

Les micropolluants organiques : méthodologies innovantes pour mieux les explorer dans les rejets et les milieux aquatiques

*Madame Miège est directrice de recherche en chimie environnementale à l'INRAE. Ses travaux contribuent à produire des connaissances sur **les sources, l'occurrence et le devenir des micropolluants organiques dans les milieux aquatiques**. Elle développe **des outils et des stratégies innovants** pour permettre, **sur le terrain**, un échantillonnage représentatif dans le temps et, **dans le laboratoire**, des analyses moléculaires ciblées et non ciblées par chromatographie et spectrométrie de masse.*

Monsieur Ducrocq est docteur en chimie environnementale. Ses travaux consistent à développer des méthodes d'analyses non ciblées par spectrométrie de masse à haute résolution, appliquées à des échantillons environnementaux pour explorer la diversité moléculaire des contaminations. Son expertise porte en particulier sur le développement de workflows pour le traitement de grands jeux de données avec des outils et logiciels en libre d'accès (transparents et évolutifs).

Introduction

Les micropolluants organiques : définition

Les micropolluants sont des molécules issues de la synthèse industrielle que l'on retrouve, malheureusement, dans l'environnement, dans les différents compartiments, comme l'eau, les sols et l'air. Ils ont une action polluante à des concentrations infimes, une action toxique ou écotoxique¹ pour tout ou partie des organismes ou écosystèmes.

On entend maintenant beaucoup parler de ces micropolluants dans les médias, en particulier de leur présence dans les milieux aquatiques. Il s'agit de tensioactifs² dans les lessives, de retardateurs de flamme³, comme les PCB sur nos tissus pour limiter les départs de feu, sur nos canapés..., ou encore de pesticides⁴ dans nos jardins. On consomme aussi des produits pharmaceutiques qui ne sont

pas parfaitement métabolisés et que l'on peut retrouver dans les eaux usées, on y retrouve également des hormones, des agents humectants, des filtres UV⁵, des cosmétiques, des colorants, des conservateurs issus des matrices alimentaires...

Notion de limites planétaires

En 2009, un groupe de chercheurs internationaux a mis en avant 9 domaines potentiellement dangereux pour l'environnement et dont il fallait suivre la progression en définissant des « limites planétaires » à ne pas franchir.

Le présent chapitre concerne la limite qui correspond à la pollution chimique, c'est-à-dire à l'introduction d'entités nouvelles dans la biosphère. Depuis 2022, elle correspond à la 5^e limite planétaire⁶ franchie sur les 9 limites définies (*Figure 1*). On peut d'ailleurs voir sur la *figure 1* que l'on a dépassé en la matière la limite verte (la limite d'espace de vie protégé et préservé), et que l'on est dans la zone orange, donc dans un risque accru pour la santé de l'environnement et des êtres humains.

La pollution chimique est difficile à quantifier, mais on évalue à 350 000 le nombre de produits chimiques qui sont mis sur le marché, dans le

1. Écotoxique : propriété d'une substance chimique qui cause des dommages aux écosystèmes, c'est-à-dire aux communautés d'êtres vivants et à leurs interactions avec leur environnement.

2. Tensioactifs : composés chimiques utilisés dans les produits comme les lessives, qui permettent de mélanger l'eau et les graisses pour nettoyer plus efficacement.

3. Retardateurs de flamme : substances chimiques appliquées sur des matériaux (comme les tissus) pour réduire leur inflammabilité. Exemple : les PCB (polychlorobiphényles), interdits depuis 1987.

4. Pesticides : produits chimiques utilisés pour tuer ou contrôler des organismes nuisibles comme les insectes, les mauvaises herbes ou les champignons.

5. Filtres UV : substances présentes dans les cosmétiques comme les crèmes solaires pour protéger la peau des rayons ultraviolets du soleil.

6. Limite planétaire : concept scientifique définissant les seuils à ne pas dépasser pour garantir la stabilité de l'environnement terrestre et la sécurité humaine.

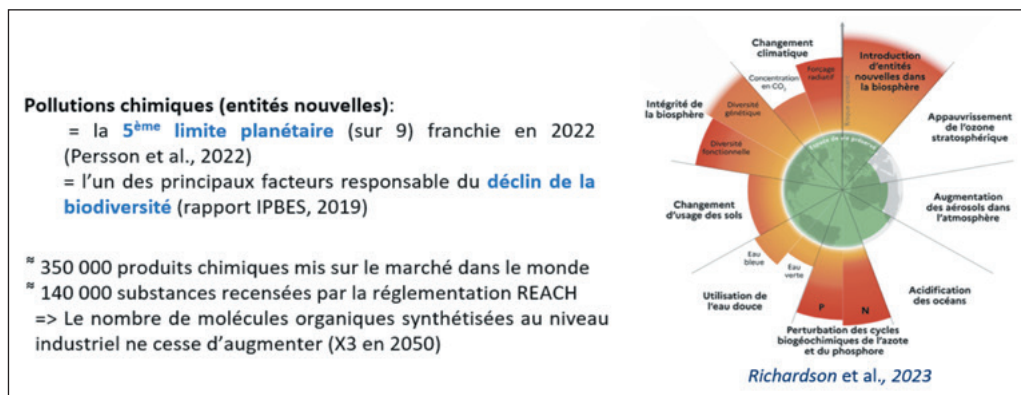


Figure 1

Illustration des 9 limites planétaires de protection de l'environnement. Sur sa partie verte, le diagramme montre les 9 domaines identifiés : leur évolution est marquée en couleur orange.

monde – un chiffre imprécis, mais sûrement très élevé. On évalue aussi à 140 000 le nombre de substances qui sont recensées par la réglementation REACH⁷ qui recense les molécules et les risques associés, et permet éventuellement d'en limiter les usages. Quoi qu'il en soit, ce nombre, même s'il est variable, et bien qu'il existe différentes méthodes pour l'évaluer, est grand. Il ne cesse d'augmenter et il est prévu qu'il soit encore triplé d'ici 2050.

Pour ce qui concerne les milieux aquatiques, une surveillance réglementaire est mise en œuvre avec la directive-cadre sur l'eau (DCE⁸).

