

Positionnement et actions d'AQUAREF sur l'analyse non ciblée pour la surveillance des milieux aquatiques

BRGM: Anne TOGOLA; C. Soulier

INERIS : F Lestremau; V Dulio

Irstea : C. Margoum; C. Miège

LNE : S. Lardy-Fontan; J. Cabilic

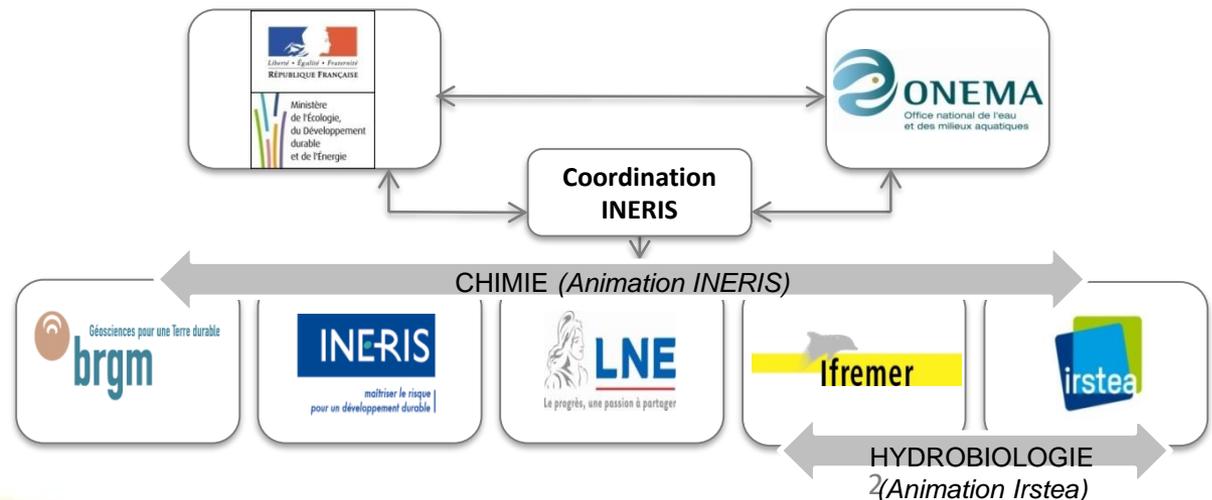
Un besoin...

- Surveillance
 - pilier de la politique de l'eau (DCE, 2000 et ses directives filles, puis DCSMM, 2008)
 - en France, mobilise de multiples acteurs, est basée principalement sur des marchés publics

- Besoin des pouvoirs publics : assistance pour la définition et la mise en œuvre de la surveillance
Rapport de l'Inspection générale de l'Environnement préconisant la création d'un laboratoire de référence réunissant les laboratoires des établissements publics exerçant dans le domaine de l'eau (2006)

Une organisation centrée sur l'expertise collective

- Accord de partenariat entre les 5 membres (2007 puis 2011)
- Soutien du MEDDE et de l'ONEMA

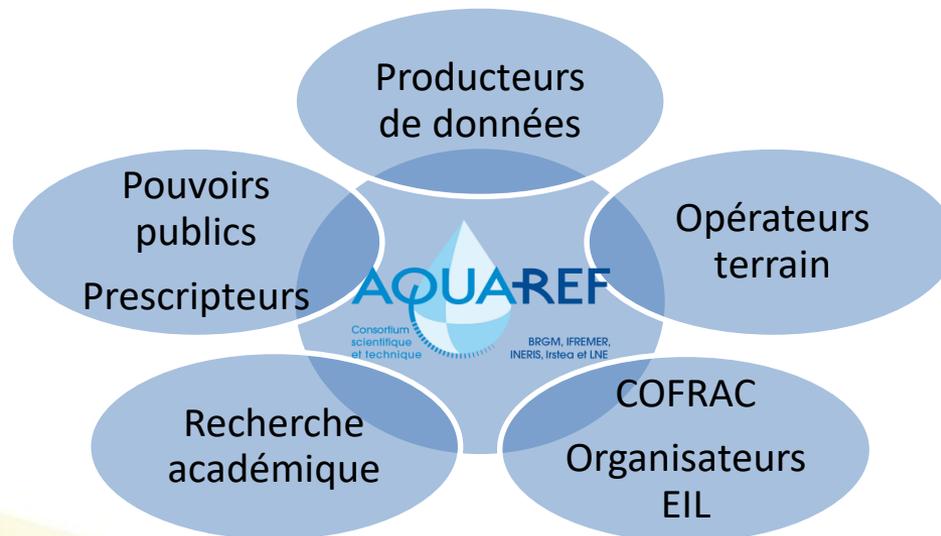


Des missions confiées par les pouvoirs publics



- **Élaborer des règles relatives aux processus de mesure, de prélèvement et d'analyse afin de fiabiliser la qualité des données de surveillance**
- Constituer une force de proposition pour l'anticipation de la surveillance
- Représenter la France dans les groupes d'experts techniques européens

