

L'évolution des méthodes et des outils d'analyse et ses conséquences

**Quelle interprétation sanitaire
ou environnementale convient-il
de donner à la présence
d'éléments traces mis en
évidence dans les eaux
minérales grâce aux progrès
analytiques ?**

**La recherche thermique a-t-elle
su en tirer parti ? Y a-t-il encore
un mythe de la pureté ?**

**A défaut d'apporter
systématiquement des réponses,
l'analyse des eaux minérales
apparaît de nos jours comme
un outil à la disposition
des exploitants pour faire
avancer la qualité.**

par Georges Popoff
*Directeur du Laboratoire national
des études hydrologiques
et thermales*

Le lecteur qui consulterait le dernier numéro des Annales des mines, de 1975, consacré aux eaux minérales, puis ce numéro, serait sans doute frappé par une grande continuité dans l'expression des résultats des analyses. Celle-ci apparaît en effet immuable en dépit des progrès analy-

tiques. Ce sont toujours les mêmes paramètres qui caractérisent une eau minérale et, tout au plus, découvre-t-on, au hasard des analyses, un paramètre « nouveau ».

En réalité, cette continuité n'est qu'apparente, car derrière un bulletin d'analyse - parfois ésotérique - se cachent un laboratoire, du matériel scientifique, des techniques, des hommes et leur savoir-faire.

La caractérisation physico-chimique des eaux minérales

La caractérisation physico-chimique des eaux minérales se réfère à un groupe de paramètres ayant subi le moins d'évolution : si les anions et les cations majeurs sont bien évidemment restés les mêmes, leurs méthodes de mesure se sont toutes normalisées, y compris au niveau mondial (normes ISO, CEN ou NF pour certaines). Il ne reste plus guère que des paramètres spécifiques aux eaux minérales qui ne le sont pas, sans doute en raison de leur trop grande spécificité (citons, par exemple, les sulfures).

Pour le dosage des anions, la colorimétrie à flux continu s'est généralisée mais la chromatographie ionique tend à prendre une place de plus en plus importante en raison, notamment, de sa faculté d'obtenir rapidement le profil ionique d'une eau minérale. Pour un laboratoire de contrôle, il s'agit d'un point capital.

Les techniques dites à l'électrode spécifique n'ont pas connu le succès escompté en dehors de quelques cas où il n'existe aucune autre méthode fiable,

notamment pour le dosage du fluor et des sulfures. Elles se prêtent pourtant à des analyses de terrains, analyses précieuses dans le cas du thermalisme où la mesure des sulfures dans une installation permet d'évaluer leur conservation comme principe actif, ou de détecter un dysfonctionnement. Quant à l'électrophorèse capillaire, on lui prête de grands espoirs mais cette technique demeure encore onéreuse.

Pour le dosage des cations, la spectrophotométrie d'absorption atomique à flamme, pour les éléments majeurs, et à four graphite à effet Zeeman, pour les traces métalliques, est devenue le passage obligé de tout laboratoire.

L'informatique a encore une fois permis de traiter les signaux issus de ces appareils et de faciliter leurs réglages et leur automatisation. Elle n'a cependant pas débouché, en partant de l'analyse élémentaire des anions et des cations, sur la répartition théorique des sels dissous d'une eau minérale. Tout au plus a-t-on avancé sur une classification des eaux minérales plus claire et objective.

Le dosage des gaz dans ces eaux, hormis le dioxyde de carbone ou l'hydrogène sulfuré, n'a pas connu le développement de routine escompté et est demeuré l'apanage de quelques laboratoires universitaires. C'est fort regrettable et nous en verrons plus loin les conséquences.

Le dosage des éléments traces

Cette caractérisation achevée, l'analyse est complétée par le dosage des éléments traces dont l'origine peut être

naturelle ou liée à une pollution minérale.

