

# Voici 20 ans : Perrier ou l'analyse qui fit « pschitt ! »

Patrick Arpino

**Résumé** La détection de benzène dans l'eau de Perrier en janvier 1990 allait entraîner une tourmente médiatique et de lourdes conséquences pour le groupe industriel qui la possédait. Beaucoup de lignes ont été écrites à ce sujet, mais sans doute pas encore du point de vue d'un analyste, car ce n'est pas un hasard si l'affaire survient à ce moment particulier, à la fin des années 1980, où les appareils pour le couplage de la chromatographie en phase gazeuse à la spectrométrie de masse (GC-MS) deviennent des instruments de routine au laboratoire.

**Mots-clés** Benzène, composés organiques volatils de l'eau (COV), analyse GC-MS, histoire de Perrier.

**Abstract** **Twenty years ago: Perrier or the analysis which did "pschitt"!**

Benzene detection in Perrier water in January 1990 was the start of media turmoil, with heavily damaging consequences for the industrial group that possessed it. The subject is well documented, although rarely from the point of view of an analytical chemist. It is not a surprise that the situation emerged at the end of the 1980s, when cheap and compact benchtop gas chromatographs coupled to mass spectrometers (GC-MS) became routine instrument in the control laboratory.

**Keywords** Benzene, volatile organic compounds (VOC) in water, combined GC-MS, Perrier history.

Les instruments de la chimie analytique sont le fruit des efforts des chercheurs et des ingénieurs. Le travail de recherche consiste à découvrir de nouvelles propriétés physico-chimiques moléculaires, puis à les utiliser comme moyens de détection, d'identification et de dosage. Les ingénieurs utilisent ces concepts pour produire en série des équipements d'analyse précis, exacts et fiables, pour des coûts d'acquisition et de fonctionnement acceptables par leurs utilisateurs. Comme beaucoup de produits technologiques innovants, ces instruments ont souvent un impact sociétal majeur. Ils mettent parfois en évidence des faits ignorés précédemment, simplement parce qu'ils ne pouvaient pas être vus, ou seulement dans un trop petit nombre de cas, en raison de la complexité et des coûts des moyens à mettre en œuvre. Ainsi, la révélation de la présence de molécules polluantes à l'état de traces, mais aux conséquences à court ou long terme dommageables, est à l'origine de la prise de conscience des questions relatives à notre environnement. Ces instruments peuvent également servir à mettre en place une législation contraignante. Rien ne sert en effet d'édicter des normes s'il n'existe pas de moyens pour les mesurer, or le législateur précède parfois la technologie, par exemple en vertu d'un principe de précaution : on a pu ainsi vouloir imposer pendant une longue période une norme de présence du plomb dans l'eau potable de zéro, ce qui n'a pas de sens en chimie analytique où il faut définir une limite de détection,

une limite de quantification et un seuil de toxicité ; mais une norme de zéro sert de précaution, dissimulant l'absence de moyens d'analyse suffisamment précis.

Certaines innovations technologiques ont marqué durablement leur époque : la Citroën « DS 21 » apparue en 1956 ; le Concorde, en 1969. De la même manière, la chimie analytique a produit des instruments remarquables, dont les appli-

cations ont révolutionné des domaines scientifiques, et avec parfois des retombées marquantes aux yeux du grand public. Ainsi au début des années 1980, de nouveaux spectromètres de masse avec introduction d'échantillons par chromatographie en phase gazeuse (GC-MS) sont apparus. Ils étaient plus compacts et moins onéreux que leurs prédécesseurs, et purent être installés dans de nombreux laboratoires d'analyse. Leur désignation en français par « GC-MS de pailleasse » a pu leur nuire et les qualifier de manière péjorative, minorant ainsi leur impact, aussi parle-t-on plus fréquemment de « GC-MS benchtops ».

Il paraît que « l'affaire Perrier » est enseignée dans certaines écoles de commerce comme un exemple de mauvaise gestion d'une situation de crise, ou de celui d'une stratégie agressive dans le cadre de rivalités commerciales. Elle mériterait également d'être enseignée dans les cours de chimie analytique comme un exemple des retombées sociétales que peuvent induire les progrès technologiques de cette discipline.



Affiche du dessinateur Jean Carlu (1900-1997) : L'eau qui fait pschitt (lithographie couleur sur papier). Photo Les Arts décoratifs, Paris/Jean Tholance. Tous droits réservés - © ADAGP, Paris, 2010.

L'affaire, qui débute en janvier 1990 et dont les retombées perdurent, résulte de la conjonction de trois éléments, *a priori* sans liens directs entre eux, mais qui réunis provoquent un mélange détonnant :

- une situation en France propre à l'entreprise Perrier ;
- une législation américaine sur la qualité des eaux de boisson votée en 1974, mais longtemps inappliquée faute de moyens techniques adéquats ;
- l'introduction au début des années 80 de GC-MS benchtops peu onéreux et performants. Rapidement adoptés aux États-Unis par les laboratoires d'analyse chargés de contrôler la qualité des eaux de boisson, ils obtenaient enfin les moyens d'effectuer les contrôles sanitaires requis par le législateur quinze ans plus tôt.

