

Micropolluants et LC/MS/MS

Micropolluants

Ces dernières années, la notion de micropolluants est devenue importante dans le cadre de la discussion concernant l'exploitation durable de nos ressources en eau potable. Ce terme désigne les polluants organiques et anorganiques présents dans nos eaux et dont les concentrations se mesurent en nanogrammes et microgrammes par litre. Ces polluants peuvent être d'origines anthropiques mais également naturelles. Le tableau ci-dessous fournit un aperçu des différentes origines anthropiques possibles.

Origine	Produits et substances actives
Médecine humaine	Antibiotiques Antalgiques Hormones Antihypertenseurs Cytostatiques Produits de contraste rayons X etc.
Industrie et artisanat	Substances de traitement de surface Colorants Plastifiants Produits de prévention contre les atteintes portées aux matériaux de construction (biocides) Retardateurs de flamme Métaux lourds Produits de substitution pour le plomb dans les carburants etc.
Agriculture	Produits phytosanitaires et pesticides Médicaments vétérinaires Additifs destinés à l'alimentation des animaux etc.

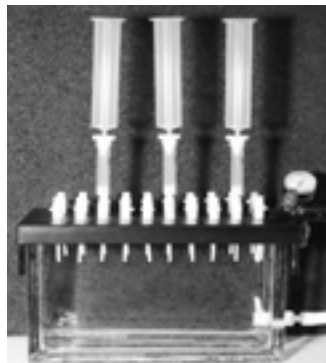
Analyse des micropolluants

Les micropolluants sont souvent polaires et donc relativement bien solubles dans l'eau. Soupçonnés depuis longtemps d'être une source de pollution pour l'environnement, ils n'ont cependant pu être dépistés sous forme de traces qu'à partir des années 1990. C'est le couplage de la spectromé-

trie de masse et de la chromatographie en phase liquide (HPLC, high performance liquid chromatography) qui a permis pour la première fois une analyse sélective de ces composés (voir l'encadré «Comment fonctionne la méthode LC/MS/MS?»). La seule méthode largement répandue auparavant, soit la méthode GC/MS (gas chromatography-mass spectrometry), se focalisait avant tout sur l'analyse de composés organiques volatiles apolaires comme les BTEX (benzène, toluène, éthylbenzène, xylène), les solvants halogénisés ainsi que sur les semi-volatiles comme les PCB (polychlorobiphényles), les HAP (hydrocarbures aromatiques polycycliques), les dioxines et certains pesticides. Les composés polaires, comme par exemple les complexants NTA et EDTA, devaient faire l'objet d'une préparation (dérivatisation) avant une analyse GC/MS.

Glyphosate : un défi analytique

En dépit de la performance des techniques LC-MS/MS, la détermination des micropolluants polaires reste difficile et coûteuse. En conséquence, de nos jours, les programmes d'analyse de pesticides comprennent rarement le glyphosate, alors qu'il s'agit de l'herbicide le plus vendu en Suisse. Surtout



Préparation des échantillons: cartouches permettant de "piéger" le glyphosate et l'AMPA présents dans un échantillon d'eau.

connu sous le nom de "RoundUp", le glyphosate est largement utilisé comme dés-herbant total et non-sélectif en agriculture, dans l'entretien des voies ferrées et par les particuliers¹. Sa toxicité faible, sa bonne dégradabilité microbienne et sa tendance à s'adsorber sur la surface de particules font

Comment fonctionne la méthode LC/MS/MS?

Cette technique consiste à coupler une chromatographie en phase liquide (LC ou HPLC) avec deux spectromètres de masse (MS) placés en aval. La chromatographie en phase liquide est une technique d'analyse grâce à laquelle un mélange de composés organiques polaires est divisé sous forme de composés isolés. A la sortie de la LC, l'éluant est évaporé. C'est par ce biais qu'un composé organique est dissocié de l'éluant et ionisé. Les substances isolées sont en même temps identifiées et quantifiées par un MS en se fondant sur leurs masses (poids moléculaire).

Collision avec des atomes d'argon

En principe, une telle installation est suffisante pour de questions simples. Mais elle est généralement trop peu spécifique dans la mesure où des différents composés présents dans les échantillons environnementaux peuvent avoir la même masse. C'est pour cette raison qu'un deuxième spectromètre de masse est ajouté derrière le premier (LC/MS/MS). On laisse tout d'abord les ions moléculaires des composés recherchés entrer en collision avec des atomes d'argon. Les ions moléculaires sont alors réduits à l'état de fragments qui sont détectés et quantifiés par le deuxième MS. Il existe pour chaque substance un modèle de fragmentation. C'est donc de cette manière que les substances peuvent être identifiées.

Une sélectivité et une sensibilité élevées

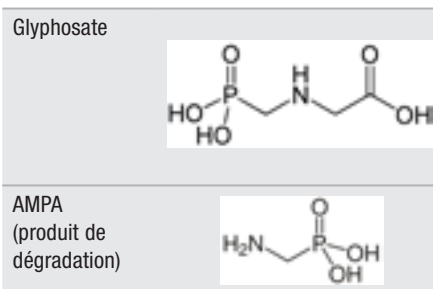
Un tel système d'analyse induit une très grande sélectivité. Cela signifie effectivement qu'un micropolluant peut être identifié et quantifié y compris parmi une multitude de composés similaires. La détection avec LC/MS/MS est également extrêmement sensible. Il est possible d'atteindre des seuils de quantification en ng/L sans procéder à un enrichissement au préalable. Bachema possède depuis 2006 un appareil LC/MS/MS et a développé à ce titre de nombreuses méthodes d'analyse qui lui sont propres, entre autres pour les pesticides, les composés perfluorés, les triazoles et les explosifs.

apparaître l'utilisation du glyphosate comme peu problématique. Néanmoins, la substance a été dépistée dans tous les lacs et rivières jusqu'à présent échantillonnés en Suisse. Ceci s'explique par les grandes



quantités d'herbicide constamment utilisées et donc introduites dans l'environnement².