La spectrophotométrie d'absorption atomique à four graphite à effet Zeeman s'est imposée par sa sensibilité, sa spécificité et sa facilité d'automatisation.

Elle se trouve cependant talonnée par la torche à plasma couplée à la spectrométrie de masse (ICP-MS). Cette nouvelle technique est en passe de s'imposer dans les laboratoires d'hydrologie et permet de doser, sur un petit volume d'échantillons et dans un temps record, un nombre impressionnant de métaux lourds ou réfractaires qu'il n'était jusqu'à présent pas possible d'envisager comme, par exemple, le hafnium, le gadolinium, l'yttrium, le tungstène ou le vanadium. Le tout, avec des limites de détection de l'ordre du microgramme par litre. Technique toutefois délicate et compliquée à mettre en œuvre, onéreuse dans l'investissement et, plus encore, dans son fonctionnement. Cependant, à son actif, les services l'emportent sur les inconvénients grâce à l'empreinte caractéristique d'une eau minérale. Contrairement à un passé encore récent où tout nouveau élément découvert dans une eau minérale se voyait systématiquement valorisé - parfois sous le terme d'oligo-éléments - la recherche thermique n'a pas su en tirer parti.

On remarquera un grand absent dans ce tableau : la polarographie et son application directe, la spéciation des métaux, promise autrefois à un bel avenir pour la caractérisation des eaux minérales. Certains médecins thermaux fondaient de grands espoirs dans la distinction entre les multiples valences d'éléments caractéristiques comme l'arsenic ou le sélénium ou d'oligo-éléments pour expliquer leur efficacité. Il n'en a rien été. La spéciation a été victime de l'effet normatif des méthodes d'hydrologie. Reléguée dans l'univers de la recherche universitaire, la spéciation des métaux n'a pas suscité un grand intérêt du monde thermal.

Dans le cas des éléments traces organiques, la situation demeure plus complexe puisque le nombre de molécules que l'homme est susceptible de synthé-

tiser et qui peuvent se dissoudre dans une eau minérale (surtout si elle est chaude) dépasse largement le millier.

Chaque année, de nouvelles molécules apparaissent, de sorte qu'il est impossible pour un analyste de rechercher systématiquement tous les composés existants à l'image des normes EPA où la liste des composés ne cesse de s'allonger d'année en année : ce serait à la

fois long, fastidieux, ruineux et probablement peu efficace.

Il faut donc trouver des « marqueurs » de pollution et des appareils « généralistes ». Pour ces derniers, deux grandes catégories se partagent le travail si l'on peut dire : la chromatographie en phase gazeuse et la chromatographie liquide haute performance (ou haute pression), toutes deux couplées à la spectrométrie de masse. Les récents progrès ont été apportés grâce à des techniques de préconcentration, soit

Reléguée dans l'univers de la recherche universitaire, la spéciation des métaux n'a pas suscité un grand intérêt du monde thermal

EAU MINÉRALE NATURELLE
VICHY *NON DÉCANTÉE*
S. YORRE

La Plus Froide
La Plus Gazeuse

Livrée avec la totalité de ses principes Minéralisateurs

SOURCE RÉGENTE

par espace de tête pour les composés volatils, soit sur résines ou supports spécifiques permettant de réduire, voire de supprimer, les phases d'extraction avec des solvants.

Une course sans fin à la sensibilité

L'univers du microgramme (1) est couramment atteint et se déplace maintenant vers le nanogramme et l'on peut s'interroger sur les limites de cette course sans fin à la sensibilité. Qui en est responsable ? Les fabricants d'appareils de mesure, les laboratoires d'hydrologie, les autorités de contrôle... Sans doute tout le monde et personne. En tout cas, les effets ne se sont pas fait attendre.

