



LE SCREENING CHIMIQUE

Identification de nouveaux micropolluants et produits de dégradation pour compléter le diagnostic chimique

A. Bruchet

Cirsee Suez Environnement : A. Bruchet, N. Noyon
Université de Bordeaux : H. Budzinski, K. Le Menach
Irstea : C. Miège, M.J. Capdeville

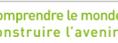


INTRODUCTION

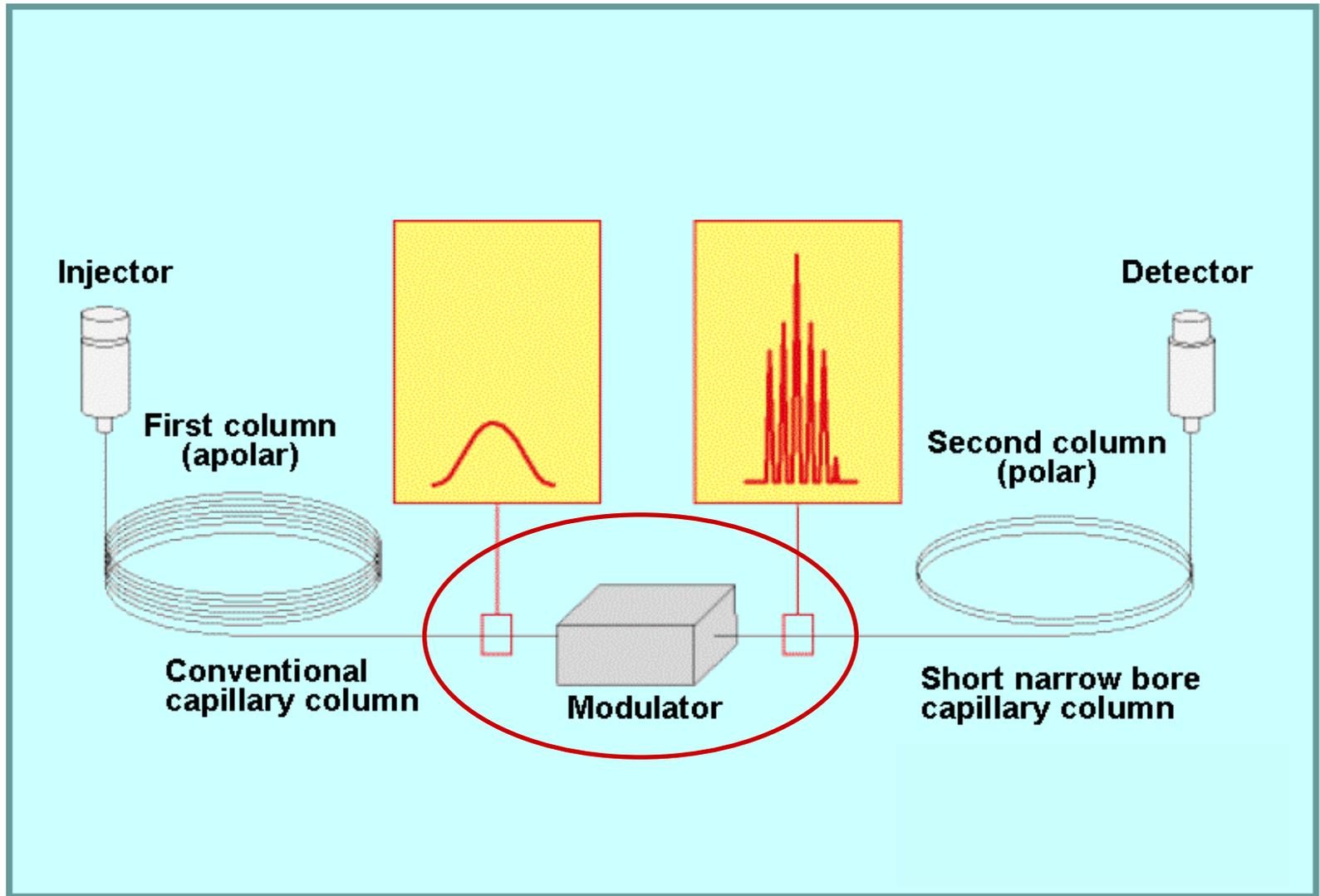
Quelques centaines de composés cibles ont été quantifiés dans les eaux résiduaires urbaines (projets Ampères, Armistiq, ECHIBIOTEB) mais des milliers de composés peuvent être détectés par chromatographie bidimensionnelle (GCxGC) dans des ERU brutes (Semard et al, 2009). **Chimie ciblée** → on ne trouve que ce qu'on cherche

