

Eaux de réseau : attention aux risques de TBP !

En cette période de pandémie, la lutte contre la COVID-19 a aussi des conséquences inattendues dans les exploitations viticoles. Depuis la mise en évidence de la présence du virus dans les eaux usées et même si le traitement classique des eaux de distribution a été confirmé comme suffisant, les Agences Régionales de Santé (ARS) recommandent de relever les taux de chloration en sortie des stations de production d'eau pour conserver une eau de bonne « qualité microbiologique ».

Avec ce même objectif, l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS) préconise le maintien d'un résiduel de chlore pendant la distribution de l'eau. De ce fait, il est probable que vous ayez pu noter une évolution ces dernières semaines, avec une eau de consommation perçue comme plus « chlorée » que d'habitude quand vous la consommez.

MÉCANISMES DE PRODUCTION DES HALOANISOLES ET DES HALOPHÉNOLS

Dans notre secteur viticole, la première conséquence pour les exploitations est d'avoir une saturation beaucoup plus rapide des systèmes de traitement de l'eau qui sont couramment utilisés pour éliminer les ions chlorure (Cl⁻) avant l'utilisation d'eau dans la cave. Les viticulteurs sont sensibilisés depuis de nombreuses années aux risques liés à l'utilisation de produits chlorés (eau de javel) ou d'eau fortement chlorée qui peuvent induire la génération de composés halogénés. Les THM (TriHaloMéthanes, chloroforme par exemple) ou encore des halophénols comme le 2,4,6-trichlorophénol (TCP) sont formés lorsque des ions halogénés (Cl⁻, Br⁻...) rentrent en contact avec de la matière organique (molécules carbonées). Les halophénols sont les précurseurs des haloanisoles, comme le 2,4,6-trichloroanisole (TCA) bien connu car à l'origine de déviation type « moisi » dans les vins à des niveaux de concentration très faibles (~ 2ng/l dans les vins blancs et ~3ng/l dans les vins rouges). Ces haloanisoles peuvent être générés chimiquement (rare dans les conditions d'une cave) ou, biochimiquement par certains microorganismes ou moisissures (cf. figure 1). Ce phénomène est très courant dans une cave dans laquelle, le niveau d'humidité toujours notable, entraîne souvent la présence de moisissures (visibles ou invisibles !). Les halophénols sont des molécules toxiques pour les moisissures qui les détoxifient donc en haloanisoles.

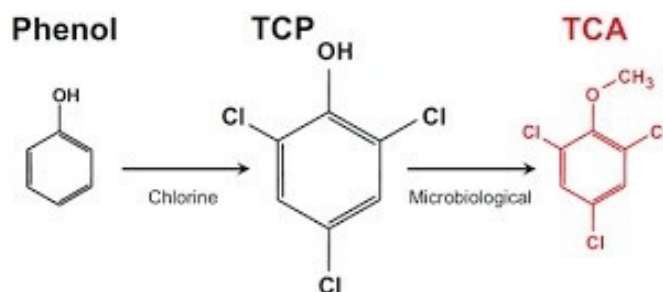


Figure 1 : Voie de synthèse du TCA

Pour se prémunir de cette problématique, de nombreuses exploitations ont intégré des systèmes de traitement de l'eau. Ces systèmes sont dimensionnés pour une chloration « classique » de l'eau et adaptés aux volumes utilisés. En fonction de ces conditions, les systèmes font habituellement l'objet d'un suivi périodique. Le risque le plus évident est la saturation des filtres. Une fois saturés, ces filtres ne jouent plus leur rôle et relarguent de manière cyclique les molécules ou ions adsorbés. Une chloration plus importante de l'eau entrante dans la cave génère donc un risque notable de formation d'halophénols et d'haloanisoles par son utilisation directe ou par l'effet d'une saturation plus rapide des systèmes de purification de l'eau.