Les constructeurs de matériel de mesure ont mis à la portée de tout laboratoire d'hydrologie de fantastiques outils d'analyse ; l'analyse d'une eau avec sa cohorte de chiffres dont le rapport peut varier de un à un million est une chose, son interprétation une autre. Tel semble être le cas de l'opinion publique, scientifiquement peu préparée à de tels écarts d'échelles. La mésaventure d'une grande marque d'eau minérale où furent découvertes des traces de benzène est une brillante illustration (2). Pour les uns, l'eau était irrémédiablement polluée, voire dangereuse pour la santé publique, pour d'autres se cachait un formidable coup de publicité ou encore une manœuvre protectionniste. Quant aux laboratoires, ils y voyaient enfin la justification et la consécration de leurs efforts dans la course à la sensibilité. Le grand perdant fut sans conteste possible l'image de marque de l'eau ; l'opinion découvrait avec stupeur qu'une eau minérale pouvait contenir des produits indésirables à l'image des eaux de distribution publique.

Quelques microgrammes de benzène ébranlèrent ainsi le mythe de la pureté originelle des eaux minérales. Peu importait en fait de savoir si la quantité de benzène était susceptible de présenter un risque pour la santé publique, cela en fait n'intéressait per-

sonne. Il n'aurait pas dû s'y trouver tout simplement ! Cette affaire souleva nombre d'interrogations qui demeurèrent encore sans réponse. Il en est une qui ne manquera pas d'apparaître : dans une décennie, la sensibilité des méthodes de mesure des hydrocarbures ou des métaux lourds sera telle que de nombreuses molécules seront décelables partout, à des teneurs de l'ordre du nanogramme, voire moins, sous l'effet de l'interaction de l'eau avec les matériaux en contact ou leur emballage. Quelle seront alors les réactions des pouvoirs publics et des consommateurs face à ces nanogrammes de produits et quelle interprétation sanitaire leur donner ?

Ces propos n'ont pas d'autre ambition que d'attirer l'attention du lecteur sur le fossé qui se creuse inexorablement entre l'approche toxicologique et l'approche environnementale, voire passionnelle.

Les incidences de l'amélioration des limites de sensibilité

L'incidence de l'amélioration des limites de sensibilité des méthodes d'analyse conjuguée à leur complexité a été perfectible dans plusieurs directions : au niveau des laboratoires, du personnel, de la signification des résultats, du contrôle ; sur la validité des agréments des laboratoires de contrôle sanitaire des eaux, au niveau du coût des analyses et, enfin, au niveau de l'exploitation des eaux minérales.

Au niveau des laboratoires, d'abord, par une remise en question de la validité des méthodes d'analyse, ce qui contribua à accélérer la mise en place d'une démarche d'assurance qualité. Celle-ci a introduit plus de rigueur dans l'échantillonnage, la validation des techniques d'analyse, l'organisation du travail, l'agencement des locaux et l'importance des conditions environnementales (atmosphère du laboratoire, stockage des contami-

nants et solvants). Tout ceci, hélas, au prix d'une perte d'une certaine souplesse de fonctionnement et d'un surcoût important que le « client », qu'il soit opérateur public ou privé, ne soupçonne pas toujours.

Au niveau du personnel, la sophistication des appareils et des méthodes d'analyses basées de plus en plus sur des phénomènes physiques a modifié considérablement l'aspect d'un laboratoire : le mythe du laboratoire avec ses fioles et flacons colorés et son microscope est tenace chez nos compatriotes, probablement en raison de l'image que les médias en donnent régulièrement. Il tend également à rendre le métier de laborantin désuet. Naturellement, il n'en est rien mais l'on remarque la part de plus en plus importante jouée par l'informatique dans un laboratoire au point qu'il n'est pas rare de voir un technicien passer plus de temps devant son ordinateur que devant son appareil de mesure. Les démarches qualité ont, par ailleurs, généré une activité, dite « administrative », par le biais de la rédaction de protocoles d'analyses pour chaque méthode qui absorbe une partie de l'énergie intellectuelle. Il s'agit sans doute d'un mal nécessaire, mais on ne mesurera jamais assez son côté pervers de déresponsabilisation sur le personnel. Bien des directeurs de laboratoire regrettent cette bureaucratie envahissante qui freine l'esprit d'initiative et l'ardeur des techniciens.

