



HAL
open science

Analyse d'herbicides dans les boues de stations d'épuration valorisées en agriculture : validation et suivi analytique

Philippe Bados, Aline Ghanem, Francois Perreau, Rachid Benabdallah,
Christian Mougin

► To cite this version:

Philippe Bados, Aline Ghanem, Francois Perreau, Rachid Benabdallah, Christian Mougin. Analyse d'herbicides dans les boues de stations d'épuration valorisées en agriculture : validation et suivi analytique. 23èmes Journées Françaises de Spectrométrie de Masse, Sep 2006, Nantes, France. 2006. hal-01608823

HAL Id: hal-01608823

<https://hal.science/hal-01608823>

Submitted on 4 Jun 2020

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



Distributed under a Creative Commons Attribution - ShareAlike 4.0 International License

INTRODUCTION

Le traitement des eaux usées en station d'épuration produit une eau épurée rejetée dans le milieu naturel et un concentrat désigné sous le terme de boue résiduaire. Un des processus de valorisation des boues est l'épandage agricole, or il n'existe aucune législation fixant un seuil maximal de concentration des pesticides et de leurs produits de dégradation dans les boues d'épandage. C'est dans un contexte de devenir et d'évaluation de l'impact écotoxicologique des pesticides que nous avons mis au point deux méthodes d'analyse d'herbicides. L'une, multi-résidus, permet le dosage de l'atrazine (ATZ), du diuron (DIU) et de leurs produits de dégradation majeurs, l'autre spécifique est dédiée au glyphosate (GLY) et à l'acide aminométhylphosphonate (AMPA) (Fig. 1).

MÉTHODE MULTI-RÉSIDUS

La méthode proposée implique la séquence suivante : extraction en milieu organique, purification sur Florisil, concentration sous pression réduite et analyse par couplage LC-ESI-MS-MS. L'analyse chromatographique sur colonne courte HS C18 Supelco (50 x 2.1 mm i.d. ; 5 µm) est réalisée avec un gradient linéaire (20% à 100% d'acétonitrile en 6 min.). La rapidité de l'analyse est rendue possible par la spécificité de la méthode de détection (LC-ESI-MS-MS en mode MRM). L'étalonnage interne (molécules marquées aux isotopes stables) intégré dès le début de la procédure permet de s'affranchir des effets de matrice. Les limites de quantification obtenues pour l'ensemble de ces pesticides étant très basses (1-2 ppb Poids Sec), permettent sans difficulté de doser le diuron effectivement présent dans toutes les boues analysées (Fig. 2).

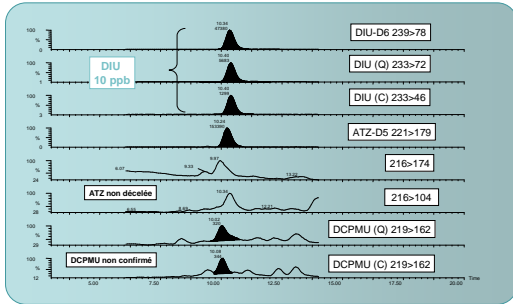


Figure 2 : Exemple d'analyse d'une boue contaminée - Station de Plaisir (78) - Septembre 2004 (Q) : transition de quantification ; (C) : transition de confirmation.

PERFORMANCES DE LA MÉTHODE

	ATZ	DIA	DEA	DIU	DCPMU
LD (ppb P.S.)	1	0,3	1,5	0,7	1
LQ (ppb P.S.)	1,3	0,4	2	1,2	1,7
Limites de détection (LD) et de quantification (LQ) de la méthode globale par la méthode des blancs de matrice - Boue de Plaisir (août 2004) - P.S. = Poids Sec.					
Dopage en ppb P.S.	ATZ	DIA	DEA	DIU	DCPMU
20	73 - 85	79 - 89	84 - 85	88 - 94	92 - 100
200	81 - 89	72 - 77	75 - 77	82 - 84	76 - 77
Rendements de récupération de la méthode % (n=2) - Boue de Plaisir (août 2004).					

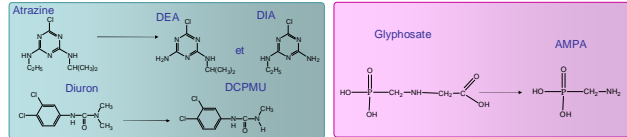


Figure 1 : Structures des molécules recherchées.

MÉTHODE SPÉCIFIQUE

Le développement analytique réalisé nous permet de proposer une méthode pour la détermination du glyphosate et de l'AMPA dans les boues. La méthode repose sur une extraction alcaline, une purification combinée à la dérivation avec le FMOC-Cl sur résine échangeuse d'anions, une concentration SPE sur phase polymère et une analyse par LC-ESI-MS-MS. Malgré la complexité de la matrice, la sensibilité de la méthode (LQ < 50 ppm P.S.) est suffisante pour quantifier le glyphosate et son métabolite. En conformité avec la directive européenne CEE-2002-657, la confirmation de la présence des produits est établie par comparaison des rapports d'aires des pics issus des différentes transitions dans un standard et dans l'échantillon (Fig. 3).

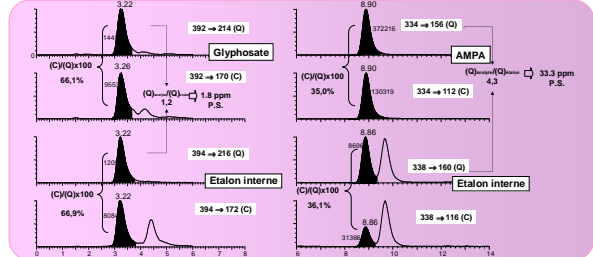


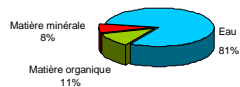
Figure 3 : Chromatogrammes MRM d'une analyse de boue (Station de Plaisir, janvier 2005) avec étalons (0,5 µg d'AMPA marqué et 0,1 µg de glyphosate marqué) - (Q) : transition de quantification ; (C) : transition de confirmation.