ATTENTION À LA RÉACTIVITÉ DES COMPOSÉS BROMÉS

Mais la deuxième conséquence est encore plus insidieuse. Les agences de distribution de l'eau courante utilisent du chlore, mais aussi exceptionnellement du brome dans le traitement de l'eau. Une voie d'explication probable de la présence de brome dans l'eau est aussi que les solutions de traitement de l'eau à base d'ions hypochlorites ne sont pas totalement pures et sont parfois contaminées par des résidus de brome. La présence de brome dans l'eau courante, qui contient de toute manière du chlore, entraîne la formation d'espèces extrêmement réactives, majoritairement de l'acide hypobromeux (HBrO, un oxydant puissant). Cela conduit à la formation de composés bromés comme le 2,4,6-tribromophenol (TBP), équivalent du TCP chloré évoqué précédemment. Le TBP est le précurseur du TBA qui entraîne les mêmes risques de déviations organoleptiques que le TCA. Le seuil de perception indicatif dans l'eau pour le TCA et le TBA est de 30 µg/L (soit 0,03 ng/L). Le pH joue un rôle important sur la présence de telle ou telle espèce et sur leur réactivité. HBrO est prédominant à pH légèrement basique par rapport à HClO et sa réactivité est 30 fois plus importante. Différents essais ont également montré que plus la teneur en HClO (acide hypochloreux, forme active en solution) était élevée, plus la formation de TBP était importante en présence constante de phénol (matière organique) et de brome. En conséquence, le fait d'augmenter les concentrations en chlore avec une présence plus ou moins importante de brome, implique un risque fort de formation de TBP ! Outre les pH légèrement basiques (cf. figure 2) favorisant la réactivité des ions bromures, la présence de fer dans les eaux catalyse les réactions en chaîne aboutissant à la formation de TBP du fait des phénomènes oxydatifs mis en jeu.

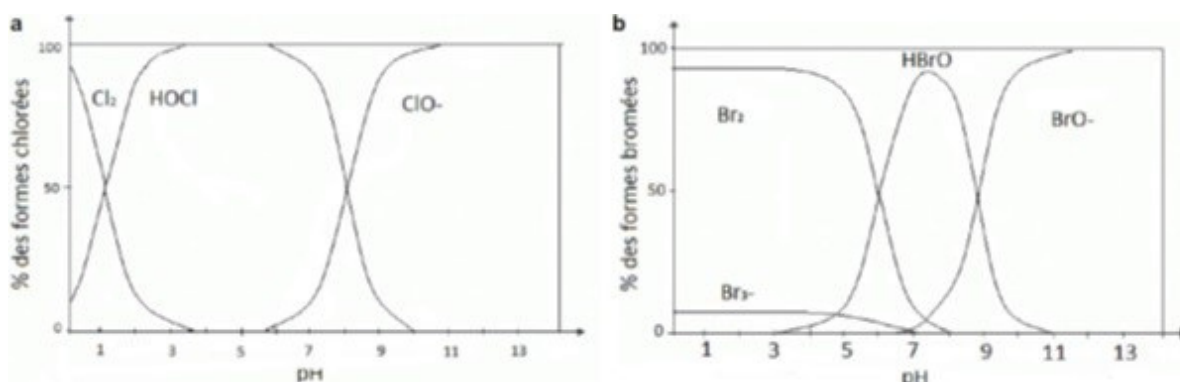
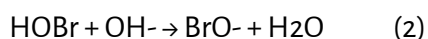
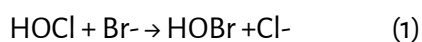


Figure 2 : Distribution des différentes formes halogènes-eau en fonction du pH

La filtration sur charbon actif est actuellement la plus utilisée dans le traitement de l'eau. Elle peut l'être à différentes étapes (sur eaux sales ou propres), de différentes manières (filtre ouvert ou fermé), de différentes natures (en poudre CAP, en grain CAG) et enfin provenir de différents sourcing (noix de coco, bois de pin, houille...). La préparation du charbon actif passe par des étapes nécessitant beaucoup de maîtrise (séchage initial, carbonisation à 600°C sans air puis oxygénation en présence de vapeur d'eau à ~1000°C) pour obtenir un squelette carboné possédant une grande porosité avec une diversité importante de pores et ainsi, avoir un fort pouvoir adsorbant (cf. figure 3).