## Des origines de Perrier jusqu'en janvier 1990

L'histoire de la marque Perrier est abondamment documentée [1-4]. Les eaux de Vergèze, à 17 km de Nîmes, déjà connues des Romains qui venaient s'y désaltérer, sont surnommées Bouillens au XVIII<sup>e</sup> siècle car elles jaillissent comme une source bouillonnante. Le citoyen Dax, médecin de Sommières près de Vergèze, rédige en l'an IX de la République (1801) un mémoire sur leurs propriétés curatives, et le professeur Courrière montre que le gaz dégagé est du gaz carbonique naturel, l'eau étant issue de collines calcaires et traversée par un courant de CO<sub>2</sub> d'origine volcanique. Par un décret du 23 juin 1863, Napoléon III accorde au propriétaire du terrain où se trouve la source, Alphonse Granier, le droit de l'exploiter – les eaux étant avant gratuites –, lui permettant de créer la « Société de l'Établissement Thermal des Eaux Minérales de Vergèze ». En 1888, un cultivateur de la région, Monsieur Rouvière, acquiert la source et s'associe avec le Dr Louis Perrier, médecin de Nîmes et directeur de la station thermale d'Euzet-les-Bains dans le Gard. Dix ans plus tard, Louis Perrier devient l'unique propriétaire de la « Société des eaux minérales, boissons et produits hygiéniques de Vergèze ». Il étudie les propriétés de cette eau gazeuse naturelle, découvre ses vertus thérapeutiques lui permettant d'être déclarée d'intérêt public, et lui donne également son nom, ce qui aura de lourdes conséquences près de 150 ans plus tard, l'eau étant désormais liée au nom d'une personne et non plus rattachée au lieu de sa source. Encore aujourd'hui, le gaz naturel et l'eau sont pompés séparément, puis le gaz est récupéré grâce à un système de cloches et réinjecté dans l'eau afin de restituer la composition originelle de la nappe souterraine.

Pendant la première partie du XX<sup>e</sup> siècle, la source passe sous contrôle britannique après son acquisition par Sir John Harmsworth en 1903, car cette eau est estimée par les Anglais être le meilleur compagnon du whisky. Son nouveau propriétaire conserve le nom de celui qui l'a fait connaître, et la source Perrier est désormais « fournisseur breveté de Sa Majesté Edouard VII et de Sa Majesté le roi Georges V ». En 1936, la compagnie fusionne avec la petite « Société d'eaux minérales de Vergèze » et devient « La Source Perrier S.A. » – deuxième disparition d'un lien entre la désignation de l'eau et sa localisation géographique.

Après la Seconde Guerre mondiale, quatre Français s'associent en 1946 pour reprendre le contrôle de la Source Perrier : Georges Leven et son fils Gustave, Maurice Epy et Jean Davray, le publicitaire de la marque jusqu'en 1985, date de sa mort, et à qui l'on doit la plupart des célèbres campagnes publicitaires qui ont tant marqué les esprits

– son œuvre est enseignée dans les écoles de publicité. De cinq millions de bouteilles en 1908, le chiffre de 100 millions est atteint en 1952. Le soda Pschitt apparaît en 1954 parmi les efforts de diversification du groupe. En 1973, devant l'abandon général du verre comme emballage des eaux de boisson, mais bien forcé à cette époque de continuer à l'utiliser pour son eau à cause du gaz, le groupe Perrier devient également verrier après l'acquisition d'une sablière à Bédouin, au pied du Mont Ventoux. Vergèze sera en 1986 la seule usine au monde à réunir en un même lieu verrerie et embouteillage d'une eau de source ; ses 3 000 salariés débitent 120 000 bouteilles par heure. C'est la troisième verrerie française derrière BSN (futur Danone) et Saint-Gobain (les conditionnements en bouteilles plastiques seront introduits bien plus tard, à partir de 2001).

En 1977, Gustave Leven implante la marque aux États-Unis, y détenant 6 % du marché, et s'y développe rapidement, comme dans beaucoup d'autres pays – l'exportation représentant en 1984 45 % du chiffre d'affaires global. Elle s'appuie sur une image insistant sur l'aspect « luxe et snob à la française », d'un produit 100 % naturel et non calorique. Fin 1989, le groupe Perrier est à son apogée, la production atteignant plus d'un milliard de bouteilles. Gustave Leven est le lauréat de la Palme d'Or de l'Excellence décernée par le journal *L'Usine Nouvelle*, une récompense attribuée aux sociétés cotées à la Bourse de Paris, au vu de leurs résultats sur une période de sept ans. Le 8 novembre 1988, M. Leven annonce un bénéfice net semestriel de 290 millions de francs (soit environ 44,2 millions d'euros), en hausse de 55,9 % par rapport à la même période de 1988 [5].

L'année 1989 se présente ainsi comme faste et radieuse, bien que des nuages se profilent au cours du dernier trimestre. Novembre marque le début d'un conflit avec Pepsi Cola qui décide unilatéralement, le 6 novembre, de rompre au 31 décembre 1990 le contrat de franchise le liant avec une filiale de Perrier depuis 1962 pour la distribution en France de ses marques de boisson – il devait durer encore 32 ans –, estimant que les objectifs du contrat ne sont pas réalisés [5]. Pepsi Cola appuie cette rupture en attaquant Perrier en justice pour demander des dommages et intérêts [6]. En réplique, Frédéric Zimmer, directeur général de Perrier, annonce le 7 décembre 1989 qu'il va assigner en justice Pepsi Co Inc. pour « rupture abusive de contrat et orchestration d'une campagne de dénigrement ayant nui à l'image de Perrier ». C'est dans ce contexte que, tel le battement d'aile d'un papillon au Brésil, susceptible de déclencher une tornade au Texas – selon la métaphore du météorologue Edward Lorenz [7] –, une simple analyse GC-MS par un laboratoire américain de Caroline du Nord, à des milliers de kilomètres de Vergèze, va précipiter Perrier dans la tourmente au début de février 1990.