Un rôle d'interface entre les acteurs de la surveillance



Améliorer la qualité des données de chimie

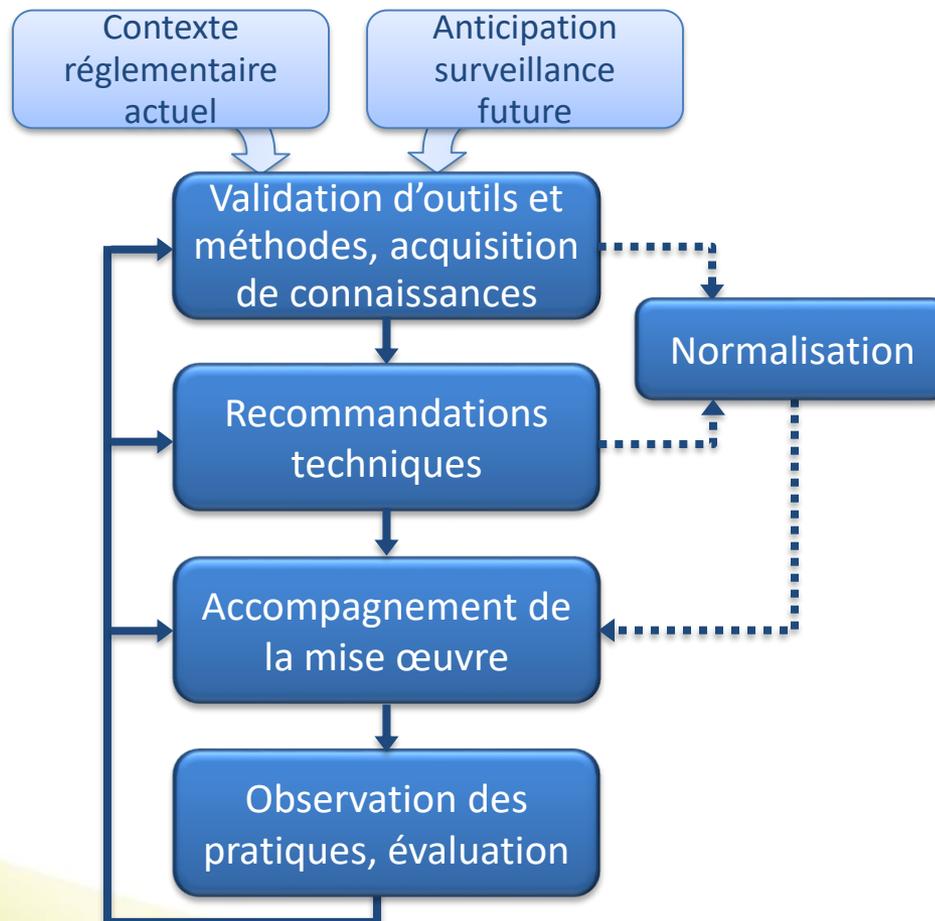


macro et micropolluants organiques, métaux traces

➤ Sur toute la chaîne d'acquisition de la donnée

➤ En tenant compte des besoins actuels et en préparant le futur

➤ Aux différents stades de l'amélioration et de l'encadrement des pratiques, dans un processus d'amélioration continue



⇒ rapports d'études, notes techniques, fiches méthodes, ...

⇒ projets de normes

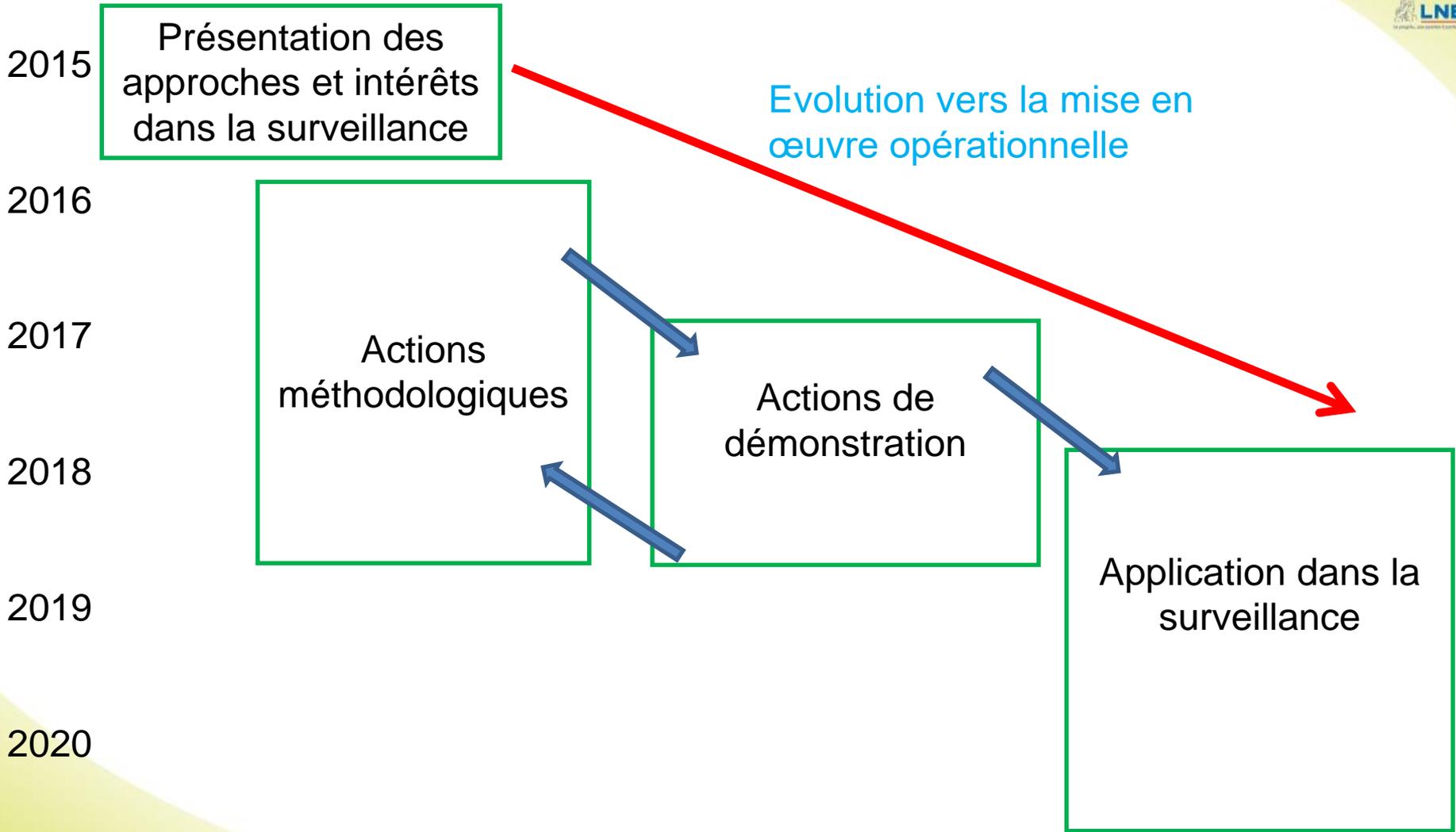
⇒ guides techniques + appui aux besoins des prescripteurs

