personal Care Products » (PPSC)

- Sont dispersés de manière chronique dans l'environnement par les eaux usées
- Médicaments : antidépresseurs, analgésiques, anti-inflammatoires
- Antibiotiques : sulfonamides, pénicillines, tétracyclines, ampicilline, érythromycine
- Hormones : stéroïdes les premiers à avoir été identifiés dans des effluents. Xéno-œstrogènes.

fin du cycle de vie de ces produits est laissée à l'appréciation naturelle des individus : soit ils sont mis à la poubelle, soit excrétés dans la cuvette des toilettes, etc. Dans tous les cas, ils finissent dispersés dans l'environnement.

3.3. Les composés issus des cosmétiques et des produits pharmaceutiques

Le **Tableau 1** donne, à titre d'indication, le tonnage annuel de produits de soins corpo-

Tableau 1

Quantités de produits de soins corporels consommés en Allemagne (en tonnes).

Produits de bain	162 300 t
Shampoings	103 900 t
Produits de soin de la peau	75 500 t
Colorants/soins capillaires	71 000 t
Dentifrices/soins de bouche	69 300 t
Savons	62 600 t
Crèmes solaires	7 900 t
Parfums, après-rasages	6 600 t
Total	559 100 t

rels utilisés en Allemagne : on arrive à 600 000 tonnes de produits. Certes, tous ces produits ne sont pas directement toxiques, mais même à pourcentages relativement faibles, ils vont contenir des antibactériens, des antiseptiques, des nanoparticules, etc., qui au final vont représenter des tonnages importants qui vont se retrouver dans l'environnement. On touche là une responsabilité sociale du citoyen. Quant aux produits pharmaceutiques, on sait qu'il en existe une très grande variété : les antidépresseurs, les anti-analgésiques, les anti-inflammatoires, les antibiotiques – avec les gros problèmes liés à la résistance de certaines bactéries susceptibles de détruire l'efficacité des antibiotiques –, et bien sûr les hormones et les stéroïdes qui ont été les premiers à être identifiés dans certains effluents de stations d'épuration.

Pour comprendre l'effet de tout cet ensemble de molécules introduites dans l'environnement par l'activité humaine, et en particulier par l'activité domestique, il faut répondre à de nombreuses questions : quelle est l'évolution de la consommation de ces produits ? Quelles en sont les dégradations abiotiques ? Les dégradations dans les stations d'épuration ? Comment se

transforment-ils en métabolites ? Quelle est leur toxicité ? etc.

3.4. Les perturbateurs endocriniens, leur rémanence et leurs effets potentiels sur l'environnement

Certaines molécules trouvées dans l'environnement sont des perturbateurs endocriniens (*Encart : « Les perturbateurs endocriniens »*). Leur présence a été déduite de déséquilibres observés sur les répartitions mâle/femelle dans les populations de poissons de certaines rivières.

Plusieurs molécules rejetées dans l'environnement ont effectivement des effets de perturbateurs endocriniens ; les alkylphénols, les phtalates, certains stéroïdes, en particulier ceux qui sont présents dans les pilules contraceptives, et aussi certains pesticides organochlorés ou organoazotés.

À titre d'illustration, on peut se reporter à une étude des poissons (goujons et gardons) vivant dans la Seine. La *Figure 5* montre les images prises sur leurs organes sexuels ; les formes rondes sont des ovocytes, donc des organes femelles. On observe que certains poissons sont « intersexués » : ils ont à la fois les organes mâles et les organes femelles.

Cette étude a été réalisée sur une grande échelle, et le *Tableau 2* en présente certains résultats : le nombre de poissons pêchés, le pourcentage de mâles et le pourcentage de poissons intersexués. La

LES PERTURBATEURS ENDOCRINIENS

Un perturbateur endocrinien est un agent qui perturbe le fonctionnement du système endocrinien, ou plus précisément une substance ou un mélange exogène altérant les fonctions du système endocrinien.