Objectifs :

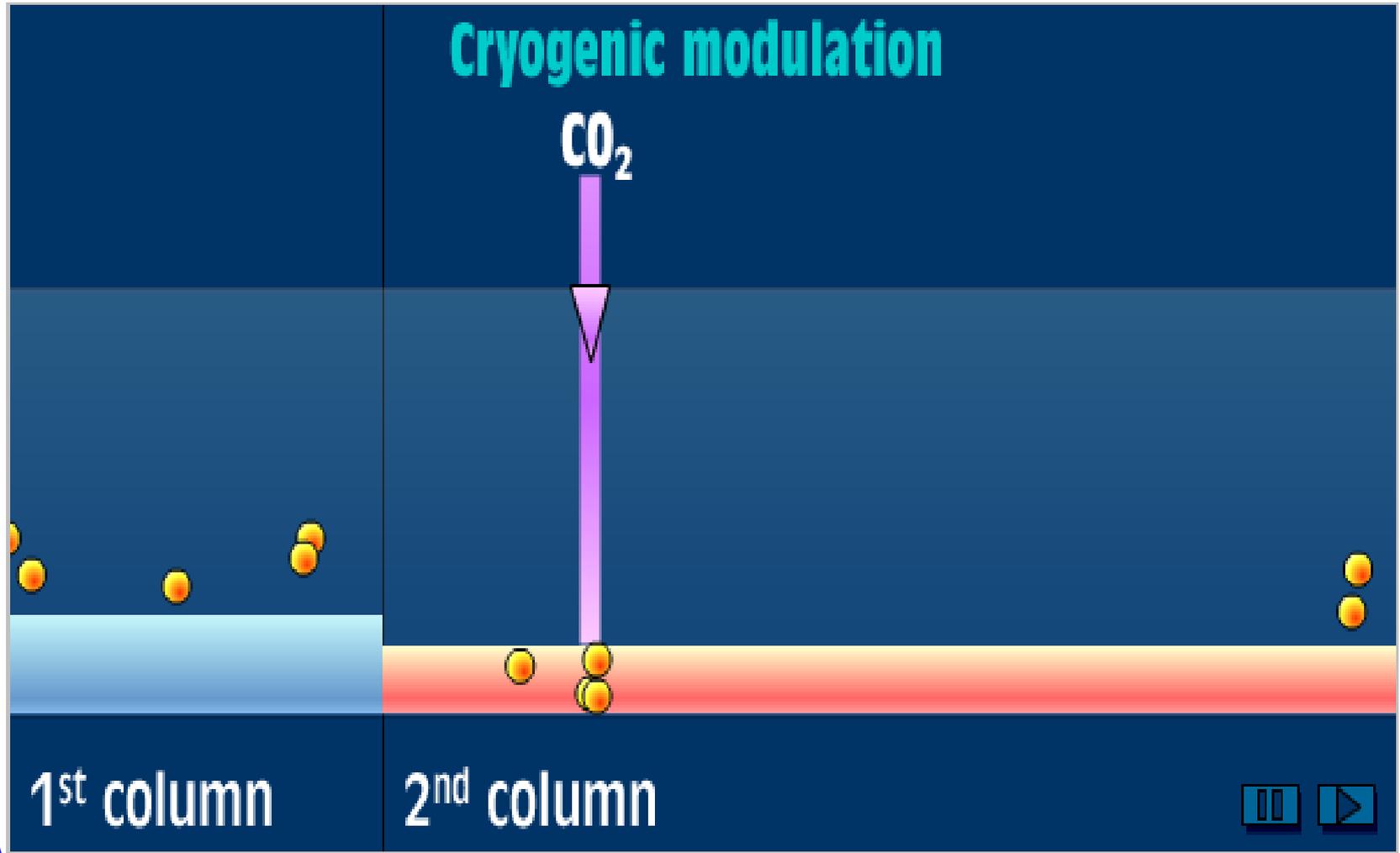
- Réaliser un screening non ciblé de boues et d'eaux par des techniques de séparation-détection à haute résolution pour identifier de nouveaux composés jugés pertinents
- Sélectionner une liste de 30-40 composés pour un travail plus quantitatif (comparaisons entrée/sortie)
- GCxGC-TOFMS, LC-HRMS