⇒ information, journées techniques, référentiels formation, ... + appui aux commanditaires

⇒ essais collaboratifs, visites terrain, ...

Anticiper la surveillance de demain : le screening environnemental

Les actions AQUAREF sur le screening



2015 : Note de positionnement

- L'intérêt de ces techniques dans la surveillance
- Ce qui est fait en Europe
- Les apports de cette technique
- Les verrous identifiés

RAPPORT DE POSITIONNEMENT SUR L'UTILISATION DE LA SPECTROMETRIE DE MASSE HAUTE RESOLUTION POUR LE CRIBLAGE ENVIRONNEMENTAL

Thème F
**Métrologie pour l'anticipation de la future surveillance et
l'amélioration des connaissances sur les substances émergentes**

A. Togola, S. Lardy-Fontan, F. Lestremau, C. Soulier Avec la collaboration de
C Margoum et P. Bados

Décembre 2015

Programme scientifique et technique
Année 2015

Document final

En partenariat avec



Avec le soutien de

et de

- Des précisions sur le processus d'acquisition

Echantillon
Eau
EIP
(Sédiments
Biote)



Extraction
La plus exhaustive possible



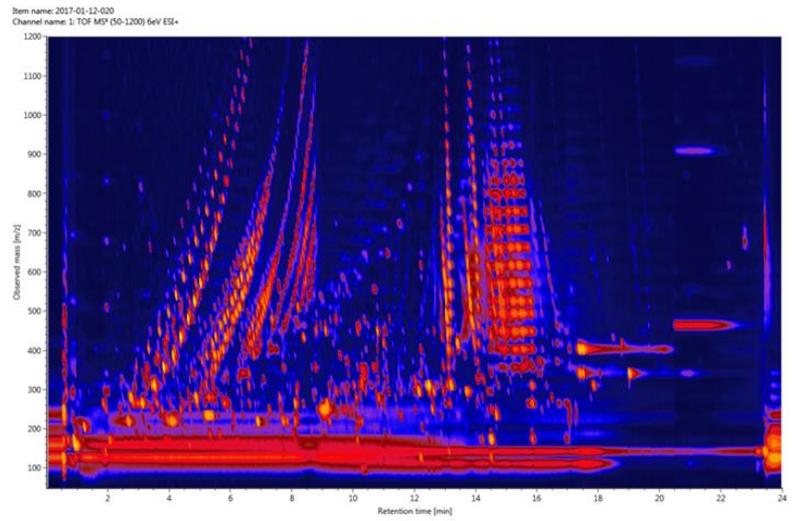
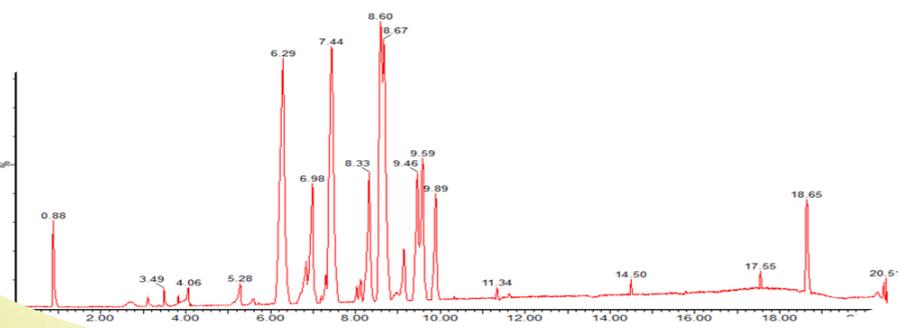
des substances aux propriétés
spécifiques sont exclues



Analyses (MS)
Les plus exhaustives possibles
GC (apolaire)
LC (polaires) deux modes



des substances aux propriétés
spécifiques sont exclues



SCREENING

Suspect

Est –ce que le composé X est dans mon échantillon??