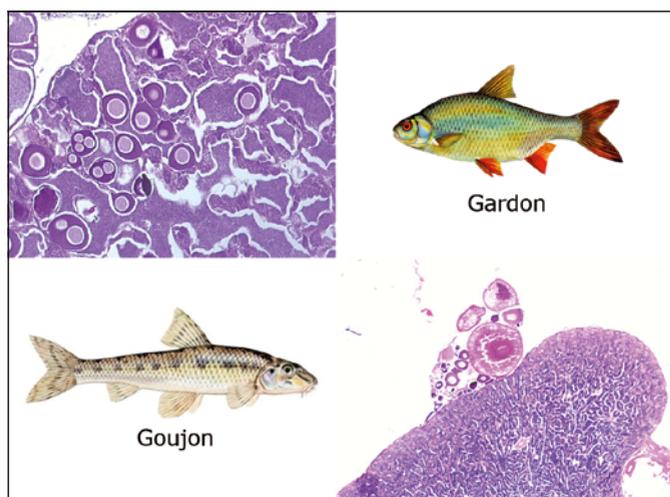


Figure 5

Phénomènes d'intersexualité des poissons en Seine. Photographie de gardons et de goujons étudiés dans le cadre des effets de perturbateurs endocriniens, et coupes de leurs ovocytes.

Source : Minier C. et coll. (2000). An investigation of the incidence of intersex fish in Seine Maritime and Sussex regions, *analysis*, **28** : 801-808.

Tableau 2

Résumé de résultats des recherches de perturbations endocrines chez les poissons de rivières de Haute-Normandie et de l'East Sussex. Comparaison des pourcentages de poissons mâles et intersexués.

Sites		Nombre de poissons	Mâles	Pourcentage de mâles (%)	Poissons intersexués	Poissons intersexués/poissons mâles (%)
Gamaches	la Bresle – 80	79	46	58,2	2	4,3
Eu	la Bresle – 76	104	56	53,8	8	14,3
Neufchâtel	la Béthune – 76	37	27	73,0	7	25,9
Dampierre	l'Epte – 76	37	19	51,4	0	0
Gournay	l'Epte – 76	49	33	67,3	14	42,4
Elbeuf	la Seine – 76	21	8	38,1	0	0
Poses	la Seine – 27	44	11	25,0	1	9,1
Balcombe	l'Ouse – GB	57	25	43,9	0	0
Scaynes Hill	l'Ouse – GB	35	16	45,7	0	0
Total		463	241	52,1	32	13,3

perturbation des populations par rapport à l'équilibre naturel est importante. À vrai dire, identifier de façon irréfutable la cause de ces perturbations (en particulier l'importance de la population des « intersexués ») est très difficile. Même si l'on a pu constater

des taux de concentration de polluants de trois fois la concentration prédictive sans effet (PNEC, « *Predicted No Effect Concentration* »¹⁰) pour certaines molécules comme les alkylphénols, ces phénomènes sont multifactoriels et se prêtent mal aux prévisions.

Autre illustration de cette pollution des rivières : le **Tableau 3** compare les taux d'œstrogènes, et en particulier de l'œstrone, de l'œstradiol et de l'éthinylestradiol, qui entrent dans la composition des pilules contraceptives, relevés dans plusieurs rivières.

La pollution par les substances médicamenteuses est un problème difficile car les stations d'épuration en service ont souvent une efficacité faible sur eux¹¹. Le **Tableau 4** illustre cette situation : par exemple, on note que la carbamazépine n'est dégradée qu'à 10 %. Beaucoup de ces composés vont se retrouver dans l'environnement aquatique sans dégradation.

Tableau 3

Exemples de concentrations en œstrogènes naturels et synthétiques dans les eaux de rivières Concentrations minimales, maximales et concentration médiane entre parenthèses (- : non analysé).

Pays	Concentration en œstrogène (ng/L)			
	Estrone	17β-Estradiol	Estriol	Éthinylestradiol
Italie	1,5	0,11	0,33	0,04
Allemagne	0,1-4,1 (0,4)	0,15-3,6 (0,3)	-	0,1-5,1 (0,4)
Pays-Bas	< 0,1-3,4 (0,3)	< 0,3-5,5 (< 0,3)	-	< 0,1-4,3 (< 0,1)

Source : Levi Y., Cargouët M. (2004). Nouveaux micropolluants des eaux et nouveaux risques sanitaires, *L'Act. Chim.*, **277-278** : 49-56.

Tableau 4

Taux de dégradation de diverses substances pharmaceutiques lors du traitement des eaux usées.

Substances	Taux de dégradation
Benzofibrate	99 %
Carbamazépine	10 %
Diazépam	10 %
Diclofénac	14 %
Galaxonide	80 %
Ibuprofène	99 %
Roxithromycine	45 %
Tonalide	85 %

Source : Kreuzinger N. (2003), Institute for Water Quality, Vienna, Austria.