Principe de la GCxGC



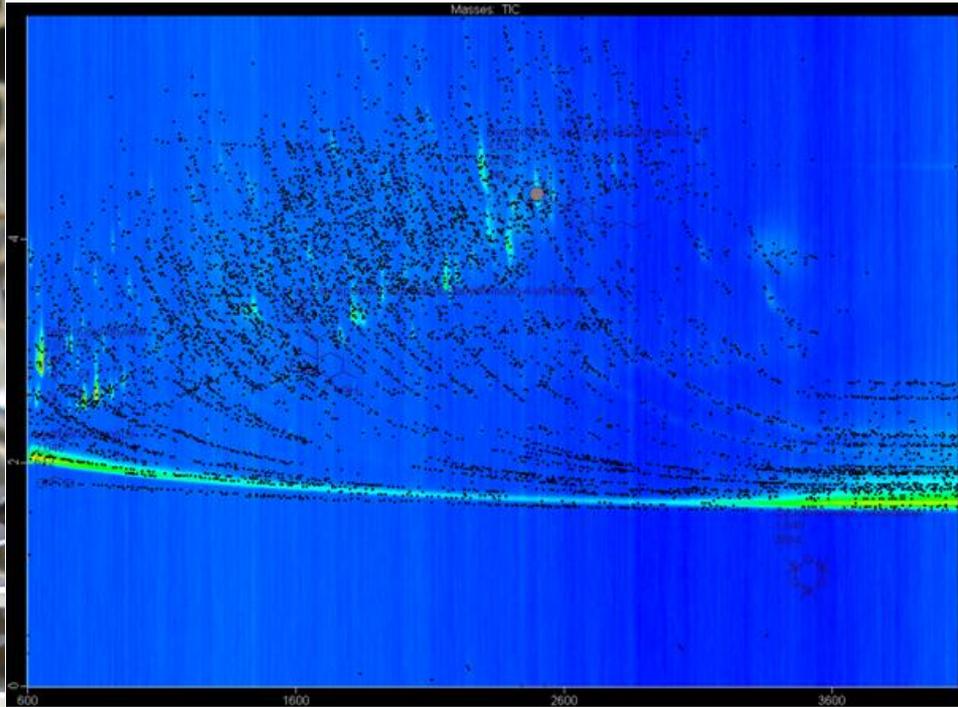
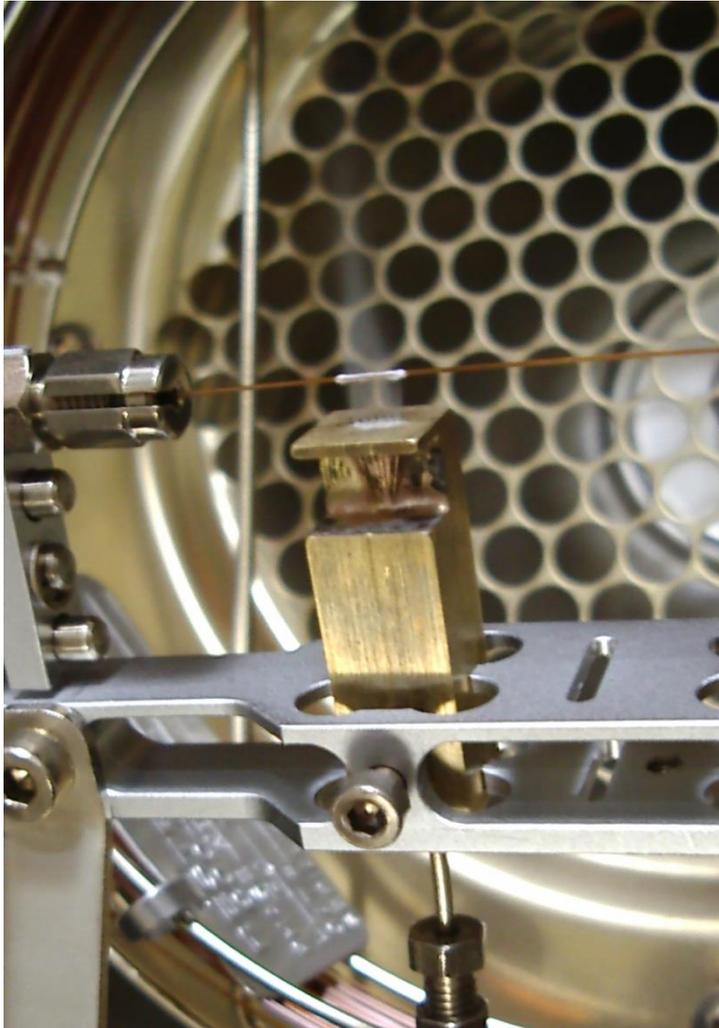
Principe du modulateur cryogénique