PERFORMANCES DE LA MÉTHODE

	GLY	AMPA
LD (ppm P.S.)	20	30
LQ (ppm P.S.)	35	50
Limites de détection et de quantification - ppm = partie par million - P.S. = Poids sec.		
Dopage en ppm P.S.	GLY	AMPA
10	70 (6)	63 (3)
100	71 (2)	57 (6)
Rendements de récupération de la méthode (%) - RSD (%) (n=3) - Boue de Plaisir (juin 2005).		
Quantité récupérée (ppm P.S.)		
GLY	1,5 (8)	
AMPA	16,6 (2)	
Répétabilité : n=3 ; RSD (%) - Boue de Plaisir (juin 2005).		

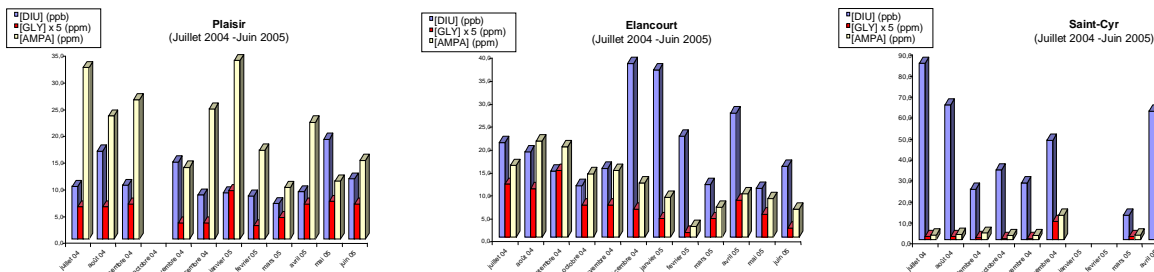
SUIVI ANALYTIQUE DANS 3 STATIONS D'ÉPURATION DES YVELINES

Cette campagne avait pour objectif de déterminer les teneurs en glyphosate, atrazine, diuron et métabolites dans des boues prélevées tout au long de l'année. Le suivi analytique a été réalisé sur 4 stations d'épuration des Yvelines (78) durant une période d'un an entre juillet 2004 et juin 2005. Les boues ont été prélevées avant le process final, c'est-à-dire sous forme pâteuse après centrifugation. Nous donnons à titre indicatif la composition moyenne de ce type de boue.



Lors de ce suivi annuel, seuls le diuron, le glyphosate et l'AMPA ont été détectés grâce à nos deux méthodes. L'atrazine et ses métabolites déalkylés, ainsi que le DCPMU n'ont pas été décelés. Nous présentons conjointement les résultats des teneurs en glyphosate, AMPA, diuron pour trois des quatre stations suivies.

RÉSULTATS



Toutes les boues analysées contiennent des teneurs non négligeables en glyphosate (quelques ppm ou mg/kg de poids sec) mais surtout en AMPA (concentrations supérieures à la dizaine de ppm). On ne peut affirmer que ce dernier provienne exclusivement de la dégradation du glyphosate car c'est également un métabolite de détergents et de plastifiants phosphorés. Pour la station de Saint-Cyr, on remarque des concentrations moyennes en glyphosate et AMPA bien inférieures à celle des autres stations. Les teneurs en diuron y sont par contre supérieures. Cette observation tient sans doute aux différences de conception des stations. Saint-Cyr n'a pas un réseau entièrement séparatif d'où une possibilité de dilution des eaux résiduaires par les eaux pluviales avant leur traitement. Les quantités élevées trouvées pour le diuron proviennent des eaux pluviales particulièrement riches en ce désherbant urbain.

CHARGES SPÉCIFIQUES : STATION DE PLAISIR

D'après les données fournies par la station de Plaisir, nous pouvons établir un tableau des charges spécifiques par habitant et par an pour les trois composés décelés.

	Concentration annuelle moyenne (ppm P.S.)	Flux (kg/an)	Tonnes de boue produites	volume d'eau traité (m ³)	quantité de produit / vol. eau traitée (µg/L)	habitants	charge (mg/hab/an)
Diuron	0,01	1.10 ⁻²			3.5.10 ⁻³		0,3
Glyphosate	1,1	1	800	2,6.10 ⁶	0,34	34000	25
Glyphosate + AMPA	21,4	17			7		500

CONCLUSION

Les deux méthodes analytiques développées au laboratoire [1] se sont révélées tout à fait appropriées pour le dosage à l'état de trace de pesticides-clés dans les boues de stations d'épuration. Les suivis présentés ici constituent une première pour la connaissance de la contamination des boues en agents agrochimiques. Les teneurs observées restent toutefois faibles au regard de celles usuellement constatées en éléments métalliques et autres polluants organiques (PCB, HAP, nonylphénol...).

► **RÉFÉRENCE** : [1] - Aline Ghanem. « Les pesticides dans les boues valorisées en agriculture : développements analytiques et évaluation des impacts écotoxicologiques »
Thèse de doctorat de I.I.N.A. Paris-Grignon (2006)

► **REMERCIEMENTS** : Les auteurs remercient l'ADEME pour son financement et les STEP d'Elancourt, Gazeran, Plaisir-Les-Clayes et Saint-Cyr-L'Ecole pour leur participation à ce projet.