## La législation votée en 1974 aux États-Unis

En 1974, le congrès des États-Unis vote le « Safe Drinking Water Act ». Au sujet du benzène (voir *encadré 1*), dont la toxicité et la cancérogenèse sont alors fortement mises en avant, l'objectif est d'atteindre dans les eaux de boisson une concentration limite de... zéro (MCLG = 0, « maximum concentration limit goal »). Toutefois, en attendant de pouvoir atteindre un jour ce but idéal, la concentration limite maximale (MCL) est fixée en pratique à 5 ng/L (ou 5 ppb). L'Agence américaine de protection de l'environnement (« Environmental Protection Agency », EPA)

## Encadré 1

## Le benzène

## Propriétés physico-chimiques

Les propriétés du benzène sont décrites dans de très nombreuses sources bibliographiques, notamment la fiche toxicologique de l'INERIS, en libre accès sur Internet [a]. Le benzène est produit principalement par l'industrie pétrochimique (0,9 million de tonnes en France en 2001) et sert de matière première pour la synthèse de plusieurs produits chimiques de base (cumène, acétone, cyclohexane, nitrobenzène, alkylbenzènes, acide maléique, chlorobenzènes...). Il reste encore un solvant couramment employé non seulement dans l'industrie (production du caoutchouc, de peintures, vernis, matières plastiques, utilisation en métallurgie), mais aussi dans les laboratoires de recherche et d'analyse. Il est d'utilisation très large dans les pays du tiers-monde (dégraissage à sec des « pressings » locaux par exemple). Présent dans le carburant pour automobile, le benzène contribue à la pollution atmosphérique en raison des gaz d'échappement des véhicules et des émanations lors du remplissage des réservoirs. Il est également rejeté dans l'environnement par les industries qui l'utilisent, et de manière plus naturelle, à l'occasion de feux de forêts ou dans les rejets d'activités volcaniques. Des causes accidentelles peuvent survenir lors de sa manipulation et de son transport. Le benzène est aussi présent dans la fumée de tabac, à hauteur de 0,5 mg par cigarette consommée [b]. Bien que sa dégradation aérobie soit facile et rapide (avec une demi-vie de l'ordre de 15 jours), le benzène sous forme gazeuse dans l'air est ubiquitaire ( $\approx 1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ), une concentration cependant très en dessous de son seuil olfactif ( $\approx 3,2 \text{ mg}/\text{m}^3$ ). Il est relativement soluble dans l'eau pure (1 830 mg/L à 25 °C), d'où sa présence également ubiquiste dans les eaux de surface – rivières, estuaires lacs ( $< 1 \mu\text{g}/\text{L}$ ), l'eau de pluie ( $< 0,5 \mu\text{g}/\text{L}$ ), les eaux souterraines ( $< 30 \text{ ng}/\text{L}$ ), l'eau de mer ( $< 5 \text{ ng}/\text{L}$ ).

## Toxicologie

La toxicité du benzène suite à son inhalation est bien établie, tant chez l'animal que chez l'homme. Le benzénisme, qui concerne l'intoxication par le benzène seul, et le benzolisme, provoqué par le benzène mélangé à ses homologues supérieurs (toluène,

xylyènes) sont des maladies professionnelles graves décrites dès le XIX<sup>e</sup> siècle. Une intoxication aiguë due à l'exposition à  $65 \text{ g}/\text{m}^3$  pendant 5 à 10 minutes est fatale (moins que la vaporisation d'une bouteille d'un litre, soit 879 g, dans une petite pièce non ventilée – par exemple une cage d'ascenseur). Concernant sa toxicologie chronique, plus de vingt-cinq études toxicologiques au cours des cinquante dernières années, portant sur des salariés de diverses entreprises de par le monde – le nombre de sujets étudiés allant de quelques centaines à plusieurs dizaines de milliers – et potentiellement exposés de par leur activité professionnelle à des vapeurs de benzène, ont rapporté une augmentation incontestable des taux de cancer, une leucémie étant l'affection la plus souvent citée. En raison de son caractère génotoxique bien établi, l'Union européenne a classé le benzène en 2004 dans sa liste des substances mutagènes.

L'intoxication chronique chez l'homme par voie orale, notamment par ingestion de solutions aqueuses de benzène, est bien moins documentée que l'intoxication par inhalation, car les situations où elle pourrait se produire sont *a priori* beaucoup plus rares. Cependant, le pouvoir cancérigène du benzène chez l'animal (rats ou souris) pour des expositions par voie orale a été également observé et extrapolé à l'homme pour définir les valeurs toxicologiques de référence du benzène dans l'eau. D'autres études ont estimé que l'absorption par inhalation était 50 % de celle par la voie orale, et se sont basées sur les résultats des tests par inhalation pour proposer des valeurs doublées dans l'hypothèse d'une intoxication par voie orale.