Au niveau de la signification des résultats, la normalisation des méthodes a eu pour effet de normaliser les limites de détections et la présentation des résultats. C'est ainsi qu'à une méthode d'analyse doit correspondre l'incertitude de mesure et la limite de détection. Ces éléments ne figurent pratiquement jamais sur le bulletin ; le seraient-ils, d'ailleurs, que le profane éprouverait sans doute quelques difficultés d'interprétation. Dans le cas des micropol-

(1) 1 microgramme = 1 millième de milligramme - 1 nanogramme = 1 millième de microgramme - 1 picogramme = 1 millième de nanogramme.

(2) le benzène, comme d'autres hydrocarbures supérieurs, fait partie des impuretés du dioxyde de carbone provenant des forages de gaz.

luants organiques, comme les minéraux, l'absence ou l'impossibilité de quantifier un élément en trop faible quantité oblige le laboratoire à rendre le résultat comme inférieur à la limite de détection ou de quantification, selon le cas. Pour certains paramètres dits « sensibles », cette présentation peut provoquer des abus d'interprétation. Le cas des nitrates est exemplaire. La norme française précise que la mesure des nitrates est

entachée d'une erreur trop importante, en dessous de 2 mg/l, pour être donnée telle quelle dans un bulletin d'analyse. Aussi, le laboratoire détec-

tant des traces de nitrates inférieures à 2 mg/l rendra-t-il le résultat sous cette forme. Il n'en faut pas plus pour que cette présentation du résultat soit interprétée par certains embouteilleurs en mal de publicité, comme une absence totale de nitrates. Un élément métallique quel qu'il soit, par principe, n'est jamais totalement absent : tout est, en effet, question de sensibilité de méthode. En cherchant bien, ne risque-t-on pas de trouver dans n'importe quelle eau minérale, du fait de l'interaction naturelle entre l'eau et les couches géologiques, tout le tableau de Mendéléïev, à des teneurs aussi faibles que ridicules ? Bref, de quoi raviver l'ancienne querelle du procès de Marie Besnard ! Quelle signification faut-il donner à des ultra-traces métalliques, au regard de leur toxicité, dans une eau minérale ? Autrefois, on évoquait le terme d'eaux minérales oligo-métalliques, mais a-t-il encore un sens ?

Au niveau du contrôle, la validité de l'échantillonnage a été remise en question. Il est maintenant admis que le prélèvement des échantillons fait partie intégrante de l'analyse et doit être réalisé par le laboratoire lui-même. La notion d'analyses réalisées sur le terrain, en dehors de la température de l'eau et sa conductivité, était d'ailleurs à peu près inconnue il y a peu. C'est ainsi que pour éviter des résultats scientifiquement contestables, il convient d'effectuer le dosage des espèces labiles comme les sulfures ou le gaz

carbonique, directement sur le terrain, à l'aide de méthodes adaptées à la situation. Cette pratique totalement nouvelle dans le cas du thermalisme, se révèle précieuse, notamment avec les eaux sulfurées.

La représentativité d'un contrôle ou d'une analyse d'eau minérale prend ainsi une grande importance pour son interprétation, notamment quand il s'agit de déterminer l'analyse de référence ou d'apprécier ses fluctuations naturelles. Ou encore de fixer certains éléments comme indicateurs de pollution ou « traceurs » ?

Pour éviter toute mauvaise interprétation, il est parfois nécessaire d'encadrer les conditions d'analyses : ainsi, la directive 80/777, relative aux eaux minérales naturelles conditionnées, spécifie par exemple que l'analyse bactériologique d'une eau conditionnée doit être réalisée dans les douze heures suivant son conditionnement.