Liste de composés injectés avec la méthodologie mise en œuvre:

- Tous les composés standards à disposition au laboratoire

Liste de composés non injectés

- Base de données fournisseurs
- Bibliographie

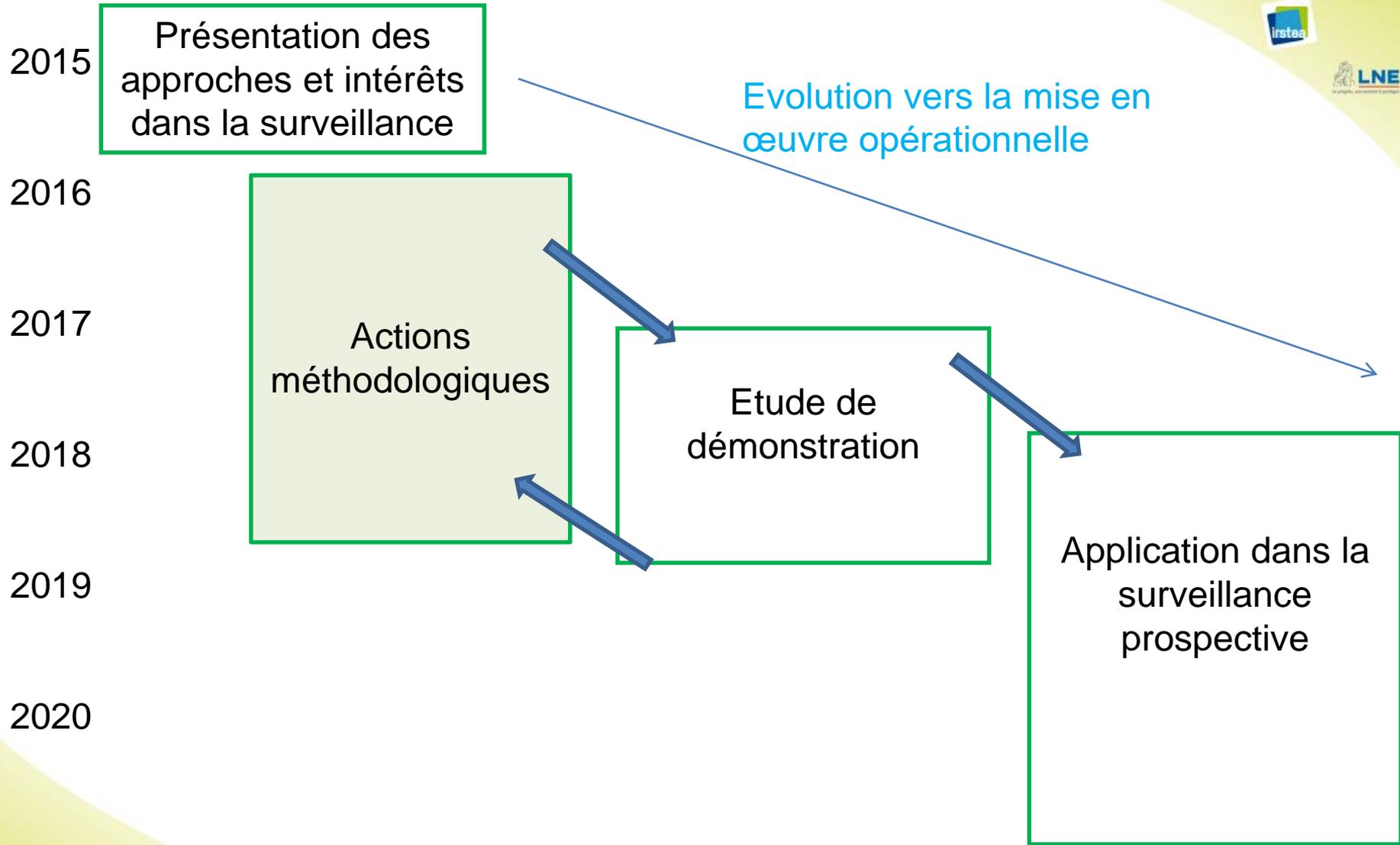
Applicable dans la surveillance

Non ciblé

Qu'y a-t-il dans mon échantillon??

Tous les composés présents dans un échantillon considéré

Applicable ponctuellement, plutôt R et D que routine



Harmonisation des méthodologies : volet analyse

- Impact des méthodes d'analyses
- Traitement (ciblé/suspect)
- Définition de critères communs d'identification
 - Focus sur méthodes LC HRMS non spécifiques
 - Essai collaboratif (11 laboratoires de recherche du « GT NTS »)

Merci !

