

Mieux caractériser les composés "inconnus" dans les mélanges complexes dont les produits de transformation : un enjeu considérable en chimie de l'environnement

Hélène Budzinski, Marie-Hélène Dévier, Caroline Gardia-Parège

Université de Bordeaux, EPOC / LPTC – UMR 5805 CNRS, 33405 Talence cedex, France

Dans le contexte des changements environnementaux globaux et plus précisément de l'anthropisation des écosystèmes, la contamination chimique représente toujours un enjeu important en termes de connaissance pour mieux la comprendre, et in fine la réguler et la diminuer. En effet, l'introduction de substances toxiques d'origine synthétique ou naturelle constitue un facteur alarmant de dégradation de la qualité de l'environnement. La dispersion volontaire ou involontaire de nombreuses substances (pesticides, hydrocarbures, métaux, cosmétiques, détergents, biocides, etc.) peut induire une contamination des compartiments environnementaux, même dans des zones reculées. Dans l'environnement, l'existence de molécules toxiques, pour la majorité non encore identifiée, nécessite de trouver des stratégies appropriées pour évaluer la santé de l'environnement naturel, la pollution chimique ayant un impact très fort sur la biodiversité de tous les milieux.

Dans ce contexte de pollution chimique généralisée et avérée, il est donc nécessaire d'améliorer la caractérisation de cette pollution pour, à terme, la réduire soit à la source soit dans les milieux. Les suivis fin et durable de l'évolution de la qualité de l'environnement apparaissent comme un des enjeux scientifique et politique majeurs des décennies à venir. En effet, il est essentiel de pouvoir disposer à tout moment d'informations fiables et documentées sur l'évolution temporelle des teneurs en contaminants anthropiques. Les informations issues de ces données permettront de mesurer l'efficacité des solutions entreprises dans les milieux considérés et d'optimiser la gestion du milieu. Elles serviront également de base pour des critères de décisions législatives. Elles permettront dans un deuxième temps de mettre en évidence les dérives fines de détérioration de la qualité des milieux.

De façon à pouvoir documenter la contamination chimique de la façon la plus exhaustive possible et relier présence des contaminants et impact toxique sur les organismes il est nécessaire de diagnostiquer correctement la pression de contamination. De façon classique les démarches entreprises reposent sur des approches ciblées consistant à rechercher des contaminants, sélectionnés sur la base de résultats d'études de criblage. Cette approche, à condition de disposer des méthodologies modernes ultra-traces requises, est puissante mais insuffisante car on peut passer à côté des composés réellement responsables des effets observés. Il est donc important de développer une approche non ciblée visant à identifier des contaminants inconnus ou non ciblés (par exemple des produits de transformation des molécules parents). En effet si la chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse en tandem (GC-MS/MS) et la chromatographie en phase liquide couplée à la spectrométrie de masse en tandem (LC-MS/MS) sont les techniques de référence pour l'analyse des micro-polluants dans les milieux environnementaux, permettant d'atteindre des limites de détection de plus en plus faibles (de l'ordre du ng/L, voire inférieures), et ayant permis la mise en évidence et le suivi de nombreuses familles de polluants chimiques (pesticides, composés perfluorés, médicaments et produits de soins corporels, détergents, plastifiants, hormones, etc. issus de produits utilisés dans la vie courante, dans l'industrie et dans l'agriculture), elles impliquent une sélection préalable des composés à rechercher. Si cette sélection est imparfaite ou incomplète elle ne permettra pas de cibler les « bons » composés et ainsi elle amènera à des conclusions erronées quant à la qualité des milieux et au lien présence/effet toxique. La spectrométrie de masse à haute résolution (HRMS) permettant quant à elle une approche non ciblée sans a priori est en train de faire évoluer la recherche sans a priori des contaminants organiques. La formule chimique de composés inconnus peut être obtenue par la mesure de la masse exacte des composés avec une bonne précision. La fragmentation des composés permet ensuite d'identifier la structure la plus vraisemblable parmi celles possibles. L'utilisation de la HRMS a déjà permis de progresser dans la caractérisation des métabolites et des produits de dégradation des composés organiques (photodégradation, biodégradation dans le traitement des eaux ...). Les approches HRMS peuvent également être implémentées dans le développement de l'Analyse Dirigée par les Effets (EDA). En effet l'approche EDA est particulièrement adaptée à la caractérisation des matrices complexes environnementales qui contiennent des milliers de molécules dont la plupart sont inconnues. Ces composés inconnus difficiles à caractériser d'un point de vue chimique peuvent l'être plus facilement et de façon plus sensible d'un point de vue biologique. Il reste toutefois à passer du concept à l'application réelle et à optimiser le couplage avec la chimie dans la phase finale d'identification basée sur les techniques de spectrométrie de masse notamment à haute résolution. Cette approche peut permettre de faire le lien entre présence et potentiel effet biologique/toxique des composés identifiés et quantifiés. L'intérêt de l'approche EDA pour le diagnostic environnemental est d'identifier les molécules dangereuses effectivement présentes sur site, lesquelles sont le plus souvent non prises en compte par les analyses ciblées a priori, ce qui constitue une première étape primordiale vers l'identification de leurs sources. Ce type d'approche permettra d'alimenter les réflexions sur l'établissement de listes de substances à surveiller en priorité, de mieux comprendre pourquoi un bon état écologique n'est pas atteint et pourrait donc aider l'implémentation de mesures correctives efficaces.