Comprendre le monde, construire l'avenir®



GCxGC : modulateur et chromatogramme 2D



Comprendre le monde,
construire l'avenir®



maîtriser le risque
pour un développement durable



Conditions d'extraction

- Boues

Mode d'extraction	Solvant	Nombre de pic avec S/N>25
Ultrasons (40 ml de solvant)	Methanol	1293
ASE (70°C, 100 bars)	Methanol	1313
Ultrasons	Metanol/acétone 90/10	1523
Ultrasons	Dichlorométhane	1249
Ultrasons	Acétonitrile	946

- Eaux

ELL au dichlorométhane, 3 extractions successives pH 11, pH 11 puis pH 2

Conditions analytiques: GCxGC

Paramètres GCXGC	
Combinaison de colonnes	Première colonne : Rxi 5 ms (95% méthyl-5% phénylpolysiloxane) Seconde colonne : BPX 50 (50% phényl-50% méthylpolysiloxane)
Dimensions	Première colonne : 30mx0,32mmx0,25µm Seconde colonne : 2m50x0,1mmx0,1µm
Injecteur	250°C, splitless, 1µL
Vitesse de programmation	Four principal : 40°C (2min) à 320°C (10min) à 5°C/min Four secondaire : 50°C (2min) à 330°C (10min) à 5°C/min
Modulateur	Période de modulation : 6 secondes
Paramètres Masse	
Vitesse d'acquisition	100 spectres/sec
Gamme d'acquisition	40-600 m/z



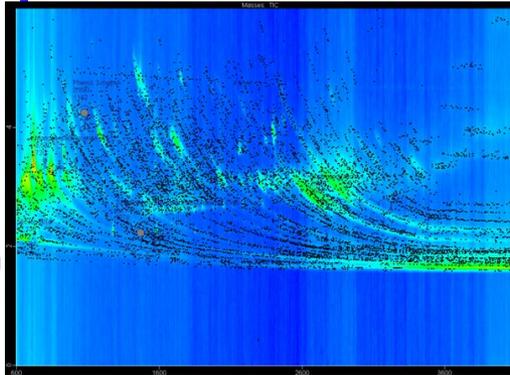
Comprendre le monde,
construire l'avenir®



maîtriser le risque
pour un développement durable



Screening GCxGC : Méthodologie



Chromatogramme d'une boue

1500 pics boues
500-1200 (eaux)