La fixation de valeurs limites de certains constituants (métaux lourds ou micropolluants organiques) en fonction de leur méthode d'analyse n'a-t-elle pas incité les laboratoires à participer à de véritables « olympiades » et n'entraîne-t-elle pas indirectement les autorités sanitaires dans une spirale où la justification sanitaire apparaît de plus en plus difficile à expliquer ? Le cas du chlorure de vinyle monomère dans les emballages en PVC et celui des bromates dans les eaux ozonées en sont des exemples. Inversement, la mesure des bromates permet de déceler un traitement illicite d'une eau minérale à l'ozone.

Paradoxalement, l'approche du contrôle des éléments traces dans les eaux minérales diffère quelque peu de celle des eaux de distribution publique pour lesquelles des traitements au chlore et à l'ozone se révèlent indispensables. Sans doute, les analyses du contrôle réglementaire y sont-elles pour quelque

chose, puisque les cas de dépassement sont rares. La dernière enquête nationale concernant les eaux conditionnées, réalisée en 1995, n'a pas révélé de signe de contaminations dues à des hydrocarbures ou des pesticides. C'est certainement là toute la différence avec les autres eaux, puisque l'origine souterraine des eaux minérales et leur constance de composition physico-chimique garantissent un haut niveau de protection.

Pour ce qui concerne l'incidence de l'amélioration des limites de sensibilité des méthodes d'analyse sur la validité des agréments des laboratoires de contrôle sanitaire des eaux, il faut savoir que ce contrôle repose notamment sur des critères techniques, tels que l'équipement du laboratoire et la qualification de son personnel. Dorénavant, il faut lui adjoindre des critères liés à son efficacité et à la preuve du savoir-faire. Tel est le sens de l'action, ces dernières années, d'organismes d'accréditation comme le Cofrac, qui s'attachent à évaluer sur un plan technique la qualité des laboratoires. Les prochaines modalités d'agréments devront ainsi prendre en compte des données plus objectives d'obligation de moyens et de résultats, par une évaluation des capacités du laboratoire (audit), et de la fiabilité de ses résultats, par un contrôle externe de qualité (en-

quête d'intercalibration).

Comme on a pu le constater, l'augmentation de la sensibilité des méthodes d'analyse a eu pour

conséquence d'inciter les laboratoires à réfléchir sur leur pertinence et leur validité. Tout ceci accélère le processus de mise en place d'une démarche d'assurance qualité dans les laboratoires, étape obligée avant leur accréditation par des organismes officiels. Gardons cependant une note optimiste : le travail de cette fin de demi-siècle n'est pas remis en question. Les résultats des analyses sont plus que satisfaisants pour autant qu'on s'est jusqu'à présent attaché à caractériser le profil de l'eau. Les choses ont commencé à évoluer avec la mesure d'éléments à l'état de

Dans le cas des micropolluants organiques, comme les minéraux, l'absence ou l'impossibilité de quantifier un élément en trop faible quantité oblige le laboratoire à rendre le résultat comme inférieur à la limite de détection ou de quantification

En cherchant bien, ne risque-t-on pas de trouver dans n'importe quelle eau minérale, du fait de l'interaction naturelle entre l'eau et les couches géologiques, tout le tableau de Mendéléïev, à des teneurs aussi faibles que ridicules ?

traces : cette fois-ci, le laboratoire n'est plus seulement remis en question mais toute la chaîne de l'analyse - depuis la ressource et la représentativité de l'échantillonnage, en amont, jusqu'au personnel en passant par les locaux et l'équipement du laboratoire.

Il revient donc au laboratoire de faire la part des choses et de faire preuve d'une très grande prudence entre le résultat issu de l'appareil, celui qui provient réellement de l'échantillon, des artefacts liés à la nature même des eaux minérales et des interférences liées aux conditions d'environnement.