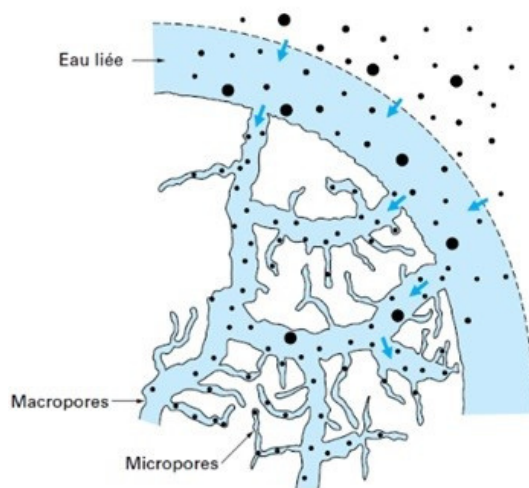
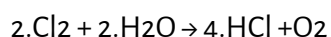


Figure 3 : principe de l'adsorption sur une particule de charbon actif

En poudre, le charbon actif est utilisé principalement sur les eaux brutes permettant un gain d'élimination des matières en suspension d'environ 30% par rapport à un système de décantation classique. Il peut être aussi utilisé sous cette forme pour l'affinage des eaux industrielles qui nécessitent une haute pureté (eau de rinçage dans l'industrie électronique). Sous forme de grains, le charbon actif est utilisé en lit filtrant permettant l'utilisation des propriétés filtrantes et adsorbantes du charbon. Sous forme de filtre fermé, le CAG est aussi utilisé comme catalyseur de la déchloration en utilisant les propriétés réductrices du matériau qui favorisent la réaction suivante



C'est même l'un des premiers domaines pour lequel le charbon en grain a été utilisé (sans consommation de charbon actif). Aussi, en fonction du pH, de la température et de la teneur en chlore libre, on utilise une charge volumique de 5 à 15 volumes d'eau par volume de charbon actif et par heure pour réduire fortement le niveau de chlore. Attention toutefois, le pouvoir déchlorant du charbon est fortement impacté si des matières organiques ou du carbonate de calcium réduisent le contact entre l'eau et le charbon actif par saturation de la surface d'échange. C'est pour cela qu'un lavage périodique à contrecourant est recommandé pour éliminer les matières en suspension qui s'accumulent entre les grains ou en tête de filtre. La température de l'eau influence aussi fortement le pouvoir déchlorant du charbon. Plus elle est élevée moins le filtre est efficace. A cet égard nous recommandons de ne pas installer des dispositifs susceptibles d'augmenter la température de l'eau à proximité des systèmes de filtration (par exemple si un filtre UV doit être installé, il doit l'être à une distance raisonnable du filtre à charbon pour laisser le temps à la température de l'eau de redescendre). Une autre propriété importante des charbons actifs est leur capacité d'adsorption des composés organiques et minéraux, notamment pour éliminer des micropolluants ou des composés mal odorants potentiellement présents en fin de traitement.

Les phénomènes en jeu sont principalement de la physisorption qui prennent en compte la nature de l'adsorbant (taille de particules, taille et nombre des pores, accessibilité), des forces de faible énergie entre la surface de l'adsorbant et les molécules (cf. figure 4), et les caractéristiques de l'eau (pH, température, force ionique, nature et concentration de co-soluté...). A mesure que le charbon retient les composés organiques, le front d'adsorption progresse en profondeur. Il convient de renouveler l'adsorbant quand la teneur résiduelle en composés atteint un certain seuil prédéfini sinon la concentration en contaminant va tendre vers la valeur d'entrée. Comme vu précédemment pour la déchloration, le filtre doit être lavé régulièrement pour éliminer les matières en suspension présentes entre les grains et conserver sa capacité d'adsorption mais celui-ci finira tout de même par se saturer. Pour les composés peu polaires ($\log K_{ow} > 3$), l'élimination par le filtre sera efficace. Pour la problématique des composés organohalogénés, plus le degré de substitution est élevé pour les halophénols plus le $\log K_{ow}$ l'est aussi, favorisant ainsi l'adsorption (pentahalophénol > tétrahalophénol > triahalophénol > dihalophénol > monohalophénol).