S/N > 25
Examen manuel
des spectres

Elimination des siloxanes

Séries aliphatiques :
regroupement ou sélection
de composés

Spectres d'excellente
qualité / caractéristiques



Identification et sélection d'une liste de
composés dans les eaux et les boues :

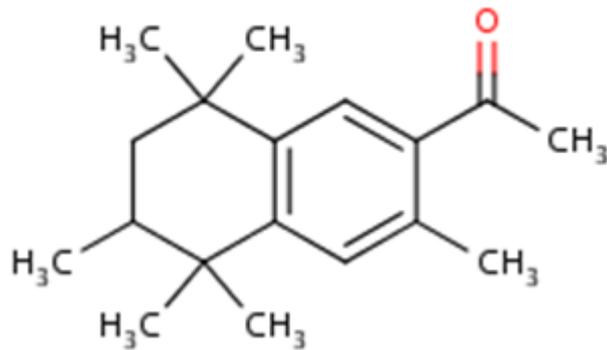
- ✓ Liste boues : 186 composés
- ✓ Liste eaux : 236 composés

Screening GCxGC : Résultats

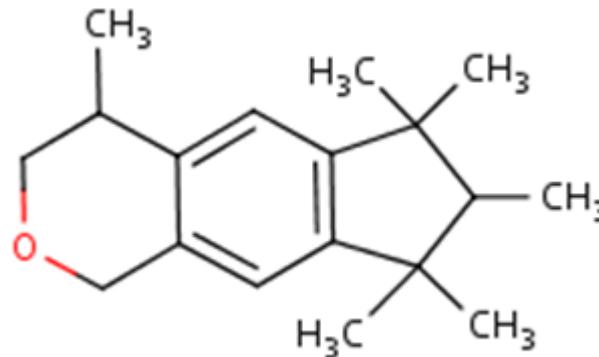
(fragment Tableau boues)

C4 Benzene	ALKYLBENZENE	
Toluène	ALKYLBENZENE	solvant, synthese
Benzene	ALKYLBENZENE	Synthese, cancérogène 1.
Benzene, (1-butylhexyl)-	ALKYLBENZENE	Impurete de LAS
Benzene, (1-pentylheptyl)-	ALKYLBENZENE	Impurete de LAS
Benzene, (1-propylnonyl)-	ALKYLBENZENE	Impurete de LAS
m-Cymene, 5-tert-butyl-(C8 benzene)	ALKYLBENZENE	
p-Xylene	ALKYLBENZENE	Synthèse (médicaments, parfums...)
Toluène	ALKYLBENZENE	
Acetamide	AMIDE	plastifiant, solvant, pyrolyse aminosuces
amide	AMIDE	
Amide : 9-Octadecenamamide, (Z)-	AMIDE	Substance endogene
Dodecanamide	AMIDE	
Formamide, (2-acetylphenyl)-	AMIDE	
Nonanamide	AMIDE	
Oleic diethanolamide	AMIDE	Emulsifiant
Acide benzoïque	AROMATIQUE OXYGENE	Agent conservateur E211 (sel de sodium)
4-tert-Butylphenyl acetate	AROMATIQUE OXYGENE	Aromatisant
Benzene, (1-methoxy-1-methylethyl)-	AROMATIQUE OXYGENE	Synthese
Benzeneacetic acid, 3-hydroxy-	AROMATIQUE OXYGENE	
Benzenepropanoic acid, methyl ester	AROMATIQUE OXYGENE	aromatisant
Acetophenone	AROMATIQUE OXYGENE	additif de cigarettes
Benzenemethanol, à,à-dimethyl-	AROMATIQUE OXYGENE	Parfums
Benzoic acid, methyl ester	AROMATIQUE OXYGENE	Parfums, solvant
Benzophenone	AROMATIQUE OXYGENE	Anti UV