4 Les nanomatériaux et les microplastiques : deux contaminants émergents

L'actualité apporte plusieurs soucis nouveaux au-delà de ceux qui accompagnent les

10. PNEC : la PNEC d'une substance définit sa toxicité pour l'environnement. Elle correspond à l'estimation de la plus grande concentration pour laquelle la substance n'a pas d'effet sur l'environnement.

11. Voir aussi le **Chapitre de C. Lusson** dans *Chimie et expertise, santé et environnement*, EDP Sciences, 2016.

substances médicamenteuses : il en est ainsi les nanomatériaux et des microplastiques.

4.1. Les nanomatériaux : des origines et des compositions variées

Les nanomatériaux (*Encart : « Définition des nanomatériaux »*) sont extrêmement variés et cela complique les débats auxquels ils donnent lieu (voir à ce sujet le *Chapitre de D. Bernard* dans *Chimie et expertise, santé et environnement*).

Comme indiqué plus haut, pour comprendre la toxicité d'une substance, il faut la caractériser d'une manière complète. Cela apparaît comme particulièrement compliqué quand il s'agit de nanomatériaux tant les paramètres requis sont nombreux et divers comprenant par exemple la concentration, la forme, le taux d'aggrégation ou d'agglomération, la charge de surface, la surface spécifique, la fonctionnalité de surface, la porosité et la composition de la structure (*Figure 6*).

4.2. Une analyse nouvelle et complexe des nanomatériaux

De nombreuses méthodes et instruments analytiques (*Tableau 5*), provenant largement des laboratoires de science des matériaux, sont à la disposition des laboratoires de chimie analytique pour être appliquées aux nanomatériaux. Cependant, pour un chimiste analytique, ces études représentent une nouvelle donne qui les éloigne

DÉFINITION DES NANOMATÉRIAUX

Le nanomatériau est ainsi défini comme :

« un matériau naturel, formé accidentellement ou manufacturé, contenant des particules libres, sous forme d'agrégat ou sous forme d'agglomérat, dont au moins 50 % des particules, dans la répartition numérique par taille, présentent une ou plusieurs dimensions externes se situant entre 1 nm et 100 nm »

European Commission, Octobre 2011, révision attendue début 2015

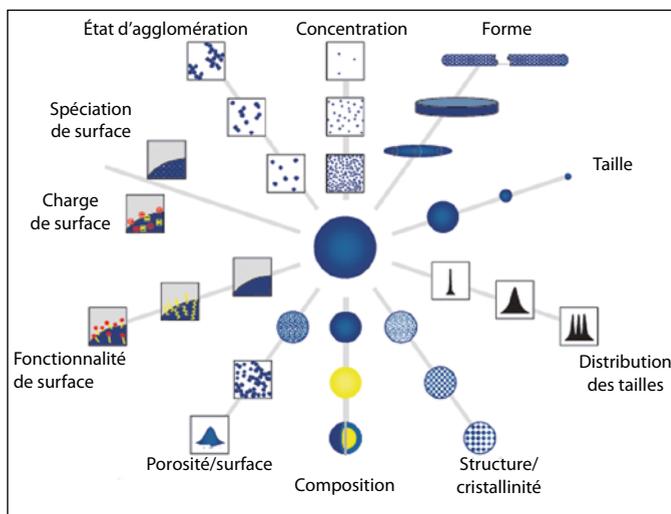


Figure 6

De nombreux paramètres pour caractériser les nanomatériaux.

Source : Hassellöv, Kaegi, 2009.

de leurs méthodes de choix, que sont la spectroscopie de masse et les techniques séparatives.

Toutes les caractéristiques des nanomatériaux vont jouer sur leur possibilité de dissolution, de déposition, d'aggrégation une fois qu'ils ont été relargués dans l'environnement. Elles doivent être mises en face de la chimie du milieu en termes de pH, de force ionique, de salinité et d'oxygène dissout (*Figure 7*).

Tableau 5

Méthodes à mettre en œuvre pour caractériser les nanomatériaux.