Ces travaux ont conduit à établir des normes de valeurs sanitaires et environnementales pour la présence de benzène dans l'air et dans l'eau, ainsi que des objectifs de concentration à des échéances futures préétablies. En milieu de travail en France, la valeur limite d'exposition professionnelle depuis 2004 est de 1 ppm ( $3,25 \text{ mg}/\text{m}^3$ ), soit une valeur identique à son seuil olfactif. Pour la population générale, la qualité de l'air est fixée à une concentration de  $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , avec pour objectif d'atteindre un seuil de  $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$  en 2010.

[a] Pichard A., INERIS, Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques, 2006, [www.ineris.fr/index.php?action=getContent&id\\_heading\\_object=3&module=cms](http://www.ineris.fr/index.php?action=getContent&id_heading_object=3&module=cms)

[b] Lofroth G., Burton R.M., Forehand L., Hammond S.K., Seila R.L., Zweidinger R.B., Lewtas J., *Environ. Sci. Technol.*, 1989, 23, p. 610.

reçoit pour mission de mettre cette législation en œuvre : les nombreux laboratoires d'analyse qui dépendent de cette agence doivent vérifier périodiquement la qualité des eaux de boisson et avertir les autorités et le public, par tous les moyens – presse, radio, télévision – dès que ce taux est dépassé. Ces centres doivent ensuite continuer de procéder à des analyses complémentaires jusqu'au moment où la concentration du benzène repasse sous la barre des 5 ng/L.

Au moment du vote du Safe Drinking Water Act, les composés organiques volatils de l'eau (VOC), dont fait partie le benzène, sont majoritairement séparés et identifiés par chromatographie en phase gazeuse, sur des colonnes à garnissage, peu efficaces, jusqu'à la fin des années 1970, puis sur des colonnes capillaires au pouvoir de séparation bien meilleur. Les VOC sont détectés au moyen d'un détecteur à ionisation de flamme (FID). Les protocoles d'extraction, d'enrichissement des VOC contenus dans les eaux de boisson sont bien établis et efficaces ; la sensibilité du FID est excellente, permettant de quantifier le benzène avec une limite inférieure de quantification inférieure à la norme de 5 ng/L. Toutefois, l'identification n'est obtenue que par comparaison des temps de rétention avec ceux de témoins authentiques. L'analyse est longue, et surtout, elle est parfois ambiguë si d'autres substances viennent interférer avec celles visées par l'analyse, le FID ne pouvant pas faire la différence. Des séparations chromatographiques sur deux colonnes aux propriétés de rétention différentes

sont alors parfois nécessaires pour identifier correctement le « pic du benzène ».

La spectrométrie de masse couplée à la chromatographie en phase gazeuse (GC-MS) existe déjà, pouvant identifier les VOC sans ambiguïté, mais les équipements sont lourds, très onéreux, peu rapides, et le coût d'une analyse est élevé. Les niveaux requis par la législation du Safe Water Drinking Act concernant l'analyse du benzène pouvaient en principe être vérifiés dès 1974, mais l'équipement des laboratoires de contrôle ne permettait pas de le faire à une échelle suffisante.

## L'apparition des GC-MS benchtops

Souvent, après avoir fait la preuve de leurs performances et de leur utilité, les objets technologiques sont transformés afin de les rendre plus compacts, plus faciles d'usage et moins onéreux. On le voit aujourd'hui pour les téléphones portables ou les ordinateurs ; ce fut le cas pour les appareils GC-MS, dont les premiers appareils produits en grande série à la fin des années 60 étaient d'un coût et d'un espace au sol conséquents. Les analyseurs quadripolaires étaient moins lourds, plus rapides et moins volumineux que les analyseurs magnétiques qui les avaient précédés, mais jusqu'au début des années 80, un spectromètre de masse pour l'analyse chimique consistait en un gros appareil, seul dans une pièce, et aux mains d'un spécialiste très qualifié. L'un des tout premiers GC-MS benchtops fabriqué en série fut certainement

le modèle HP5990 de Hewlett-Packard (aujourd'hui Agilent), dont la solution audacieuse pour réduire l'encombrement consistait à introduire l'analyseur quadripolaire au cœur même d'une pompe à diffusion de vapeurs d'huile pour la production du vide (figure 1). Comme les barreaux de l'analyseur se contaminaient néanmoins, ce modèle eut une existence brève, mais le départ vers la compacité était donné. La deuxième étape marquante fut la commercialisation par la société Finnigan (aujourd'hui Thermo Fisher) d'un appareil compact basé sur la géométrie d'une trappe tridimensionnelle selon la géométrie de Paul, désigné comme « ion trap detector » (ITD, figure 2). Le premier modèle fut l'ITD600, pour rappeler sa gamme de masses décelables limitée à  $m/z = 650$ . Peu onéreux, pouvant véritablement être posé sur une paillasse, l'appareil était volontairement présenté plus comme détecteur de chromatographie en phase gazeuse que comme spectromètre de masse. Les lettres « MS » étaient gommées de sa désignation et remplacées par le « D » de détecteur, pour contourner les réticences des « experts » en spectrométrie de masse dans les entreprises et permettre aux services de chromatographie de s'équiper d'un premier spectromètre de masse. Tous les constructeurs s'efforcèrent ensuite de rivaliser en produisant des appareils de plus en plus compacts et plusieurs modèles étaient disponibles à la fin des années 80.