Exercice 2016

■ À partir d'extraits communs

- ✓ Mélange standard
- ✓ Extrait naturel (SPE)

■ Analyse des échantillons

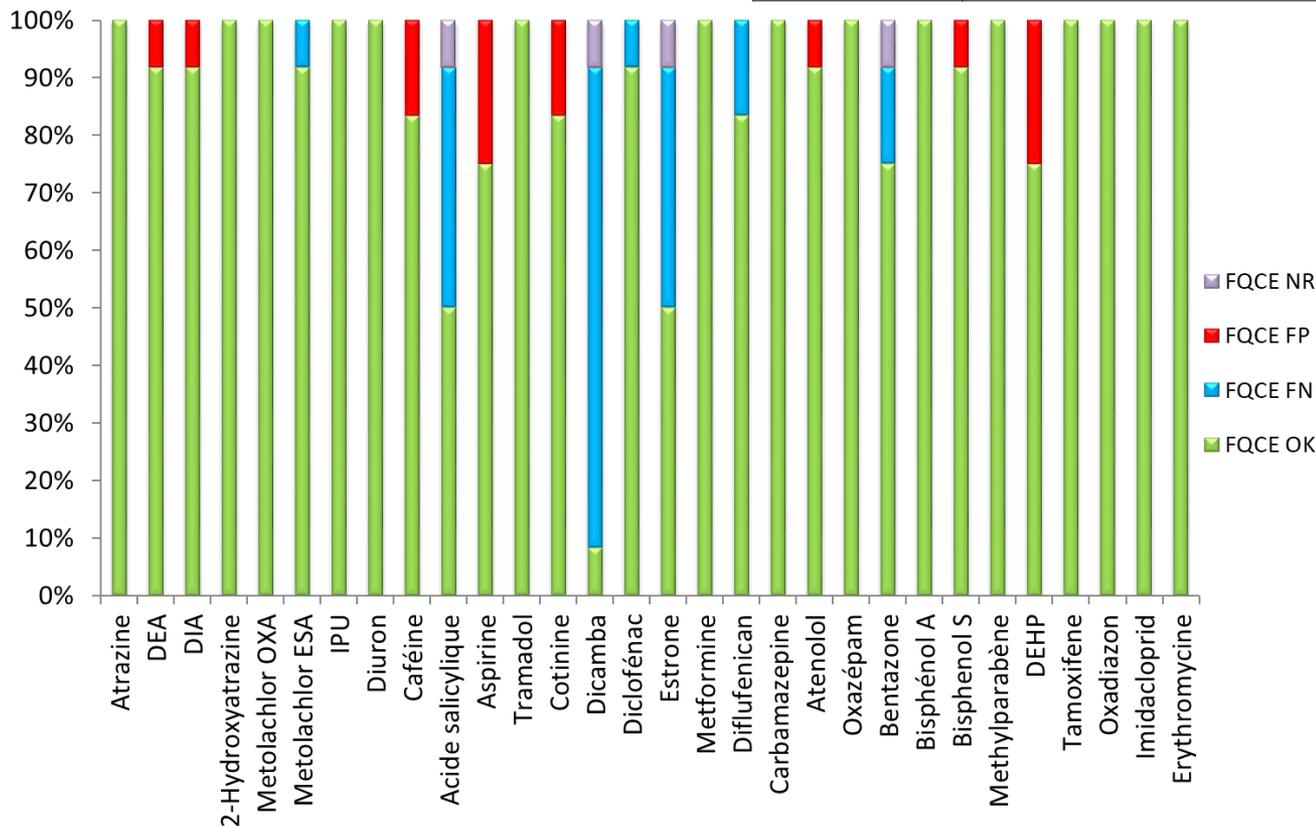
- ✓ Méthode commune
- ✓ Méthode propre à chaque laboratoire

■ Traitement des résultats

- ✓ Liste de composés ciblés « AQUAREF »
- ✓ Liste propre à chaque laboratoire
- ✓ Demande complémentaire