Focus sur quelques structures (boues):muscs

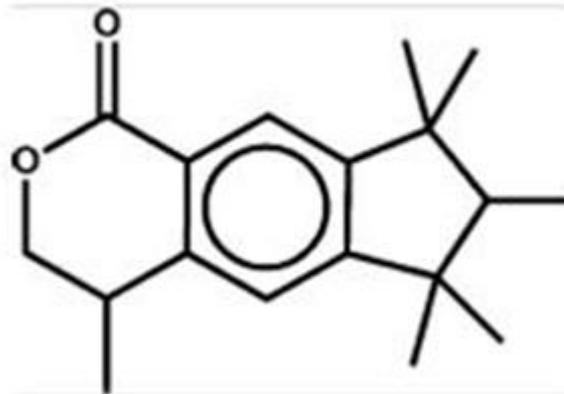


TONALIDE



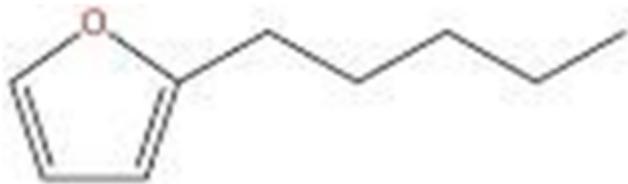
GALAXOLIDE

Antiestrogéniques)

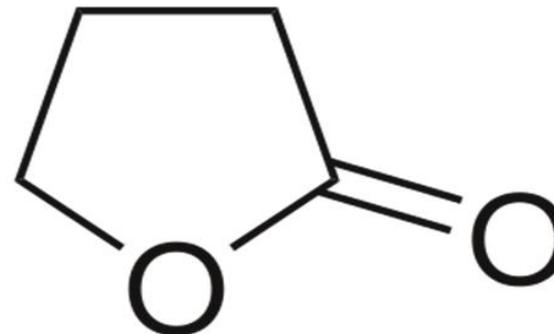


GALAXOLIDE LACTONE

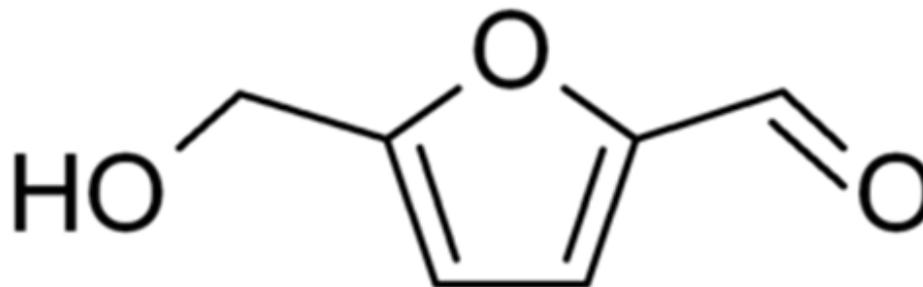
Focus sur quelques structures (boues): furannes



2-PENTYLFURAN
(Aromatisant)

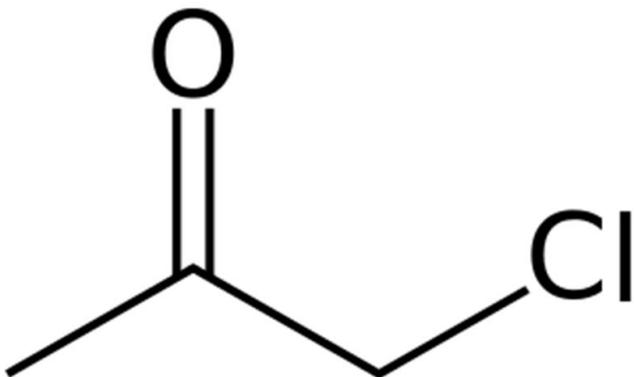


γ -BUTYROLACTONE (synthèse,
substitut drogue GHB)