### L'analyse « gâchette » du LUESA

Aux États-Unis, dans l'État de Caroline du Nord, plus précisément à Charlotte dans le comté de Mecklenburg, se trouve un laboratoire d'analyse de la qualité des eaux de boisson destinées à la population environnante, dénommé Mecklenburg County Land Use & Environmental Services

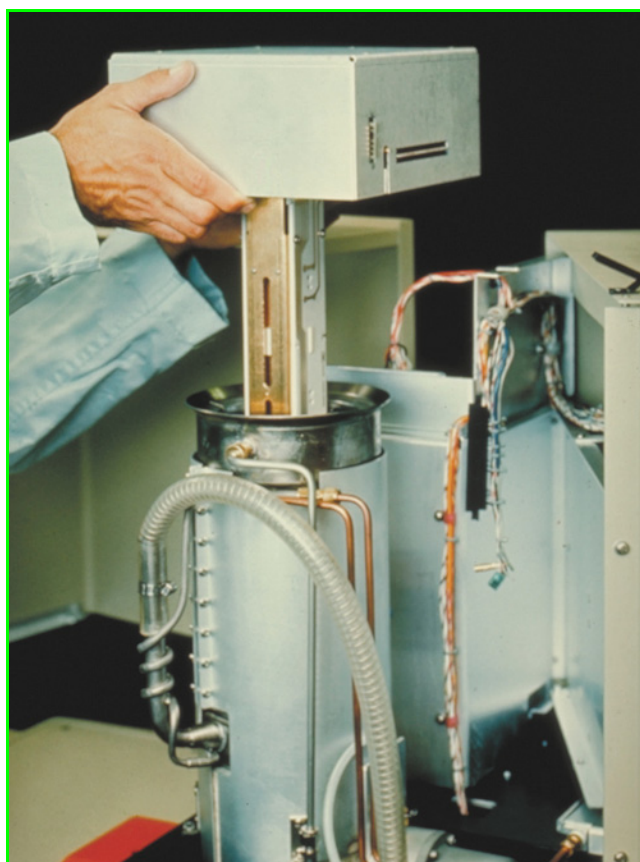


Figure 1 - Le premier GC-MS benchtop, le modèle HP5992 (1976), dans lequel le quadripôle était introduit au cœur même d'une pompe à diffusion à vapeurs d'huile.

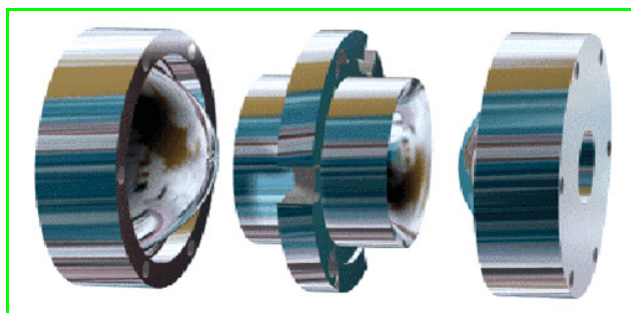


Figure 2 - Représentation en perspective d'un spectromètre de masse compact, de type à trappe d'ions, analogue à celui équipant les premiers GC-MS benchtop de la société Finnigan, aujourd'hui Thermo Fisher (selon photo aimablement communiquée par le Pr. Richard A. Yost, Département de Chimie, Université de Floride, États-Unis).

Agency, ou LUESA [8]. L'histoire veut qu'un nouveau spectromètre de masse ait été installé au laboratoire en décembre 1989 [9]. Pour « se faire la main » et réaliser un blanc de méthode, les analystes du laboratoire se seraient procuré des bouteilles de Perrier auprès d'un épicer local afin de tester le protocole d'analyse visant à déceler des traces de benzène, tel que requis par le Safe Drinking Water Act... et ils en trouvèrent entre 10 et 20 ng/L, soit au-delà de la norme de 5 ng/L\*. Il semble que l'instrument ait été un quadripôle Finnigan, modèle INCOS 50, associé à un thermo-désorbeur dynamique, modèle Tekmar – une association classique pour l'époque, mais un modèle de spectromètre de masse un peu ancien, basé sur un petit quadripôle linéaire conventionnel –, et non pas une trappe de type ITD qui avait encore des détracteurs. Ceci est confirmé par René Petit, alors directeur des ventes de Finnigan France, et Éric Génin, alors responsable du laboratoire d'applications ; les ventes de l'INCOS 50 redémarrèrent, suite aux événements décrits plus loin, alors que ce modèle était alors plutôt jugé « en fin de course » [10].

### La crise et ses conséquences

Quelles qu'aient été les véritables motivations du LUESA, ce laboratoire paraît avoir suivi les directives de 1974 et informé l'administration américaine et les médias de son résultat d'analyse. La crise pouvait alors débuter : elle fut rapide et violente. Le 2 février 1990, l'agence américaine pour l'alimentation et la pharmacie (« Food and Drug Administration », FDA) prévient la filiale américaine de Perrier que des traces de benzène ont été découvertes, tout en affirmant à ce moment que les quantités décelées ne présentaient « aucun risque significatif à court terme pour la santé » [11] – attitude plutôt bienveillante de la FDA, mais qui évoluera par la suite. Le résultat analytique est confirmé le 5 février [12], entraînant la chute du cours à la Bourse. En réaction, dès le 13 février, Perrier retire la totalité de ses stocks du marché américain (États-Unis et Canada), soit 3 millions de caisses. Le lendemain, le groupe Suntory au Japon qui commercialisait l'eau Perrier rappelle 10 000 caisses. Le 12 février, l'action Perrier est incotable à la Bourse de Paris, tant les ordres de vente sont importants. Au 14 février, pas moins de 72 millions de bouteilles vertes ont été retirées de la vente [13], créant un dommage de 200 millions de francs (~ 30,5 millions d'euros).