7. Réglementation REACH : réglementation européenne sur les produits chimiques, qui impose aux entreprises d'évaluer et de gérer les risques liés aux substances qu'elles produisent ou importent.

8. Directrice-cadre sur l'eau (DCE) : règlement européen visant à protéger les ressources en eau (rivières, nappes phréatiques, lacs) et à surveiller les substances dangereuses présentes dans l'eau.

Elle est basée sur des listes de substances prioritaires⁹, ainsi que sur des listes de substances émergentes¹⁰ qui seront éventuellement priorisées si jamais on se rend compte qu'elles sont dangereuses.

Ces listes vont couvrir à peu près une centaine de substances, loin des chiffres énoncés juste avant. Et il y a aussi beaucoup de substances inconnues, parce qu'il y a des résidus de production industrielle, ou parce que, une fois dans les milieux, ces substances peuvent se dégrader, se transformer en d'autres

9. Substances prioritaires : substances chimiques identifiées comme particulièrement dangereuses pour l'environnement et la santé, et qui nécessitent une surveillance et une réglementation spécifiques.

10. Substances émergentes : nouvelles substances chimiques détectées dans l'environnement, pour lesquelles les risques ne sont pas encore totalement connus mais qui pourraient devenir pré-occupants.

substances. La directive-cadre sur l'eau est donc en constante évolution : les listes sont mises à jour en fonction des connaissances qui évoluent. Pour explorer ces contaminations, on développe des outils d'échantillonnage et d'analyse, lesquels sont également transférés, quand ils sont suffisamment mûrs, pour améliorer cette surveillance réglementaire.

1 L'échantillonnage sur le terrain : vers une représentativité temporelle améliorée

1.1. Les échantillonneurs intégratifs passifs (EIP)

Le premier outil, présenté ici, sert à améliorer l'échantillonnage des micropolluants dans les eaux. Un des défis à relever est d'être représentatif dans le temps. Une solution serait

de multiplier les échantillons, mais cela multiplierait les coûts. Des outils qui intègrent la contamination dans le temps ont été mis au point : **ce sont les échantillonneurs intégratifs passifs (EIP¹¹)**.

Le POCIS¹² est un exemple d'échantillonneur passif. Cet EIP comprend une phase réceptrice, maintenue en sandwich entre deux membranes poreuses et enserrée par deux anneaux métalliques (**Figure 2**). Le POCIS est placé dans l'eau où il est exposé

11. Échantillonneur intégratif passif (EIP) : dispositif utilisé pour capturer et concentrer les micropolluants présents dans l'eau sur une longue période, sans utiliser d'énergie active comme des pompes.

12. POCIS : Polar Organic Chemical Integrative sampler. Type d'échantillonneur passif conçu pour collecter les micropolluants hydrophiles (qui aiment l'eau), comme certains pesticides et médicaments.



Figure 2

Schéma et photographie d'un EIP (échantillonneur passif intégratif) : le POCIS.

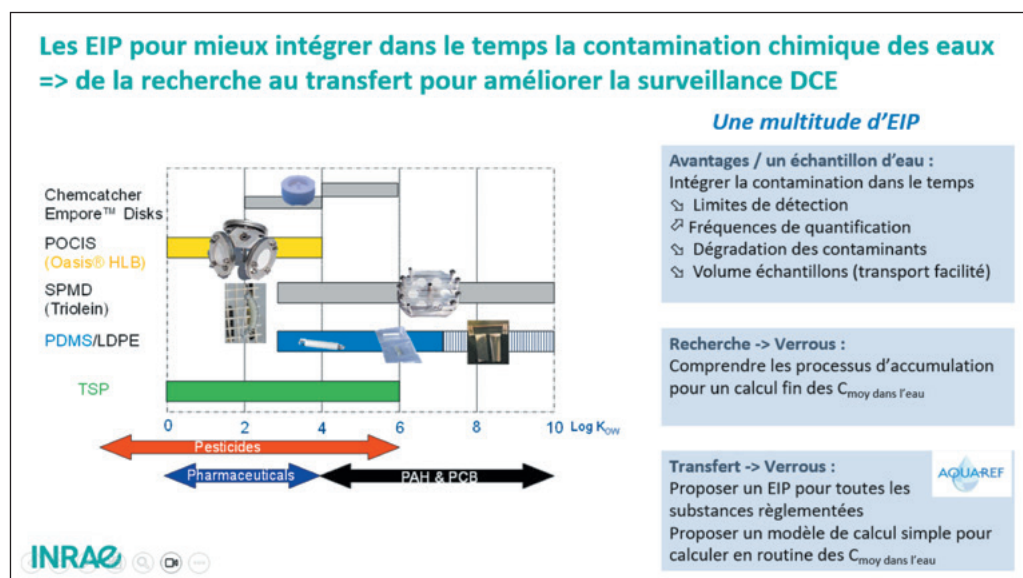
jusqu'à quatorze jours. Les micropolluants présents dans l'eau migrent et s'accumulent à l'intérieur de l'EIP par diffusion chimique passive. Pas besoin de pompe, pas besoin d'énergie : cela se fait tout seul via un phénomène de gradient de concentration et d'affinité pour la phase réceptrice.

Après quatorze jours dans les rivières (durée classique d'exposition), le POCIS est ramené au laboratoire, où l'on analyse les molécules qu'il contient. Au préalable, le POCIS a été calibré par des expérimentations en laboratoire, pour déterminer des cinétiques d'accumulation pour chaque micropolluant et des taux d'échantillonnage. Au final, à partir des concentrations mesurées dans le POCIS, il est possible de recalculer des concentrations moyennées

sur la durée d'exposition dans l'eau. On arrive donc à des résultats comme : « Sur les quatorze jours d'exposition, il y a 10 ng/L dans l'eau en moyenne pour telle substance, etc. »

Il y a une multitude de variantes de ces dispositifs (**Figure 3**) pour capter le large panel de molécules qui existent. Ainsi, pour les molécules hydrophiles¹³, à gauche, on utilise par exemple les POCIS, qui sont bien adaptés pour capter des produits pharmaceutiques et des pesticides polaires ; pour les molécules les plus

13. Hydrophile : qualité des substances qui ont une affinité avec l'eau, c'est-à-dire qui s'y dissolvent ou s'y mélangent facilement. Elles sont caractérisées par un coefficient de partage entre octanol et eau (K_{ow}) qui est faible ($\log K_{ow} < 3$).