Propriétés physico-chimiques	Méthodes de caractérisation
Taille (distribution)	microscopie électronique, microscopie à force atomique, diffusion dynamique de lumière, analyse du suivi individuel de particules
Forme	microscopie électronique, microscopie à force atomique, spectroscopie UV-visible (pour des nanoparticules plasmoniques)
État d'agglomération ou d'agrégation	microscopie électronique, diffusion dynamique de lumière, spectroscopie UV-visible (pour des nanoparticules plasmoniques)
Structure cristalline	diffraction rayons X, diffraction d'électrons
Surface/charge	spectroscopie d'électrons Auger, spectroscopie des pertes d'énergie, spectrométrie de photoélectrons induits par rayons X, RMN du solide, ζ -potential, isothermes d'adsorption-désorption de l'azote
Stabilité dans le temps/dissolution	diffusion dynamique de lumière, spectroscopie UV-visible, ICP-spectroscopie d'électrons Auger, spectrométrie par torche à plasma couplée à la spectrométrie de masse, dosages colorimétriques
Dosage métrique	Variable
Ingestion	spectroscopie par torche à plasma couplée à la spectrométrie d'électrons Auger, spectrométrie par torche à plasma couplée à la spectrométrie de masse, microscopie électronique à transmission, fluorescence, cytométrie en flux, analyse par activation neutronique

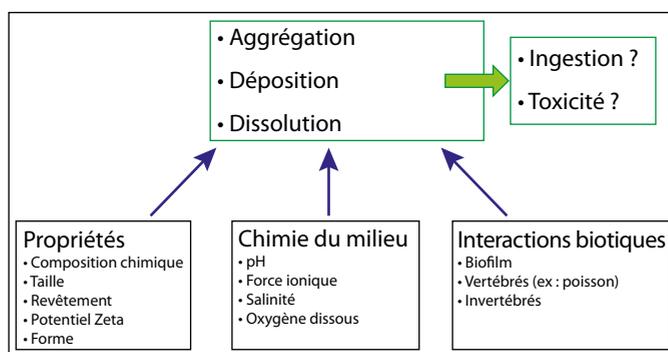


Figure 7

Les processus gouvernant le devenir des nanoparticules dans l'environnement aquatique. Le devenir des nanomatériaux dans l'environnement dépend de nombreux paramètres du milieu.

La **Figure 8** détaille cette situation pour une particule de nanomatériau d'argent qui va se composer de ce qu'on appelle un cœur, avec tout autour une écorce qui peut

être soit organique soit inorganique.

Quand cet ensemble se retrouve dans l'environnement, il peut donner naissance à une myriade de réactions : diffé-

DÉFINITION DES MICROPLASTIQUES (Figure 10)

« Les Microplastiques sont des particules de plastiques inférieures à 1 mm voire à 5 mm pour certains auteurs. Le filet à plancton de maille de 0,333 µm est utilisé pour la collecte »

(C.J. Moore, 2008)



Figure 10

Les microplastiques.

retrouver sont en fait des microplastiques textiles à base de rayonne, de polyamide ou de polyester (Figure 11).

Les questions qui se posent pour comprendre la toxicité des microplastiques sont nombreuses :

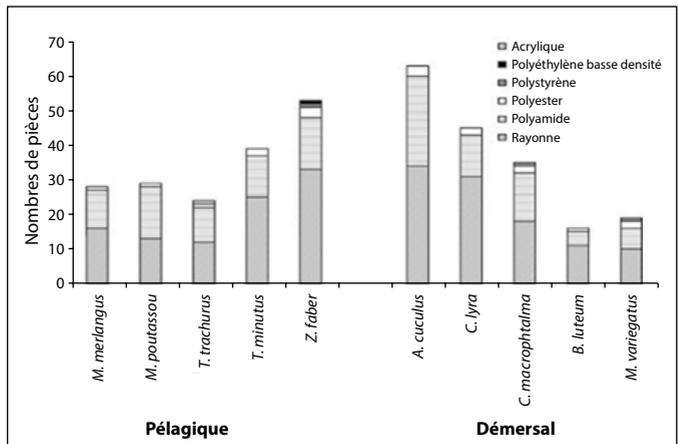
- sont-ils toxiques par eux-mêmes ou par leur composition ? Puisqu'ils ont été fabriqués par polymérisation, ils contiennent peut-être des restes de catalyseurs ?
- sont-ils toxiques *via* les polluants hydrophobes qui

Figure 11

Les différents microplastiques retrouvés dans certains poissons, par espèces et catégories de plastiques.

Source : Lusher A.L., McHugh M., Thompson R.C. (2013).