Mieux caractériser les composés "inconnus" dans les mélanges complexes dont les produits de transformation : un enjeu considérable en chimie de l'environnement

Hélène Budzinski, Marie-Hélène Dévier, Caroline Gardia-Parège

Université de Bordeaux, EPOC / LPTC – UMR 5805 CNRS, 33405 Talence cedex, France

Dans le contexte des changements environnementaux globaux et plus précisément de l'anthropisation des écosystèmes, la contamination chimique représente toujours un enjeu important en termes de connaissance pour mieux la comprendre, et in fine la réguler et la diminuer. En effet, l'introduction de substances toxiques d'origine synthétique ou naturelle constitue un facteur alarmant de dégradation de la qualité de l'environnement. La dispersion volontaire ou involontaire de nombreuses substances (pesticides, hydrocarbures, métaux, cosmétiques, détergents, biocides, etc.) peut induire une contamination des compartiments environnementaux, même dans des zones reculées. Dans l'environnement, l'existence de molécules toxiques, pour la majorité non encore identifiée, nécessite de trouver des stratégies appropriées pour évaluer la santé de l'environnement naturel, la pollution chimique ayant un impact très fort sur la biodiversité de tous les milieux.

Dans ce contexte de pollution chimique généralisée et avérée, il est donc nécessaire d'améliorer la caractérisation de cette pollution pour, à terme, la réduire soit à la source soit dans les milieux. Les suivis fin et durable de l'évolution de la qualité de l'environnement apparaissent comme un des enjeux scientifique et politique majeurs des décennies à venir. En effet, il est essentiel de pouvoir disposer à tout moment d'informations fiables et documentées sur l'évolution temporelle des teneurs en contaminants anthropiques. Les informations issues de ces données permettront de mesurer l'efficacité des solutions entreprises dans les milieux considérés et d'optimiser la gestion du milieu. Elles serviront également de base pour des critères de décisions législatives. Elles permettront dans un deuxième temps de mettre en évidence les dérives fines de détérioration de la qualité des milieux.

De façon à pouvoir documenter la contamination chimique de la façon la plus exhaustive possible et relier présence des contaminants et impact toxique sur les organismes il est nécessaire de diagnostiquer correctement la pression de contamination. De façon classique les démarches entreprises reposent sur des approches ciblées consistant à rechercher des contaminants, sélectionnés sur la base de résultats d'études de criblage. Cette approche, à condition de disposer des méthodologies modernes ultra-traces requises, est puissante mais insuffisante car on peut passer à côté des composés réellement responsables des effets observés. Il est donc important de développer une approche non ciblée visant à identifier des contaminants inconnus ou non ciblés (par exemple des produits de transformation des molécules parents). En effet si la chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse en tandem (GC-MS/MS) et la chromatographie en phase liquide couplée à la spectrométrie de masse en tandem (LC-MS/MS) sont les techniques de référence pour l'analyse des micro-polluants dans les milieux environnementaux, permettant d'atteindre des limites de détection de plus en plus faibles (de l'ordre du ng/L, voire inférieures), et ayant permis la mise en évidence et le suivi de nombreuses familles de polluants chimiques (pesticides, composés perfluorés, médicaments et produits de soins corporels, détergents, plastifiants, hormones, etc. issus de produits utilisés dans la vie courante, dans l'industrie et dans l'agriculture), elles impliquent une sélection préalable des composés à rechercher. Si cette sélection est imparfaite ou incomplète elle ne permettra pas de cibler les « bons » composés et ainsi elle amènera à des conclusions erronées quant à la qualité des milieux et au lien présence/effet toxique. La spectrométrie de masse à haute résolution (HRMS) permettant quant à elle une approche non ciblée sans a priori est en train de faire évoluer la recherche sans a priori des contaminants organiques. La formule chimique de composés inconnus peut être obtenue par la mesure de la masse exacte des composés avec une bonne précision. La fragmentation des composés permet ensuite d'identifier la structure la plus vraisemblable parmi celles possibles. L'utilisation de la HRMS a déjà permis de progresser dans la caractérisation des métabolites et des produits de dégradation des composés organiques (photodégradation, biodégradation dans le traitement des eaux ...). Les approches HRMS peuvent également être implémentées dans le développement de l'Analyse Dirigée par les Effets (EDA). En effet l'approche EDA est particulièrement adaptée à la caractérisation des matrices complexes environnementales qui contiennent des milliers de molécules dont la plupart sont inconnues. Ces composés inconnus difficiles à caractériser d'un point de vue chimique peuvent l'être plus facilement et de façon plus sensible d'un point de vue biologique. Il reste toutefois à passer du concept à l'application réelle et à optimiser le couplage avec la chimie dans la phase finale d'identification basée sur les techniques de spectrométrie de masse notamment à haute résolution. Cette approche peut permettre de faire le lien entre présence et potentiel effet biologique/toxique des composés identifiés et quantifiés. L'intérêt de l'approche EDA pour le diagnostic environnemental est d'identifier les molécules dangereuses effectivement présentes sur site, lesquelles sont le plus souvent non prises en compte par les analyses ciblées a priori, ce qui constitue une première étape primordiale vers l'identification de leurs sources. Ce type d'approche permettra d'alimenter les réflexions sur l'établissement de listes de substances à surveiller en priorité, de mieux comprendre pourquoi un bon état écologique n'est pas atteint et pourrait donc aider l'implémentation de mesures correctives efficaces.