À Vergèze, c'est la stupeur, certains n'hésitant pas à invoquer « un coup bas des Américains » pouvant être lié au

contexte de novembre 1989, d'autant que dans un premier temps, le laboratoire de contrôle des eaux de la Faculté de médecine de Clermont-Ferrand, le laboratoire Bouisson-Bertrand de Montpellier, habituellement chargé des contrôles, les services de la Direction départementale d'action sanitaire du Gard et ceux de la répression des fraudes ne décèlent aucune trace de benzène dans l'eau prélevée à la source. Perrier invoque une possible erreur humaine de la chaîne d'embouteillage dans le filtrage de l'eau pouvant être facilement corrigée [14]. Toutefois, le laboratoire d'hydrologie de l'Université de Clermont-Ferrand que dirige Denise Pépin dose le benzène dans les eaux de la source, dans des prélèvements effectués au niveau de la chaîne de gazéification, et dans les bouteilles commercialisées, obtenant des concentrations entre 10 et 20 ng/L, identiques à celles mesurées aux États-Unis [9]. Dans l'urgence, le laboratoire de Montpellier demande auprès de Finnigan de pouvoir se procurer les mêmes équipements analytiques que ceux utilisés au LUESA [10]. Les résultats suivants infirment l'argument d'une unique pollution par les filtres et le problème du benzène est désormais localisé « au propre comme au figuré » : à la source.

La suite des événements serait trop longue à écrire en détail, dépassant le cadre des sujets habituellement traités dans *L'Actualité Chimique*, et l'on se bornera à n'en citer que quelques éléments marquants. Sous les coups de boutoir de la FDA, qui désormais conduit le procès à charge, l'image « naturelle et pure » de Perrier est durablement ternie. Ayant fait valoir que le gaz et l'eau avaient des origines différentes, l'affirmation « *eau gazeuse naturelle* » ne doit plus désormais figurer sur les emballages, de même que doivent être enlevées les indications de « sans calorie » ou « sans sodium », après que des analyses en aient révélé la présence de traces. Gustave Leven, honoré en 1989, doit démissionner en juin 1990 et céder la place à son vice-président [15], mais il conservera cependant le titre de président d'honneur jusqu'à son décès, à l'âge de 94 ans, en août 2008. La chute du cours en bourse permet à Nestlé de lancer une OPA hostile et d'acquiescer Perrier en 1992. Si après une décennie de décroissances, les bénéfices reviennent en 2001 au niveau de ceux avant la crise de 1990, le nombre d'employés chute de 3 000 à 1 800 en 2001 [16], tendance qui se poursuivra au cours des années 2000 [17]. Dans le bras de fer engagé dès lors entre la direction de Nestlé Waters et la CGT, majoritaire à Vergèze, les menaces de délocalisation seront régulièrement invoquées ; ainsi Peter Brabeck rappelle en 2004 que « *Perrier n'est pas associé à la source du village et peut donc être théoriquement produit n'importe où dans le monde* » [18]. Pour l'éviter, le Conseil municipal de Vergèze tente une manœuvre en octobre 2006 et renomme le lieu-dit « Les Bouillens » en « Source Perrier - Les Bouillens ». Le différend juridique avec Nestlé Waters France que cette décision a entraîné n'était pas réglé en 2008 [19]. Tout cela, au départ, à cause d'une simple analyse GC-MS !

## Épilogue provisoire

Le recul et les progrès de la chimie analytique permettent aujourd'hui d'y voir un peu plus clair sur les causes du problème ayant conduit à la situation de 1990. Les eaux gazeuses naturelles auxquelles appartient l'eau de la source Perrier sont enrichies naturellement par du CO<sub>2</sub> venant des couches géologiques sous-jacentes profondes. Plusieurs origines de ce gaz naturel ont été répertoriées [20] : par exemple, le métamorphisme de carbonates d'origine marine, ou des fluides magmatiques dérivés du manteau volcanique,

conduisant à un CO<sub>2</sub> très pur, mais aussi la diagenèse de matières organiques d'origine sédimentaire, celles-là mêmes pouvant conduire à la formation de pétrole ou de charbon. La présence d'aromatiques légers dans le CO<sub>2</sub> obtenu dans certaines conditions paraît inévitable. Si ce gaz est réinjecté dans l'eau naturelle, il doit être préalablement purifié de ses hydrocarbures par passage sur du charbon actif. Tout analyste qui utilise un procédé similaire en chromatographie en phase gazeuse pour purifier le gaz vecteur de ses hydrocarbures résiduels sait que le remède peut s'avérer pire que le mal si le filtre n'est pas régulièrement changé. En fait, bien des problèmes auraient été évités si du CO<sub>2</sub> d'origine industrielle, que l'on sait obtenir à des qualités très pures, était réinjecté, plutôt que de recycler celui de la source, même s'il doit être qualifié de plus « bio » et « naturel ». La focalisation particulière sur l'analyse du benzène dans l'eau de Perrier en 1990 ne peut occulter le fait que la situation était sans doute identique pour bien d'autres eaux gazeuses, mais que l'on n'avait pas disséqué de manière aussi radicale.