La diversité des EIP pour capter le large panel de micropolluants en fonction de leur hydrophilie ou hydrophobie (mesurée par leur K_{ow} : coefficient de partage entre octanol et eau).

hydrophobes¹⁴, à droite, comme les PCB, les PAH¹⁵, on utilise par exemple des membranes en silicone. Dans les eaux souterraines prélevées *via* des piézomètres, les EIP utilisés sont nécessairement de tailles plus petites, comme les Chemcatcher ou les TSP (tiges en silicone polaire).

Les EIP permettent non seulement d'intégrer la contamination dans le temps, mais aussi d'abaisser les limites de détection, et donc d'augmenter les fréquences de quantification de tous ces contaminants. Comme les mesures ne se font pas dans l'eau mais dans les EIP, cela limite la dégradation des molécules piégées, ainsi que le volume et le poids des échantillons. Incidemment, cela facilite le transport pour des campagnes de prélèvement éloignées.

Les EIP ont été étudiés en recherche et développement depuis plus d'une vingtaine d'années. Le défi en recherche consiste à comprendre les processus d'accumulation de façon « fine », et à proposer des modèles mathématiques pour expliquer tous ces processus et recalculer de la façon la plus précise possible la concentration moyennée dans l'eau sur la durée d'exposition.

14. Hydrophobe : qualité des substances qui n'ont pas d'affinité avec l'eau, c'est-à-dire qui ne s'y dissolvent pas ou très peu (exemple : huiles). Elles sont caractérisées par un coefficient de partage entre octanol et eau (Kow) qui est élevé ($\log Kow > 3$).

15. PAH : composés chimiques formés lors de la combustion de matières organiques (charbon, pétrole) et souvent toxiques pour l'environnement.

Après une vingtaine d'années de recherche sur ces outils, ils ont pu être transférés pour la surveillance réglementaire. Cela a été organisé avec Aquaref, le laboratoire national de référence pour la surveillance des milieux aquatiques. Il s'agissait de proposer un EIP pour chaque substance réglementée, et de simplifier les modèles de calcul de la concentration moyenne dans l'eau pour que ces EIP soient utilisables en routine par tous les acteurs de la surveillance.

1.2. Démonstration de la pertinence des EIP pour la surveillance réglementaire des eaux – exemple du POCIS

Un avantage des POCIS est d'abaisser les limites de quantification des substances. Le défi est plus difficile avec des substances hydrophiles qu'avec des substances hydrophobes ; il s'agit de trouver des phases qui permettent de les piéger et de les concentrer *in situ* pour, *in fine*, améliorer les seuils de quantification au laboratoire.

La **figure 4** montre que, pour les substances réglementées, le facteur d'abaissement des seuils de quantification entre échantillonnage par POCIS *versus* échantillonnage ponctuel d'eau varie entre 1,5 et 25, ce qui permet de beaucoup mieux voir la contamination.

À titre d'exemple, le graphe de la **figure 5** illustre le suivi du Tébuconazole, un pesticide, dans la rivière du Gier (Rhône), au sud de Lyon. Pendant une année, nous avons mené en continu des campagnes successives d'échantillonnage de

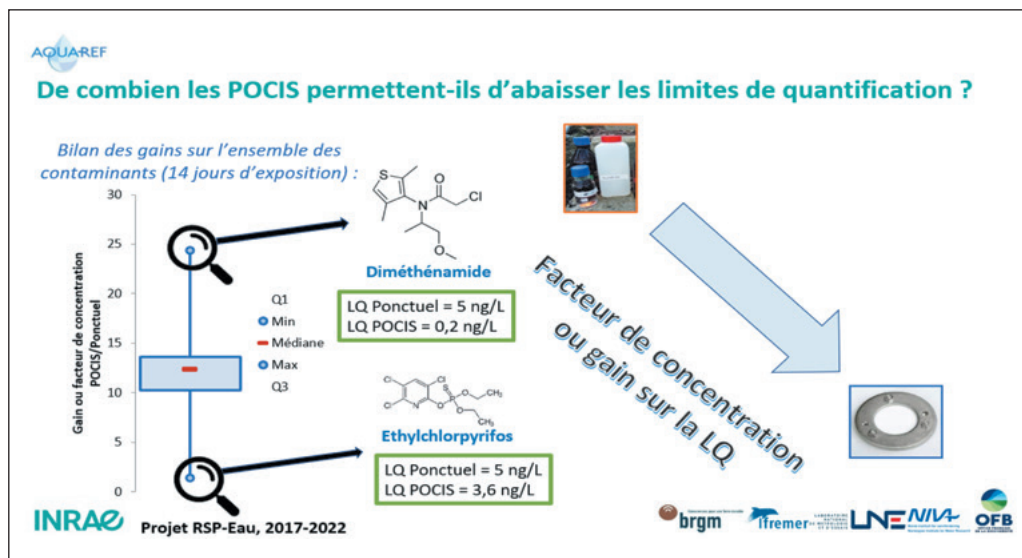


Figure 4
 Échantillonnage par POCIS versus échantillonnage ponctuel d'eau : amélioration des limites de quantification (LQ) des micropolluants.