Résultats sur le mix de standards

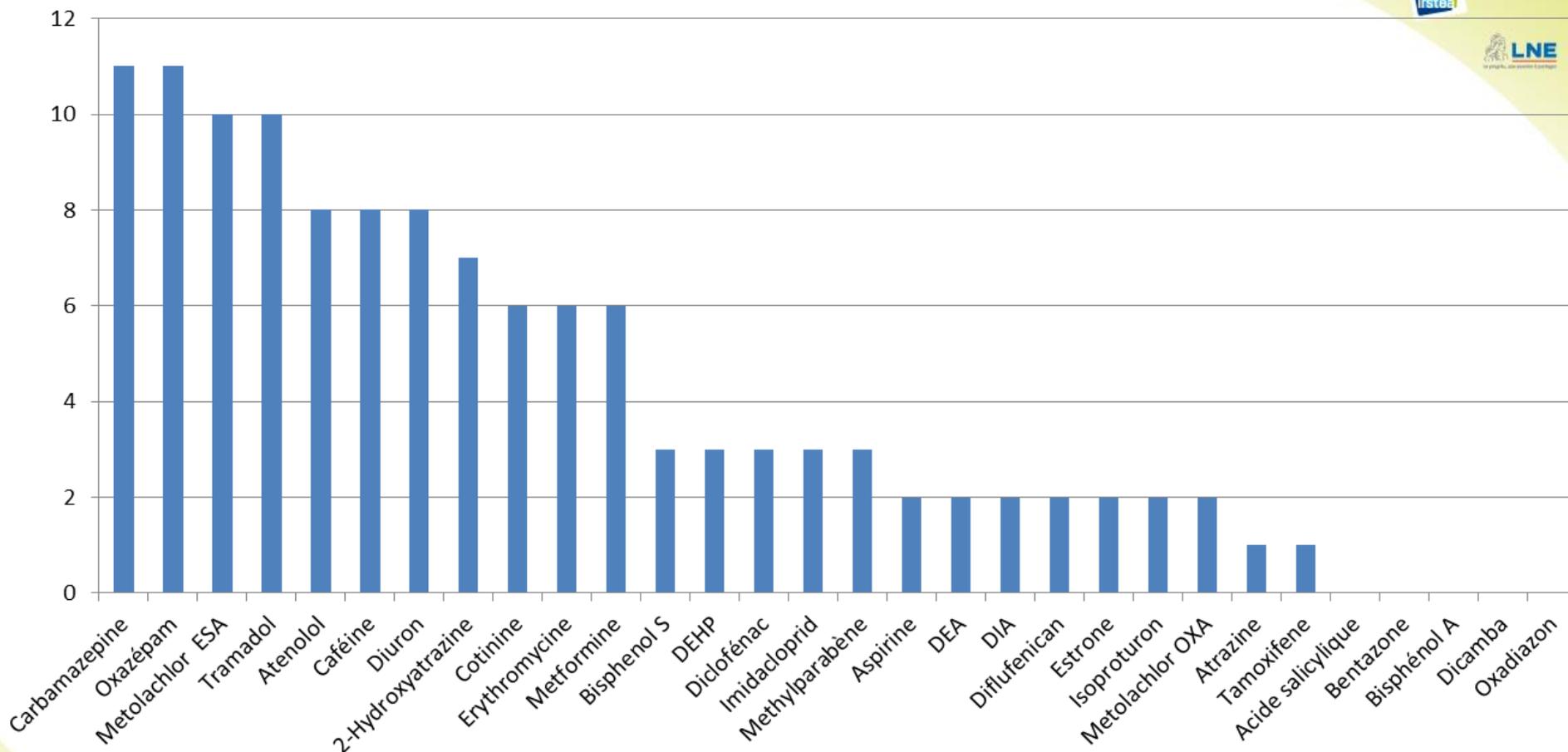
OK	MOLECULE PRESENTE DANS MELANGE ET DETECTEE PAR LABO
FAUX NEGATIF	MOLECULE PRESENTE DANS MELANGE MAIS NON DETECTEE PAS LABO
FAUX POSITIF	MOLECULE NON PRESENTE (SPIKEE) DANS MELANGE MAIS DETECTEE PAR LABO
NR	MOLECULE NON RECHERCHEE



Difficultés essentiellement en ESI neg (sensibilité, ex oestrone)
Pollution ex DEHP

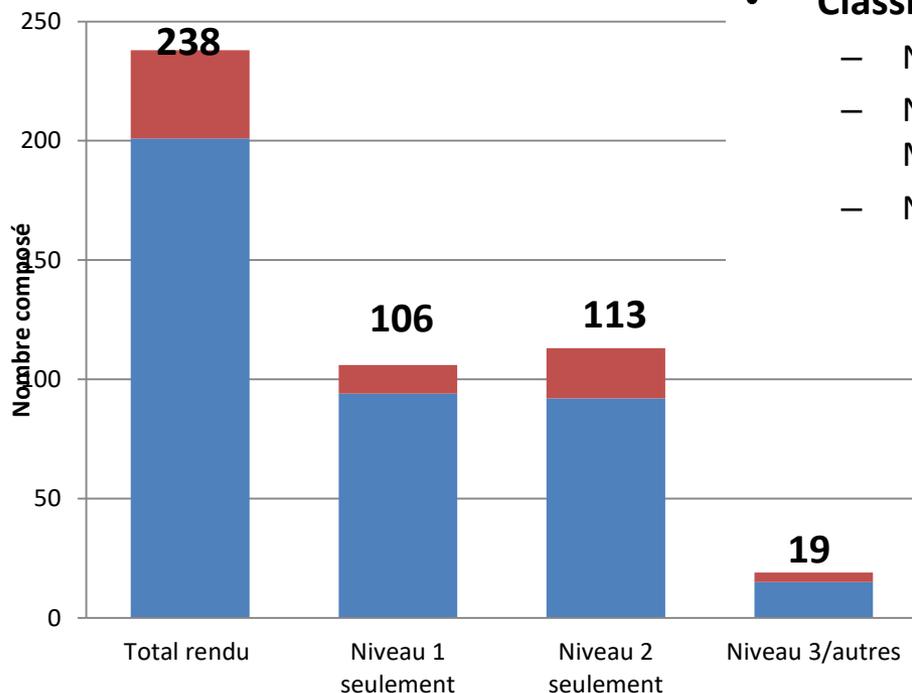
Résultats sur échantillon naturel

nb détection



Résultats homogènes sur les molécules les plus conventionnelles
CBZ, OXA, METOLACHLOR ESA, TRAMADOL