Quant à l'incidence *au niveau du coût des analyses*, il faut savoir que le matériel nécessaire à ces déterminations est un matériel très sophistiqué, onéreux à l'acquisition et parfois plus encore pour son fonctionnement, puisqu'il nécessite du personnel qualifié, souvent des ingénieurs.

C'est évident pour l'analyse et l'identification des pesticides dans les eaux, par exemple, dont le matériel demeure encore hors de portée de bien des laboratoires. Ceci a donc un coût de plus en plus élevé qui pèse sur la facture globale présentée à l'exploitant, et qui peut s'estimer à plusieurs milliers de francs pour une analyse complète.

Au niveau de l'exploitation des eaux minérales, la recherche d'éléments traces ou encore de certains isotopes a fait progresser la connaissance de la ressource en relation avec la géologie du terrain et celle de sa vulnérabilité.

L'exploitation proprement dite des eaux minérales en a également bénéficié : il est frappant de voir qu'en quelques années, toutes les phases de

l'exploitation ont subi des améliorations importantes, que ce soit pour la qualité du transport, de celle du stockage, du traitement ou de l'embouteillage.

Les interactions entre l'eau et les matériaux sont systématiquement minimisées, la qualité de l'eau demeurant quasiment inchangée entre son point d'émergence et le point d'usage; certaines eaux minérales sont ainsi utilisées dans la plupart des laboratoires d'hydrologie comme eau témoin pour l'établissement d'une carte de contrôle de qualité interne ou comme eau naturelle exempte de traces d'hydrocarbures.

La qualité des emballages d'eaux minérales a bénéficié également des progrès analytiques grâce à une évaluation précise des quantités de molécules organiques susceptibles de migrer (monomères résiduels ou impuretés) et de l'incidence de la conservation des bouteilles chez le détaillant et le consommateur sur les qualités de l'eau. Que de chemin parcouru depuis l'apparition des premières matières plastiques pour le conditionnement de l'eau minérale, il y a maintenant trente ans ! Leur inertie est réputée dans le monde entier et il suffit de goûter certaines eaux de nos voisins pour en être convaincu.

Les échecs existent pourtant, notamment à propos des goûts et odeurs. Malgré les recherches à l'aide d'appareils les plus performants, il apparaît pratiquement toujours impossible de détecter les molécules qui en sont responsables et qui sont présentes à des teneurs proches du nanogramme par

litre. Force est de constater que le palais du consommateur est de loin plus sensible que les meilleurs appareils actuels. Quel embouteilleur n'a-t-il pas connu les affres d'un mauvais bouchage ou d'un stockage inapproprié ? La sanction immédiate d'une dénaturation minimale mais perfectible de l'eau conditionnée est le retrait du marché.

La mise en place progressive d'une démarche qualité

Une conséquence indirecte mais bien réelle du développement des méthodes d'analyse a été la mise en place progressive d'une démarche qualité dans les exploitations d'eaux minérales. D'abord initiée par les embouteilleurs, puis reprise dans les établissements thermaux, cette démarche s'appuie sur la présence au sein de l'exploitation de laboratoires d'auto-contrôle ; leur importance est, certes, très inégale, mais certains sont d'ores et déjà accrédités.

Les exploitants d'eaux minérales ont globalement saisi l'intérêt de ces analyses qui apparaissent comme des outils de prévention. La preuve, c'est que même avec les moyens analytiques les plus performants, la situation des eaux minérales est apparue satisfaisante. Les cas de dysfonctionnement des usines de conditionnement sont, en fait, très rares et concernent principalement des anomalies ponctuelles en bactériologie.

La pureté des eaux minérales est bien un fait réel ; ces eaux sont peut-être victimes à la fois de leur réputation et des exigences des consommateurs. C'est aussi la rançon de leur qualité. ●

La sanction immédiate d'une dénaturation minimale mais perfectible de l'eau conditionnée est le retrait du marché