Occurrence of microplastics in the gastrointestinal tract of pelagic and demersal fish from the English Channel, *Marine Pollution Bulletin*, **67**: 94-99.



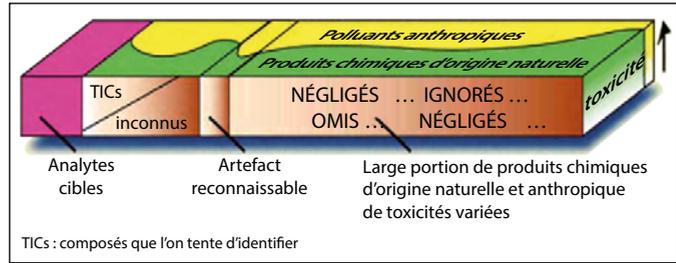
peuvent s'accrocher sur eux et s'introduire dans les organismes ?

– sont-ils véhicules de bactéries ?

Plusieurs laboratoires se sont saisis de ces questions. La **Figure 12** montre bien que les microplastiques analysés dans différentes espèces de poissons marins sont en effet des résidus textiles.

5 De la « chimio-diversité »...

Il y a des milliers et des milliers de produits chimiques dans l'environnement, si bien qu'on peut parler de chimio-diversité, comme on parle de biodiversité. On connaît à peine quelques pourcents des espèces chimiques présentes dans l'environnement. La **Figure 12** illustre le fait que beaucoup de composés sont négligés, ignorés ou omis, qui ne sont considérés ni au titre de polluants anthropiques (dus aux activités humaines), ni à celui de produits naturels. D'un autre côté, il existe des produits qu'on détecte effectivement



mais qu'on est incapable d'identifier.

Un concept s'impose de plus en plus en matière de chimie et environnement, c'est celui de **cycle de vie**. Il fait partie de notre quotidien (**Figure 13**). Tous les citoyens, et bien sûr les chimistes, qui travaillent dans les laboratoires, doivent en prendre conscience. Il faut que dès la conception d'un produit on puisse à la fois adopter une attitude raisonnée (« **éco-conception** ») en termes de disponibilité des matériaux, de ressources d'énergie, de recyclabilité des produits tels qu'ils sont faits. Toutes les études de chimie pour et sur l'environnement renforcent cette recommandation – on pourrait dire cette « ardente obligation » – avec force.

Figure 12

Les composés chimiques retrouvés dans l'environnement : un faible pourcentage connu, et beaucoup de composés non identifiables.

Source : Christian Daughton de l'EPA (États-Unis), 2009.

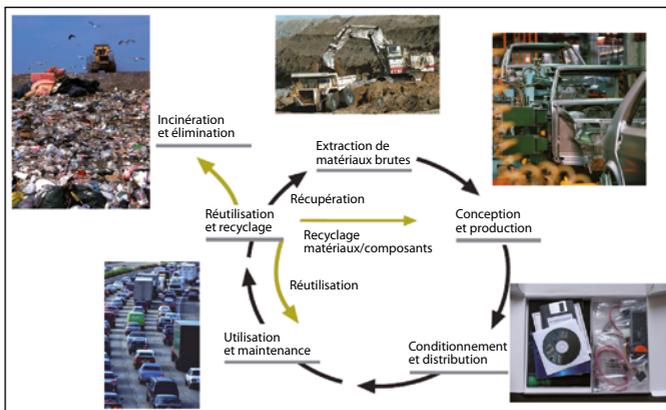


Figure 13

Le cycle de vie d'un produit, de la conception à la fin de vie, une préoccupation de plus en plus importante.

Source : Sonnemann, 2011.

L'« âge de la raison » pour la chimie ?

Les conclusions appellent à l'avènement de l'âge de raison pour la chimie et l'environnement :

- développons une attitude proactive : enregistrer et évaluer les risques, concevoir les usages et les procédés, mesurer les expositions. C'est bien sûr ce que veut mettre en place le programme REACH, c'est aussi ce qu'on peut faire à travers l'analyse du cycle de vie des produits ;
- développons la chimie de l'environnement qui nous permet d'étudier le devenir des contaminants chimiques, donc de faire un état des lieux.
- prenons en compte l'analyse du cycle de vie ;
- appliquons les 12 principes de la chimie verte (voir le **Chapitre d'I. Rico-Lattes** dans *Chimie et expertise, santé et environnement*).