Bilan global molécules détectées hors liste AQUAREF

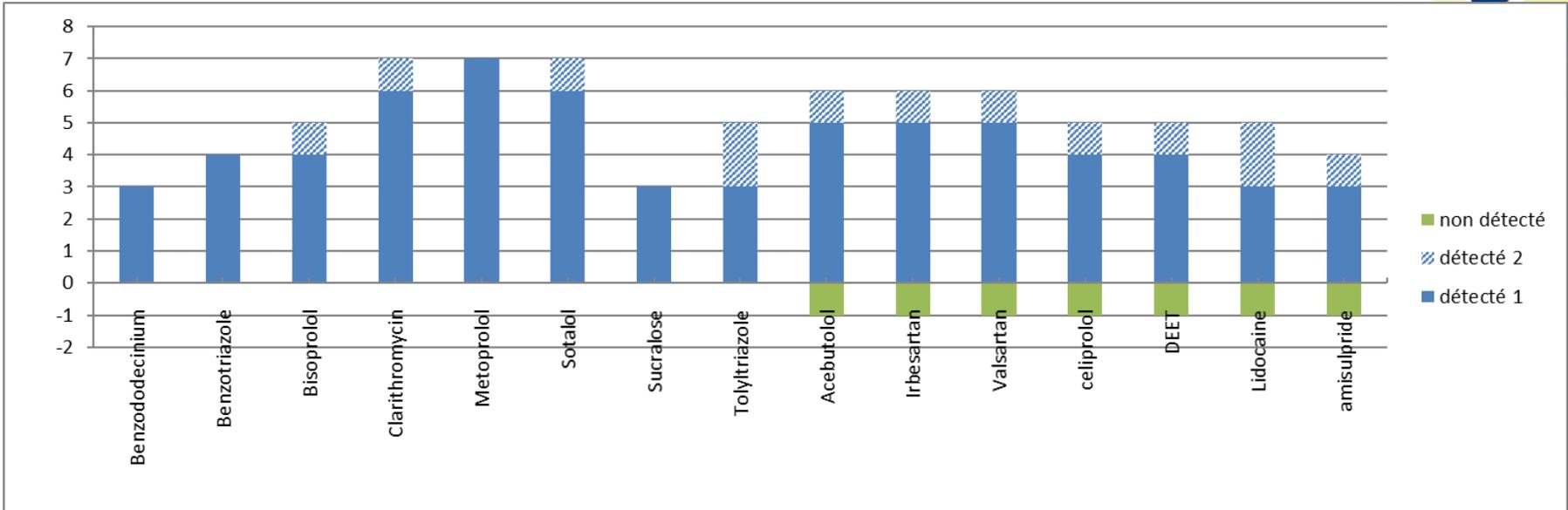


Classification

- Niveau 1 : standard au laboratoire
- Niveau 2 : pas de standard /travail sur BDD (avec spectre MS/MS)
- Niveau 3 : masse..

	Total rendu	Niveau 1 seulement	Niveau 2 seulement	Niveau 3/autres
ES+	201	94	92	15
ES-	37	12	21	4