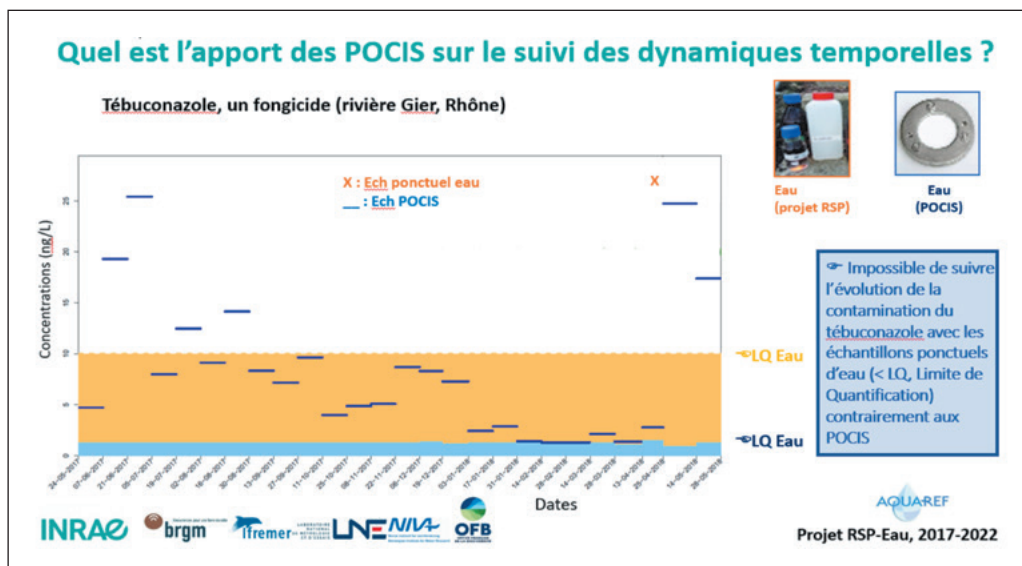


Figure 5
 Graphique montrant la mesure du Tébuconazole dans l'eau du Gier (Rhône) pendant un an.

quatorze jours. Les résultats avec l'échantillonnage par POCIS sont figurés par les traits bleus. La limite de quantification dans l'eau obtenue pour le Tébucanazole avec les POCIS se situe aux alentours d'un nanogramme par litre, alors qu'avec les échantillonnages ponctuels d'eau, elle est 10 fois plus élevée (10 ng/L).

Au final, avec les échantillons d'eau, on ne peut absolument pas suivre la dynamique temporelle de contamination par le Tébucanazole, puisqu'il n'est quantifié qu'une seule fois (dans l'échantillon ponctuel d'eau du 25 avril 2018). Dans tous les autres échantillons ponctuels d'eau, soit on est en dessous de la limite de quantification de 10 ng/L, soit on a prélevé à un moment où la contamination n'était pas suffisamment élevée pour être détectée.

Pour en savoir plus, le site web d'Aquaref (*Figure 6*) rassemble divers documents afin de faciliter le transfert de ces outils : avec des guides

pour les utiliser sur le terrain, des guides pour les analyser dans les laboratoires, des calculateurs pour évaluer les concentrations moyennes des micropolluants dans l'eau¹⁶. Sur ce site web sont aussi disponibles des supports de formation, ainsi qu'un rapport de synthèse sur l'étude menée au niveau national pour démontrer leur pertinence pour la surveillance réglementaire¹⁷.

Ces outils sont maintenant inscrits dans la réglementation française, plus précisément dans l'arrêté de surveillance des rivières et des eaux côtières (en date du 26 avril 2022). Les POCIS sont donc conseillés pour les molécules polaires, et les membranes en silicone pour les molécules apolaires.

16. <https://www.aquaref.fr/chimie/eip-echantillonnage-integratif-passif>

17. <https://www.aquaref.fr/surveillance-prospective-evaluation-pertinence-echantillonneurs-integratifs-passifs-eip-surveillance-0>



Figure 6

Présentation de la plateforme web Aquaref.

2 Méthodologies d'analyses moléculaires pour explorer les rejets et les milieux aquatiques

Les méthodologies présentées dans ce paragraphe concernent les analyses moléculaires en laboratoire. Les échantillons collectés sur le terrain (e.g. des échantillons passifs, des eaux, des sédiments, des poissons...) sont rapportés au laboratoire, où ils sont analysés pour déterminer les molécules qu'ils contiennent.

Dans ce paragraphe, nous présentons les stratégies d'analyses « non ciblées » qui utilisent des techniques de chromatographie couplée à la spectrométrie de masse haute résolution (HRMS) (**Figure 7**). Le but de ces stratégies est d'élargir la liste des molécules étudiées par rapport à des stratégies « ciblées », en explorant les échantillons sans *a priori*, c'est-à-dire en prenant en compte toute l'information produite par les instruments d'analyse et en essayant de comprendre à quelles molécules elle correspond.

Ces travaux ne sont pas encore au stade du transfert pour la surveillance réglementaire, mais ils sont au stade de recherche et développement. Le verrou à lever est le développement de *workflows*¹⁸, c'est-à-dire des étapes successives pour trier et interpréter l'énorme quantité d'informations générées, avec

utilisation d'outils informatiques et statistiques. Il ne suffit plus d'être chimiste : il faut désormais être chimio-statisticien ou chimio-informaticien pour arriver à comprendre les données issues des appareils de spectrométrie de masse à haute résolution.

Les trois approches possibles pour des analyses moléculaires de contaminations dans les échantillons environnementaux sont décrites ci-après (**Figure 8**).

La première approche, l'**analyse ciblée** classique, utilise la spectrométrie de masse à basse résolution. Pour cette stratégie, il faut disposer des étalons (i.e. solution de concentration connue préparée par dilution de la molécule pure) pour chaque molécule, et il est alors possible d'affecter un nom à chaque composé, ainsi qu'une concentration précise. Par exemple, nous avons des méthodes qui ont été développées en laboratoire pour une vingtaine de composés



Figure 7

Photo d'un instrument d'analyse moléculaire : appareil de chromatographie et de spectrométrie de masse haute résolution (temps de vol).

18. *Workflow* : ensemble des étapes et des méthodes utilisées pour traiter et analyser des données scientifiques, souvent à l'aide d'outils informatiques.