molecule [CAS Registry No.]	boiling point, °C (760 mmHg)	melting point, °C (760 mmHg)	vapor pressure, 10^{-3} mmHg	log P octanol/water	water solubility, mg L ⁻¹	Henry's law constant, 10^{-6} atm (mol·m ³) ⁻¹
TCA [87-40-1]	241	61	0.228	4.11	10.0	130.000
TCP [88-06-2]	246	69	2.500	3.69	800.0	2.600
TBA [607-99-8]	298	88	0.644	4.74	1.0	20.200
TBP [118-79-6]	286	95	0.303	4.18	70.0	0.035
TeCA [938-86-3]		84	3.190	4.65	1.4	96.100
TeCP [58-90-2]	232	70	0.666	4.09	23.0	8.840
PCA [1825-21-4]		108	0.592	5.29	0.4	1930.000
PCP [87-86-5]	309	174	0.110	5.12	14.0	0.025

Figure 4 : Caractéristiques physico-chimiques des Haloanisoles et des Halophénols (Chatonnet, P. et al 2004)

Les phénomènes de compétition entre chlorophénols, 2,4-dichlorophenol (DCP) et 2,4,6-trichlorophenol (TCP), en présence d'acide humique (matière organique présente dans l'eau) ont déjà été étudiés (Murin and Snoeyink 1979) dans le cadre d'une utilisation de charbon actif pour la décontamination de l'eau. Il a été démontré que le pH de l'eau avait une action fondamentale sur l'adsorption, lié au pKa de chaque composé et donc à la forme ionisée ou moléculaire du chlorophénol. Pour les halophénols, ceux-ci sont moins bien retenus sous la forme phénolate que sous la forme moléculaire. Les résultats montrent aussi une baisse de l'adsorption des chlorophénols quand la concentration en matière organique augmente, et une concurrence significative entre les composés impactée par les variations de concentration. Par exemple, l'augmentation de la concentration en DCP dans l'eau diminue la capacité d'adsorption en TCP.

Les phénomènes d'adsorption, de compétition, de saturation sont finalement assez complexes et la gestion des filtres demande une attention particulière avec un suivi de la qualité de l'eau. L'efficacité est maximale à l'installation mais décroît assez rapidement lors du fonctionnement. Le lavage du filtre en charbon actif (contre-courant) est nécessaire pour éliminer les matières en suspension en tête de filtre ou ayant pénétrées dans la structure. Cette opération n'est pas une régénération du filtre en soi. Pour régénérer un filtre charbon, il est possible de réaliser un traitement à la vapeur, celui-ci est efficace seulement pour les composés très volatils adsorbés sinon il faut réaliser un traitement thermique proche des conditions de fabrication des charbons actifs (~800°C sous atmosphère contrôlé) pour brûler la matière organique et volatiliser les composés adsorbés. Il s'agit de la méthode la plus efficace, mais celle-ci reste relativement coûteuse (énergie, dispositif, perte de matière). Enfin, il faut citer la possibilité de réaliser un traitement chimique du charbon actif (pH basique, température d'environ 100°C et solvant chimique). Cette dernière solution est possible pour le traitement de filtres utilisés pour les effluents industriels mais elle n'est pas appropriée pour l'eau potable en raison de traces de solvants résiduels.

Il est donc fortement recommandé de suivre et de vérifier les systèmes de purification d'eau utilisés à la cave en cette période de pandémie, et d'avoir une attention toute particulière sur l'évolution des traitements pratiqués par votre fournisseur d'eau courante.

Outre les dosages d'haloanisoles et d'halophénols, afin de suivre périodiquement les paramètres impliqués, nous avons tout récemment développé en LCMSMS une méthode de dosage des ions bromures, bromates et chlorates qui est complémentaire de notre méthode de dosage des ions chlorures en chromatographie ionique.

Pour le contrôle des eaux utilisées dans les caves, les chais, les tonnelleres, etc... nous recommandons donc d'associer les dosages suivants :

- Halophénols/Haloanisoles
- Chlorures/bromures/bromates/chlorates

Ces prélèvements doivent être réalisés dans des flacons en verre (disponibles au laboratoire sur simple demande) et rapidement expédiés au laboratoire. A cette fin, nos techniciens terrain sont à votre disposition pour récupérer les échantillons sur site (pour toute sollicitation veuillez contacter secretariat@labexcell.com).

Nous fournissons également des solutions de stabilisation pour ces prélèvements (demande à cette même adresse électronique) afin que les échantillons n'évoluent pas entre leur collecte et l'analyse.