Intérêt de pouvoir mutualiser les BDD
Faiblesse sur l'ESI neg



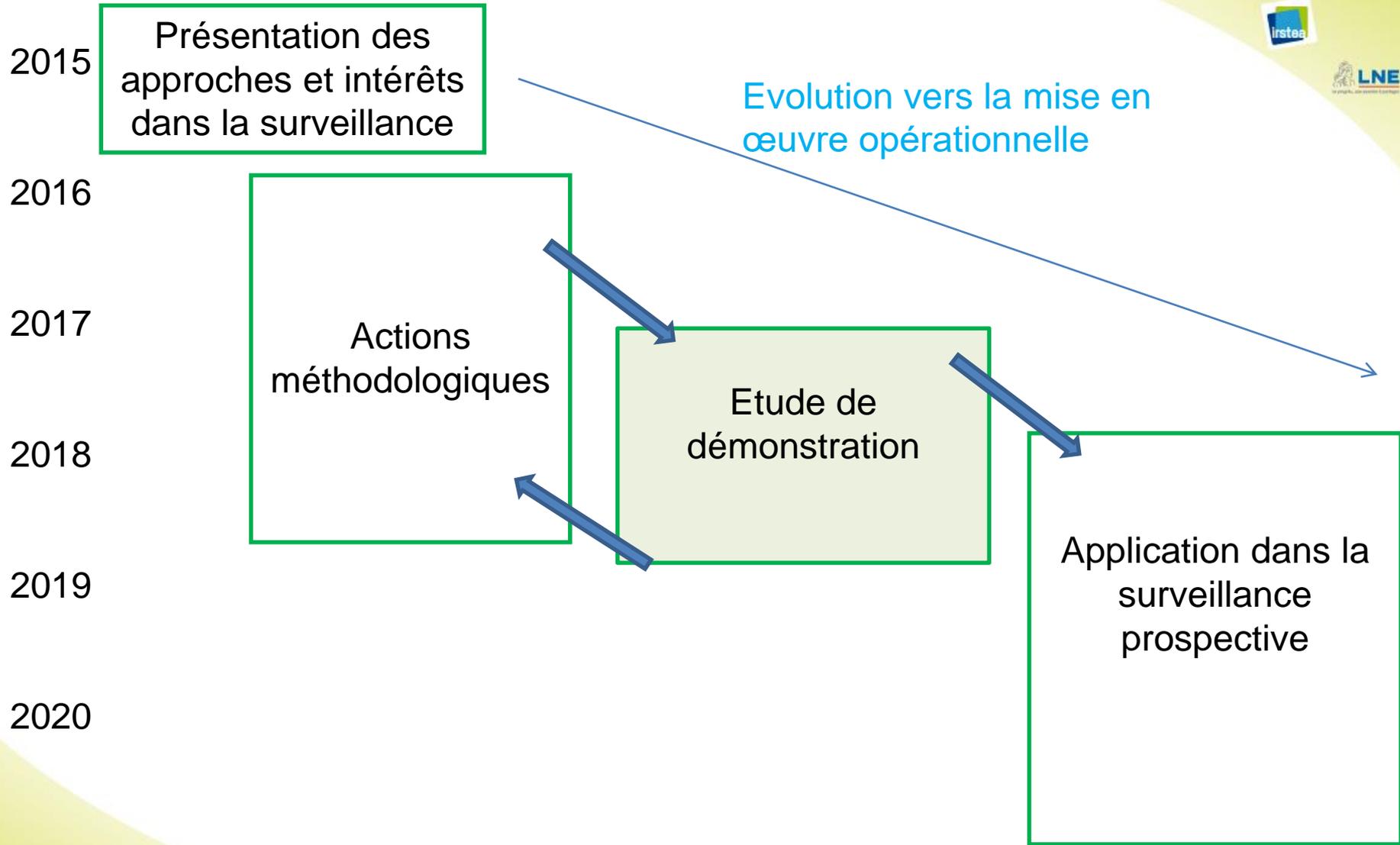
Exemple de résultats détaillés

Besoin d'améliorer la communication sur le niveau de confiance de l'identification

- critères d'identification
- limites de détection

Harmonisation des méthodologies : extraction

- Impact de l'extraction sur l'analyse
- Méthode de compromis
- Essai de différentes méthodologies
 - Essais de différentes cartouches
 - Effet pH
 - Effet élution
- Choix d'une méthode la plus large possible
- Utilisation de traceurs d'extraction pour couvrir le plus large spectre de composés



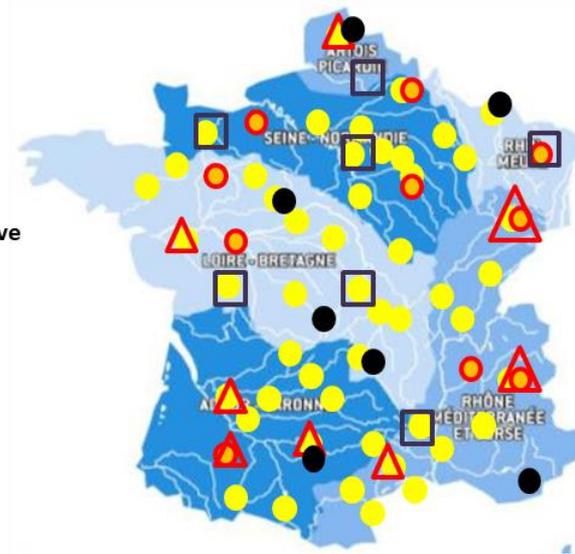
LE RESEAU DE SURVEILLANCE PROSPECTIVE

Objectif de mise en place d'un réseau pérenne de sites

□ #1 Watch List
26 sites

△ #2 Etude Prospective
70 sites

● #3 SPAS
350 sites



● #4 Outils innovants
23 sites

● #5 Outils biologiques
in vitro/in vivo
23 sites = #4

● #6 R&D
Surveillance Biote
20 sites

Identifier de nouvelles molécules d'intérêts
Evaluer de nouveaux outils pour la surveillance

Actions d'archivage environnemental

DEMO : Mise en œuvre actions de démonstration autour du screening environnemental sur une sélection de 20 stations

- ⇒ 2018 collecte des échantillons / EAU et EIP-POCIS
- ⇒ analyses,
- ⇒ 2018-2019 traitements « suspect » à partir de diverses BDD
- ⇒ Objectifs : améliorer les préconisations, évaluer la faisabilité, démontre le mise en œuvre des traitements des données

EMNAT-NTS : Archivage « NTS » des échantillons de la campagne nationale

- ⇒ Sur une sélection de 85 échantillons (115 échantillons, certains sur les 3 campagnes)
- ⇒ réalisation SPE/ UPLCQ TOF - LLE/GCMS selon méthode harmonisée AQUAREF.
- ⇒ Objectifs : démarrer la constitution d'une base de données « virtuelle »

Réflexion sur la mise en œuvre d'échantillothèque physique et spectrothèque

- ⇒ PI de la donnée, communication, diffusion, accessibilité...
- ⇒ CDC spectrothèque nationale, européenne ...
- ⇒ Réflexion sur la bancarisation BDD nationale
- ⇒ Echange avec le SANDRE pour tracer l'information

Fortes interactions avec les laboratoires européens: le réseau NORMAN

Le RTI (Retention Time Index) : solution de référence permettant de corriger les décalages de TR selon les méthodes afin de pouvoir comparer des jeux de données différents, utiliser des bases de données de diverses origines etc...

Digital Sample Freezing Platform : Echantillothèque digitale d'échantillons (spectres) géoréférencés

NORMAN Massbank: base de données de spectres (dont HRMS)

Conclusions

Le screening environnemental :

- un outil de Recherche mais aussi un potentiel atout pour la surveillance

- Une nécessité d'homogénéiser les pratiques dans cet objectif
 - AQUAREF
 - GT national « NTS » : lieu d'échange

- Un besoin de communiquer sur les possibilités et les limites

- Encore des travaux à mener....

Merci !