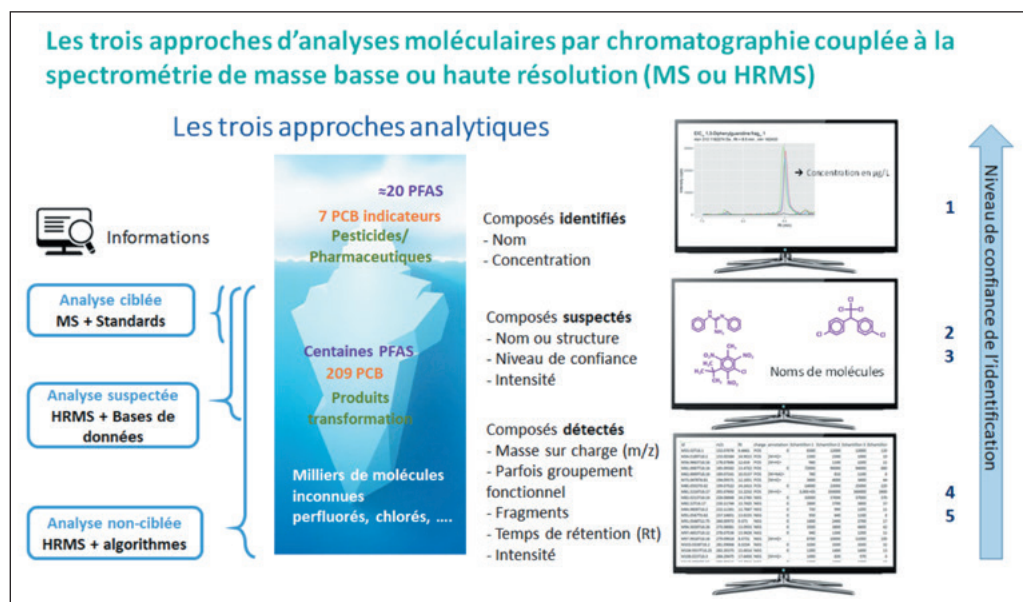


Figure 8

Les trois approches analytiques pour caractériser les micropolluants organiques dans les échantillons environnementaux.

perfluorés¹⁹ (PFAS), pour une trentaine de pesticides ou une quarantaine de produits pharmaceutiques. Cela permet de prédéfinir ce que l'on cherche, et éventuellement de le trouver dans les échantillons.

Pour élargir ce panel de molécules, la deuxième approche, dite d'**analyse suspectée**, n'a pas besoin d'étalon, mais utilise des bases de données moléculaires et la spectrométrie de masse à haute résolution. Cela va permettre de rechercher un plus grand nombre de molécules. Ainsi, pour les PFAS, cela permet d'étudier plusieurs

centaines de composés. Pour les PCB, il est possible de couvrir les 209 congénères. Les produits de transformation, que l'on ne connaît pas *a priori*, peuvent aussi être explorés. D'ailleurs, ceux-ci peuvent être plus toxiques et plus dangereux que leurs produits parents. Les informations que l'on obtient sur ces molécules sont leurs noms ou une structure chimique. Sans étalon analytique, l'identité du composé n'est pas certaine à 100 % et sa concentration n'est pas disponible, mais seulement une intensité relative, beaucoup moins précise que la concentration.

La troisième stratégie est l'**analyse non ciblée**. Elle utilise aussi la spectrométrie de masse à haute résolution mais, cette fois, les stratégies à développer nécessitent

19. Perfluorés : catégorie de molécules chimiques résistantes à la dégradation, souvent toxiques et persistantes, utilisées notamment dans des produits comme les poêles antiadhésives ou les vêtements imperméables.

d'utiliser des algorithmes pour trier la donnée, qui correspond à des milliers d'informations sur des molécules inconnues. Avec l'analyse non ciblée, l'information est moins précise, mais elle permet de couvrir un plus grand nombre de composés. L'information moléculaire que l'on obtient est une masse très précise, l'identification de fragments²⁰, des temps de rétention chromatographique²¹ et une intensité. Parfois, il est possible de mettre en

évidence un atome caractéristique (chlore, brome...) ou un groupement fonctionnel dans la molécule.

À partir de toutes ces informations sur la nature et/ou l'identité des composés, on définit un niveau de confiance²². Pour l'analyse ciblée, le niveau de confiance est le meilleur, soit 1 ; pour l'analyse suspectée, il est de 2 ou 3 ; et pour l'analyse non ciblée, il est de 4 ou 5.

Les techniques utilisées pour identifier les molécules sont d'abord la chromatographie, puis, dans un deuxième temps, la spectrométrie de masse (**Figure 9**).

20. Fragments : petites portions de molécules générées lorsque les molécules originales sont brisées en morceaux lors de l'analyse, ce qui aide à identifier leur structure chimique.

21. Temps de rétention chromatographique : temps que met une substance pour traverser la colonne chromatographique et atteindre le spectromètre de masse.

22. Indice de confiance : échelle utilisée pour indiquer la fiabilité de l'identification d'une molécule en spectrométrie de masse, le niveau 1 étant le meilleur niveau et 5 le moins bon.

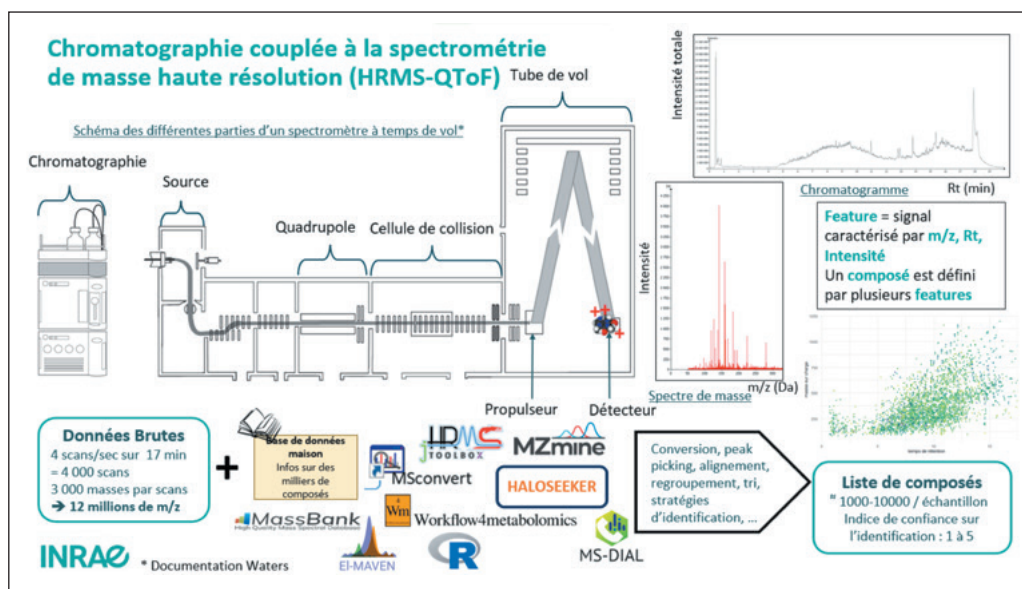


Figure 9

Illustration de l'analyse non ciblée : instruments, étapes et logiciels de traitement des données et type de résultats.