La présence de benzène dans les boissons gazeuses ne concerne désormais plus l'eau Perrier, mais le sujet est revenu au premier plan en 2006 dans un tout autre contexte. La FDA dresse des conclusions alarmantes après avoir constaté, entre 1995 et 2001, la présence de benzène dans 79 % des échantillons de 24 marques de soda basses-calories, contenant de l'acide ascorbique (vitamine C) et du benzoate de sodium comme conservateur ; ce dernier étant suspecté d'être à l'origine des teneurs en benzène supérieures à 5 ppb [21]. La suite a montré que le problème provenait de la méthode analytique pour doser le benzène, au moyen d'une méthode dynamique après avoir chauffé les échantillons à 100 °C pendant 30 minutes (voir encadré 2). Au contraire, les teneurs restent en dessous du minimum légal de 5 ppb, souvent même sous la limite de détection, si le benzène est dosé au moyen d'une méthode statique à basse température, comme vérifié dans 199 boissons gazeuses différentes [22]. Même avec le meilleur spectromètre de masse, on n'insistera jamais assez sur l'importance de la préparation des échantillons !

## Conclusion

Cet épisode est typique de l'impact sociétal créé par une avancée technologique en chimie. Sans la banalisation des GC-MS dans les laboratoires d'analyse à la fin des années 80, l'affaire Perrier n'aurait pu se produire et se développer aussi rapidement. On pourrait citer d'autres exemples plus récents, par exemple le couplage de la chromatographie en phase liquide et de la spectrométrie de masse (LC-MS) qui désormais a changé la donne, notamment dans le contrôle du dopage et la détection des fraudes.

## Remerciements

Des interlocuteurs que j'ai tentés d'approcher ont marqué leur incompréhension à vouloir encore remuer aujourd'hui « ces vieilles histoires », ou n'ont pas souhaité s'exprimer ; plusieurs barrages se sont révélés infranchissables, aux États-Unis, mais aussi en France. D'autres au contraire m'ont aimablement aidé lors de la recherche documentaire pour cet article, en particulier : Mike Story, ancien vice-président du groupe Finnigan USA ; René Petit, ancien directeur de Finnigan France ; Éric Génin, toujours en poste au laboratoire d'application de Thermo Fisher ; Auguste Bruchet, de Suez-Environnement, anciennement Lyonnaise des Eaux ;

## Encadré 2

## Méthodes de détection et de dosage du benzène dans l'eau par GC-MS

Deux méthodes sont habituellement mises en œuvre pour identifier et doser les substances organiques volatiles de l'eau auxquelles appartient le benzène [i], reposant sur la partition à l'équilibre de composés volatils entre leur solution aqueuse et la phase gazeuse au-dessus du liquide (figure a), ou espace de tête (« headspace ») [ii]. L'analyse des BTX désigne un protocole visant à analyser simultanément le benzène, le toluène et le xylène.

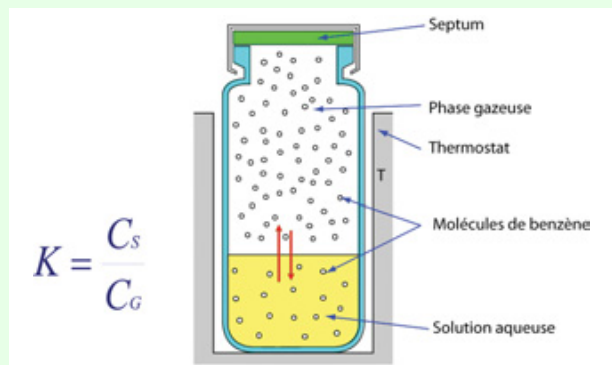


Figure a - Principe du partage à l'équilibre d'une molécule volatile en solution aqueuse.

K : coefficient de partage ;  $C_S$  : concentration de benzène dans la solution aqueuse ;  $C_G$  : concentration de benzène dans la phase gazeuse. K dépend de la température T et des compositions des phases gazeuse et liquide, y compris la concentration de sels dissous.

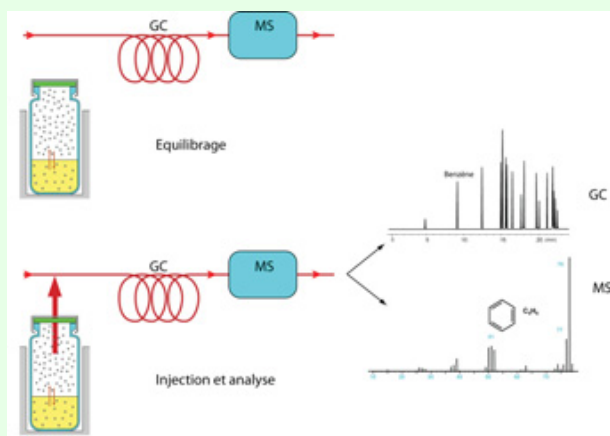


Figure b - Principe de l'analyse espace de tête statique-chromatographie en phase gazeuse-spectrométrie de masse.

La solution analysée est préalablement équilibrée en température. Dans un deuxième temps, un volume gazeux défini de l'échantillon de l'espace de tête est injecté et analysé.