L'analyse de cette molécule petite, polaire, zwitterionique et formant des complexes est un vrai défi pour la chromatographie en ce qui concerne la sensibilité et la reproductibilité. Une détermination de glyphosate et de son produit de dégradation AMPA nécessite une préparation des échantillons sophistiquée qui comprend la dissociation des complexes, une dérivatisation et une concentration préalable à l'analyse. C'est en raison de ce procédé long et difficile que le glyphosate ne peut pas être inclut dans une analyse d'herbicide traditionnelle.



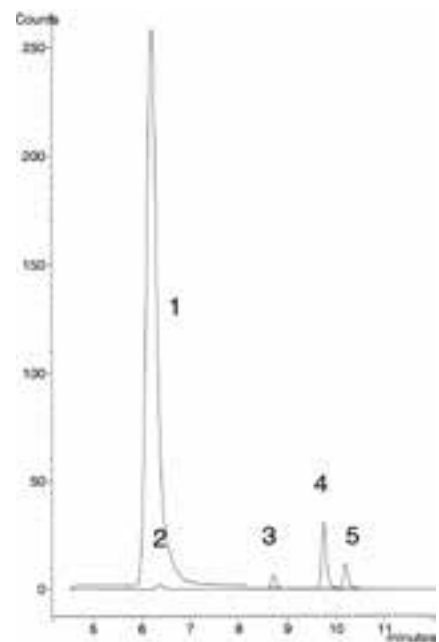
Bachema propose depuis 2013 des analyses de glyphosate, son produit de dégradation principal (AMPA) ainsi que de glufosinate dans les échantillons d'eau. (Le glufosinate est un herbicide de structure moléculaire similaire au glyphosate.)

Surveillance des stations d'épuration à l'aide des substances traceurs

Des médicaments, des additifs pour les produits d'hygiène, des produits chimiques industriels et encore beaucoup d'autres substances peuvent arriver dans les canalisations par le biais des eaux ménagères et industrielles. Bien que très élaboré, le traitement des eaux usées dans les stations d'épuration n'a pas la même efficacité pour toutes les substances. Beaucoup de ces micropolluants polaires passent à travers un processus d'épuration et ne sont au final que partiellement, voire pas du tout, éliminés. Ils arrivent par conséquent dans les eaux de surface ainsi que dans les eaux souterraines sous une forme inchangée ou partiellement décomposée et compliquent par là même l'obtention d'eau potable propre. Les organismes aquatiques peuvent également être sensibles aux plus faibles traces de produits chimiques. Les substances perturbatrices endocriniennes peuvent par exemple mener à une féminisation des poissons mâles.

Substances traceurs pour les micropolluants dans les eaux usées	
Substances actives pharmaceutiques	
Carbamazépine (antiépileptique)	
Diclofénac (antalgique)	
Sulfaméthoxazole (antibiotique)	
Produits phytosanitaires et biocides	
Mécoprop	
Produits anti-corrosion	
1H-Benzotriazole	

L'Office fédéral de l'environnement OFEV a déposé une motion quant à la révision de l'ordonnance sur la protection des eaux (accepté par le parlement en printemps 2014), qui stipule que la performance de nettoyage des stations d'épuration en ce qui concerne les micropolluants (à partir d'un bassin de population de 100 000 habitants ou dans des situations particulières) doit être optimisée d'ici 2018¹. En dotant les stations d'épuration d'une filière additionnelle, probablement l'ozonation et/ou la purification par charbon actif, 80% des micropolluants contenus dans les eaux usées brutes devraient pouvoir être éliminés.



Chromatogramme LC/MS/MS d'un échantillon d'eau prélevé à la sortie d'une station d'épuration. Les concentrations des différents analytes sont respectivement de 16.9 µg/L pour le benzotriazole (pic n° 1), de 0.4 µg/L pour le sulfaméthoxazole (pic n° 2), de 0.3 µg/L pour le carbamazépine (pic n° 3), de 0.7 µg/L pour le mécoprop (pic n° 4) et de 1.0 µg/L pour le diclofénac (pic n° 5). Ces teneurs sont en corrélation avec celles présentées dans la littérature spécialisée³ et reflètent la contamination actuelle des eaux usées traitées. Tout cela montre qu'il est nécessaire d'agir dans le domaine des micropolluants.

Le concept de "micropolluants" rassemblant 100 à 1000 substances différents (par ex. les produits pharmaceutiques, les produits phytosanitaires, les produits chimiques ménagers, etc.), une surveillance exhaustive de toutes les substances n'est ni pertinente, ni envisageable. C'est pourquoi l'ordonnance sur la protection des eaux propose de se limiter à l'analyse de 5 micropolluants qui fonctionnent comme des substances indicatrices: benzotriazole, mécoprop, sulfaméthoxazole, diclofénac et carbamazépine. Ces derniers ont donc une valeur exemplaire vis à vis des différents groupes de substances. La mesure de ces substances indicatrices peut permettre également de tirer un certain nombre de conclusions quant à la performance des stations d'épuration en matière de micropolluants.

¹ OFEV, Apports de micropolluants organiques dans les eaux, Référence I384-2963, ébauche du 18 novembre 2009

² Hanke I., Wittmer I., Bischofberger S., Stamm C., Singer H. (2010). Relevance of urban glyphosate use for surface water quality. *Chemosphere*, 81: 422-429.

³ Christian W. Götz, Mikroverunreinigungen, GWA 4/2010; S. 325-333