Quand les échantillons arrivent au laboratoire, ils sont soumis à une extraction par solvants des micropolluants qu'ils contiennent ; puis l'extrait est injecté dans le chromatographe pour séparer les molécules et permettre leur transfert dans le spectromètre de masse. Là, elles s'ionisent avant de se fragmenter. Elles passent dans un tube à temps de vol où leur vitesse de passage permet de déterminer une masse très précise, une information précieuse sur leur identité.

En sortie de chromatographie et de spectrométrie de masse, on obtient un chromatogramme et un ensemble de spectres de masse. On appelle un « *feature* » : un signal caractérisé par une masse très précise, un temps de rétention et une intensité. Chaque composé est défini par plusieurs « *features* ».

En fin d'analyse, on obtient, pour chaque échantillon, une quantité de données brutes très impressionnante, jusqu'à 12 millions d'ions avec une masse sur charge. Le challenge est donc là : le traitement statistique et informatique de ces données, et, en mode recherche, la contrainte d'utiliser des logiciels libres (car transparents et évolutifs). Il s'agit de convertir la donnée qui sort de ces appareils sous un format libre, puis de trouver une façon de redessiner les pics, de les aligner, de regrouper ceux qui correspondent à un même composé, de trier ceux qui n'ont pas d'intérêt et de trouver des stratégies pour identifier tous ces composés pour les faire passer d'un

niveau 5 à un niveau 4, puis à un niveau 3, 2, et jusqu'à 1 si confirmation avec un étalon analytique (par analyse ciblée).

Au final, en fonction des échantillons environnementaux, on trouve entre 1000 et 10000 composés par échantillon, avec un niveau de confiance sur leur nature et identité qui varie entre 1 et 5.

3 Exemples de travaux de recherches actuels

3.1. La dégradation des pesticides

Dans son travail de recherche réalisé lors de sa thèse, Kévin Rocco travaillait sur la dégradation des pesticides (*Figure 10*). Il a pris comme molécule d'étude le Tébuconazole, qui est un fongicide retrouvé dans les sols agricoles.

La première étape a été de développer une base de données avec les informations sur les produits de dégradation²³ potentiels du Tébuconazole. Pour cela, il a dû faire une recherche bibliographique, puis il a utilisé des outils de prédiction pour modéliser tous les processus de dégradation possibles afin de dresser une liste des produits de dégradation potentiels, ce qui représentait jusqu'à presque 300 molécules possibles. Puis il a dû utiliser des outils pour prédire les informations

23. Produits de dégradation : substances chimiques résultant de la décomposition d'un composé initial (par des processus naturels ou artificiels comme la lumière, les bactéries ou la chaleur).

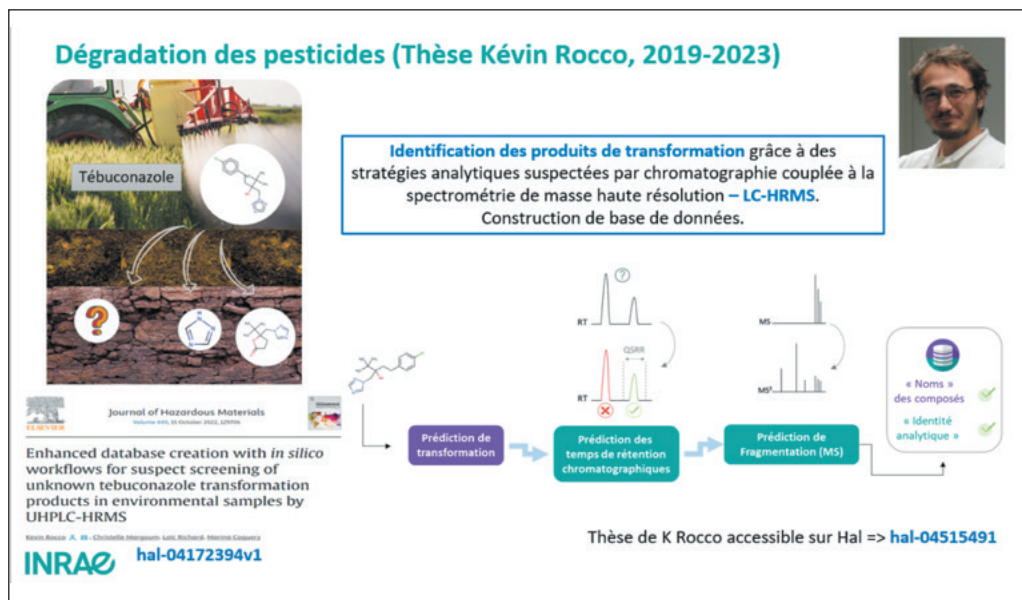


Figure 10

Sujet de thèse sur l'identification des produits issus de la dégradation des pesticides par analyse suspectée.

nécessaires à l'analyse suspectée de ces molécules, comme leurs temps de rétention chromatographique, leurs fragments... Il a appliqué cette base de données et son *workflow* à des échantillons réels collectés sur des sols agricoles, sur lesquels il savait qu'il y avait eu un épandage de Tébuconazole. Il a ainsi mis en évidence six produits de dégradation en quantité significative, qui n'avaient encore jamais été mesurés dans les sols agricoles. Ces six nouvelles molécules doivent maintenant être étudiées plus finement, notamment leurs fréquence et niveau de quantification dans l'environnement et leur toxicité, pour évaluer la pertinence de les surveiller dans l'environnement (sols et eaux), voire d'interdire leur utilisation.

3.2. Exploration de la diversité des contaminations dans les sédiments

Dans le cadre de sa thèse, Tom Ducrocq²⁴ a développé une méthodologie pour explorer la diversité des micropolluants organiques archivés dans les sédiments de rivières.

Dans une première partie, il a développé un *workflow* ; le défi était d'identifier le maximum de micropolluants organiques d'intérêt émergent (*i.e.* peu connus), voire aussi des micropolluants inconnus, dans les empreintes HRMS générées par les analyses non ciblées de divers sédiments (Figure 11). Dans une deuxième partie,

24. Tom Ducrocq (2025), *Exploration des micropolluants organiques dans les sédiments du Rhône par analyse non-ciblée*, thèse de doctorat de l'Université Claude Bernard Lyon 1.