• **La méthode statique** (« static headspace ») consiste à enfermer un volume d'eau dans un flacon, hermétiquement scellé par un septum et thermostaté à une température précise. Un dispositif de prélèvement gazeux, comprenant une aiguille venant perforer le septum, transfère un volume précis de l'espace de tête au-dessus de l'eau et l'entraîne vers le GC-MS, où les BTX sont identifiés et dosés (figure b). Dans certains montages, l'espace de tête est préalablement pressurisé au-delà de la pression atmosphérique pour d'accroître la quantité d'échantillon gazeux prélevé lorsque l'aiguille perce le septum, afin d'améliorer la sensibilité de la méthode.

• **La méthode dynamique** (« purge and trap ») consiste à faire circuler un débit constant de gaz inerte, pendant un temps déterminé, au travers d'un volume d'eau maintenu dans une enceinte thermostatée. Les composés volatils purgés de l'espace de tête au-dessus du liquide sont transférés vers un piège adsorbant (carbone, polymère poreux de type Tenax...) qui les concentre. Dans un deuxième temps, le piège est rapidement chauffé, ce qui désorbe les BTX et les entraîne vers l'appareil GC-MS (figure c).

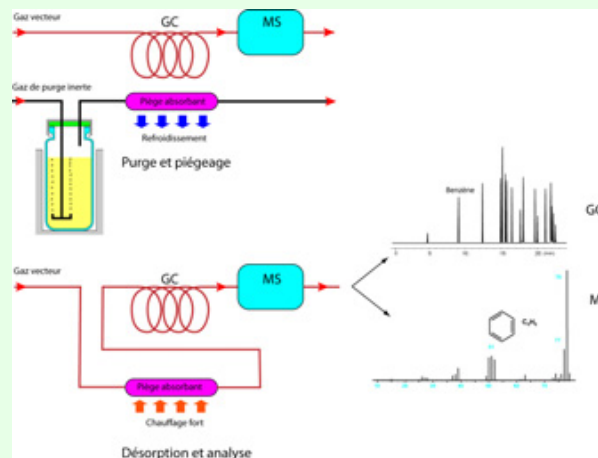


Figure c - Principe de l'analyse espace de tête dynamique-chromatographie en phase gazeuse-spectrométrie de masse.

La solution analysée est préalablement équilibrée en température et parcourue par un gaz de purge entraînant les solutés volatils vers un piège, éventuellement refroidi. Dans un deuxième temps, la commutation de circuits pneumatiques et le chauffage rapide du piège désorbent les solutés vers le GC-MS où ils sont identifiés et dosés.

[i] Qualité de l'eau - Dosage par chromatographie en phase gazeuse d'un certain nombre d'hydrocarbures aromatiques monocycliques, du naphthalène et de divers composés chlorés par dégazage, piégeage et désorption thermique, NF EN ISO 15680, AFNOR, 2004.

[ii] Kolbe B., Ettre L.S., *Static Headspace-Gas Chromatography*, Wiley-VCH, 1997.

Claudine Villey de l'INERIS. Je leur adresse à tous mes sincères remerciements.

## Note et références

- \* J'ai tenté de vérifier la véracité de cette histoire, mais mes courriers adressés en 2004 au LUESA sont restés sans réponse.
- [1] www.perrier.com/FR/entrezbulle/rubrique141.asp, 2010.
  - [2] Belleret R., *Le Monde*, 29 septembre 2004.
  - [3] Watin-Augouard J., *La revue des marques*, octobre 1995, 12.
  - [4] www.lesartsdecoratifs.fr/francais/publicite/collections-97/l-univers-de-la-publicite/marques-et-personnages/perrier, 2010.
  - [5] Anonyme, *Le Monde*, 8 novembre 1989.
  - [6] Anonyme, *Le Monde*, 10 novembre 1989.
  - [7] Lorenz E., Conférence à l'American Association for the Advancement of Science, 1972.
  - [8] www.charmeck.org/Departments/LUESA/Home.htm, 2010.
  - [9] Nau J.-Y., *Le Monde*, 16 février 1990.
  - [10] Petit R., Communication personnelle, 2004.
  - [11] Doyere J., *Le Monde*, 13 février 1990.

[12] Chirof F., *Le Monde*, 16 février 1990.

[13] Marti S., *Le Monde*, 16 février 1990.

[14] Monin J., *Le Monde*, 16 février 1990.

[15] Chirof F., *Le Monde*, 1<sup>er</sup> juillet 1990.

[16] Belot L., *Le Monde*, 10 août 2001.

[17] Amalou F., *Le Monde*, 24 juin 2004.

[18] Clavreul L., *Le Monde*, 14 juillet 2007.

[19] Clavreul L., *Le Monde*, 21 février 2008.

[20] Redondo R., Yélamos J., *Food Chemistry*, 2005, 92, p. 507.

[21] Hileman B., *Chemical and Engineering News*, 24 avril 2006, 84(17), p. 10.

[22] Nyman P.J., Diachenko G.W., Perfetti G.A., McNeal T.P., Hiatt M.H., Morehouse K.M., *J. Agric. Food Chem.*, 2008, 56, p. 571.



Ancien directeur de recherche au CNRS, **Patrick Arpino** est membre du Bureau de la division Chimie analytique de la Société Chimique de France et du Comité éditorial de *L'Actualité Chimique*.

Courriel : patrick-arpino@chimie-paristech.fr