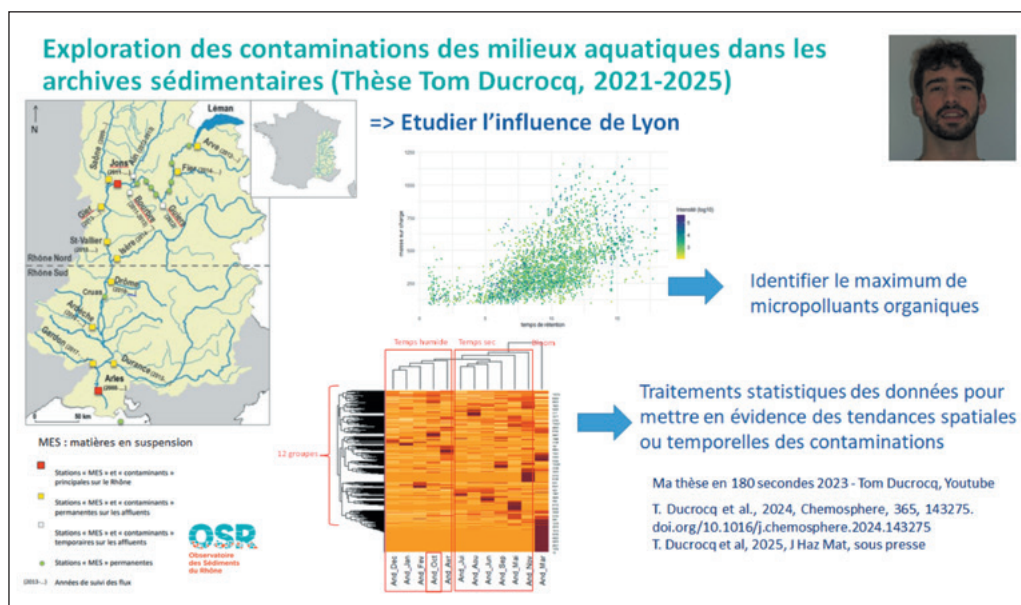


Figure 11

Sujet de thèse sur l'exploration de la diversité des micropolluants dans les sédiments par analyses non ciblées.

Tom a développé des stratégies de traitements statistiques des données pour mettre en évidence des tendances spatiales ou temporelles des contaminations.

Sur une sélection de plusieurs échantillons de sédiments collectés dans le Rhône et la Saône, en amont et en aval de Lyon, Tom a d'abord procédé par **analyse ciblée** avec les molécules et les méthodes que nous avons au laboratoire. Cela couvrait une centaine de molécules (pesticides et pharmaceutiques) à rechercher dans ces échantillons. Il a ainsi mis en évidence la présence de 42 micropolluants qu'il a pu quantifier (identification avec un niveau de confiance 1 ; voir **figures 9 et 13**).

Il a ensuite mis en œuvre une **analyse suspectée** en utilisant une base de données qu'il

a alimentée avec 3 000 molécules potentiellement archivées dans les sédiments. Cela lui a permis de mettre en lumière 114 nouvelles molécules (avec un niveau de confiance 2 ; voir **figures 9 et 13**) : des pharmaceutiques, des cosmétiques, des pesticides, ainsi que quelques produits industriels, dont des perfluorés, des plastifiants, et aussi des produits naturels issus de la dégradation de la matière organique végétale et animale. En étudiant les séries de composés avec plus ou moins de groupements CF_2^{25} , il a pu identifier de nouveaux composés perfluorés. Et en procédant de même avec les séries de

25. CF_2 : groupe chimique – constitué d'un atome de carbone lié à deux atomes de fluor – caractéristique des composés perfluorés.

composés contenant plus ou moins de groupements CH_2 ²⁶, il a identifié de nouveaux bis-phénols (avec un niveau de confiance 3 ; voir **figures 9 et 13**).

Puis il a complété son exploration, cette fois par **analyse non ciblée**. Tom a recherché les

molécules halogénées²⁷ avec l'étude des profils isotopiques en utilisant un logiciel en libre accès (HaloSeeker). Il s'est focalisé sur la recherche des molécules avec des atomes de fluor ou de chlore. Cela lui a permis de mettre en évidence la présence de 954 composés chlorés et 109 composés

26. CH_2 : groupe chimique – constitué d'un atome de carbone lié à deux hydrogènes.

27. Avec au moins un atome d'halogène, *i.e.* soit le fluor F, soit le chlore Cl, soit le brome Br, soit l'iode I.

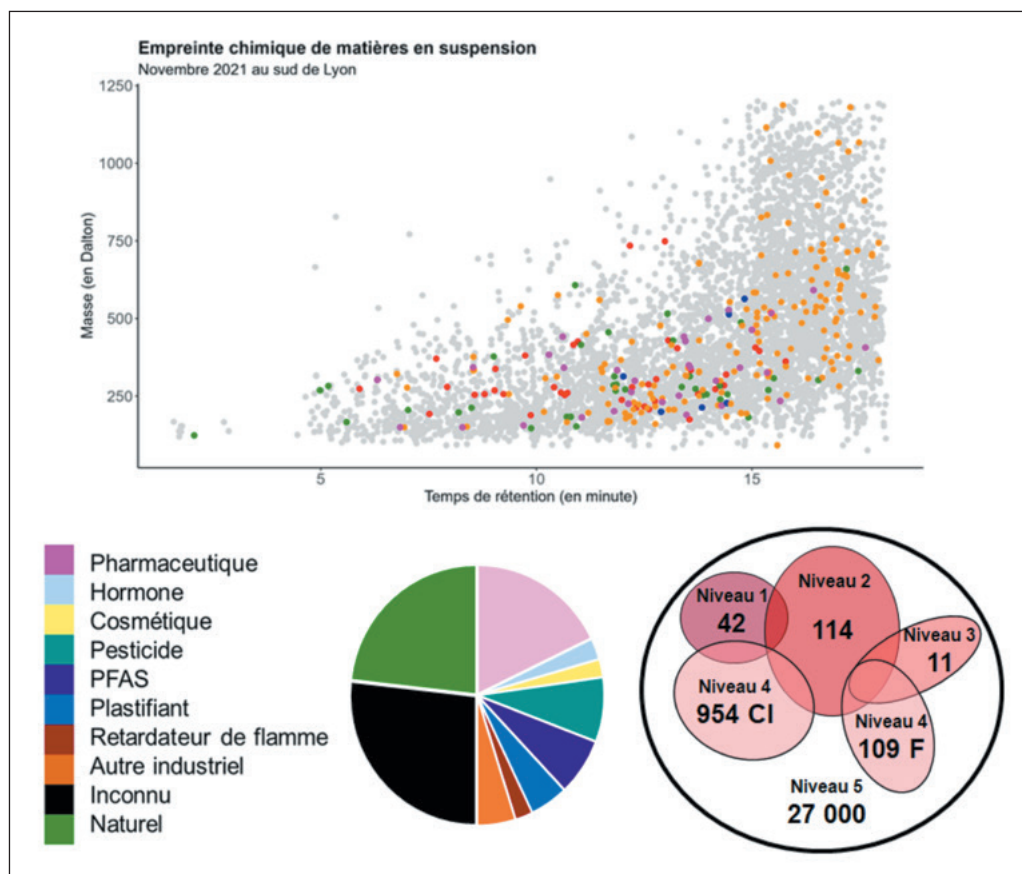


Figure 12

Identification des composés sur une sélection de plusieurs échantillons collectés dans le Rhône et la Saône, en amont et en aval de Lyon. En haut : l'empreinte HRMS (avec les couleurs représentant les niveaux de confiance). En bas, à gauche : la diversité des familles de molécules et leur proportion. En bas, à droite : le nombre de molécules mises en évidence (selon le niveau de confiance).

fluorés, sans l'information précise sur leur nom (avec un indice de confiance de 4 ; voir [figures 9 et 13](#)). La [figure 12](#) permet d'illustrer le nombre de molécules mises en évidence par Tom, avec les niveaux de confiance associés. Au final, sur ces échantillons de sédiments collectés autour de Lyon, Tom a identifié 1230 molécules environ (niveaux de confiance de 1 à 4). Cela représente environ 5 % de l'information contenue dans l'empreinte HRMS (1230 molécules identifiées sur les 27 000 détectées). Ce résultat est assez classique. Il reste encore des recherches à mener pour identifier un plus

grand nombre de molécules dans ces empreintes HRMS et améliorer les niveaux de confiance. L'enjeu est de développer des *workflows*, si possible avec des logiciels libres et transparents, pour faciliter leur évolution. Il y a aussi un enjeu d'automatisation, pour faciliter ce travail d'exploration des gros jeux de données générées par HRMS.

Cette empreinte HRMS contient une multitude d'informations sous-exploitées. Une perspective dans nos recherches est de « bancariser » ces empreintes HRMS en complément des banques d'échantillons environnementaux (*i.e.* mettre en place des banques d'échantillons électroniques, en plus des physiques). De cette façon, il sera possible, dans dix ans, d'étudier des échantillons collectés aujourd'hui (*i.e.* faire des analyses rétrospectives), et ainsi de mettre en évidence la présence de micropolluants que l'on ne connaît pas encore dans des échantillons actuels.

En appliquant sa stratégie d'analyse à des échantillons collectés en amont et en aval de Lyon, Tom a aussi pu faire ressortir des tendances spatiales de contamination ([Figure 13](#)), avec, par exemple, des pesticides spécifiques dans la Saône en amont de Lyon, des bisphénols spécifiques dans le Rhône en amont de Lyon (probablement issus de l'Ain et de la « Plastics Vallée »), des perfluorés spécifiques en aval du couloir de la chimie, au sud de Lyon.

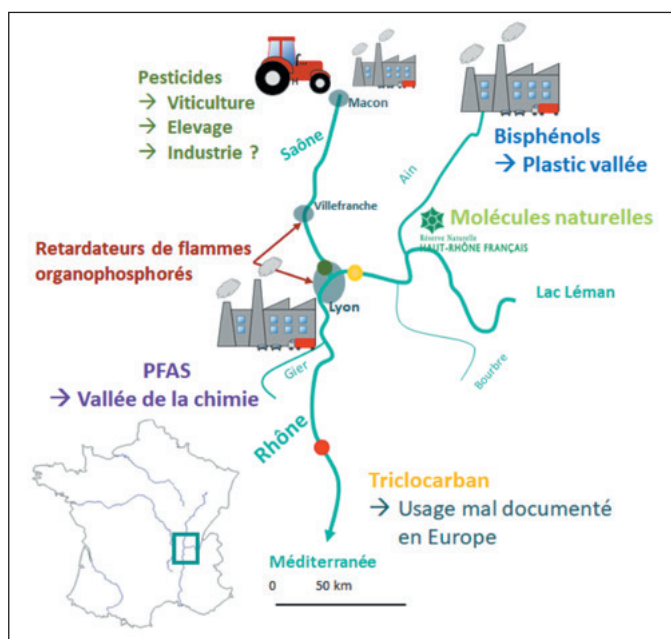


Figure 13

Mise en évidence de tendances de contamination autour de Lyon.

Conclusion

Il y a trois décennies, on ne s'intéressait pas à la nature des micropolluants, d'origine anthropique, présents dans les rivières et autres zones aquatiques. L'amélioration des instruments et stratégies d'analyses moléculaires a permis d'améliorer les connaissances sur ces polluants invisibles (sources, niveaux de contamination et devenir dans l'environnement). Finalement, plus on en cherche, plus on en trouve...

Ces recherches scientifiques sont là pour répondre à une demande sociale actuelle et permettre de réfléchir à des solutions pour mieux gérer les pollutions liées aux activités humaines (industrielles et domestiques). La santé environnementale conditionne très directement la santé humaine : on parle maintenant de « Santé unique » (concept OneHealth). Pour permettre d'agir et d'empêcher la dégradation de l'environnement et de la santé, l'enjeu est maintenant une meilleure diffusion et utilisation des connaissances produites par les chercheurs vers les citoyens et les politiques.