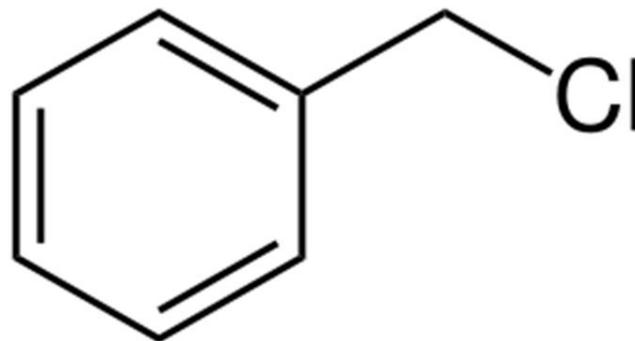


5-HYDROXYMETHYL-2-FURFURAL (Génotoxique)

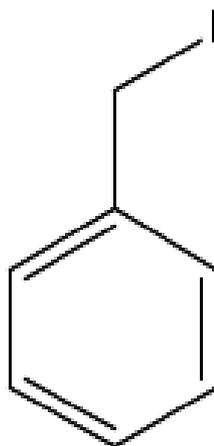
Focus sur quelques structures (boues)



CHLOROACETONE (eau)

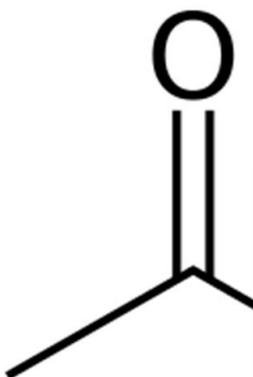


CHLORURE DE BENZYLE (Cancérigène 2B)

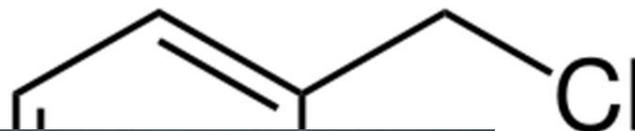


(Iodométhyl)benzène

Focus sur quelques structures (boues)



CHLOR



ancérigène 2B)



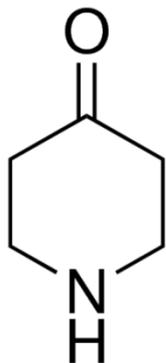
(IODOMETHYL)BENZENE



Comprendre le monde, construire l'avenir®

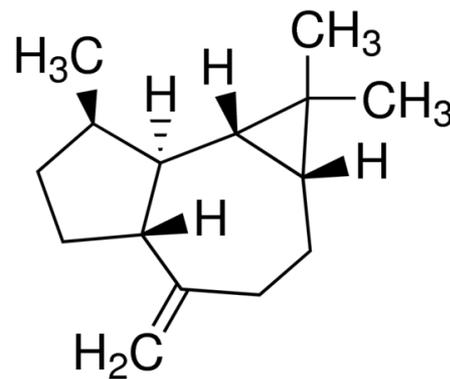


Focus sur quelques structures (boues)

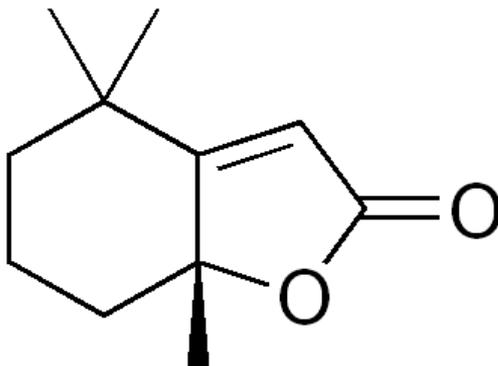


- H₂O
- HCl

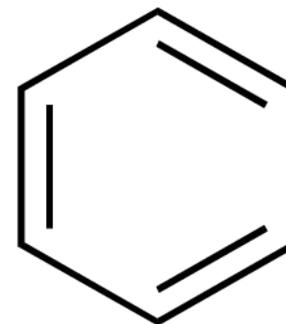
2-PIPERIDINONE



AROMADENDRENE

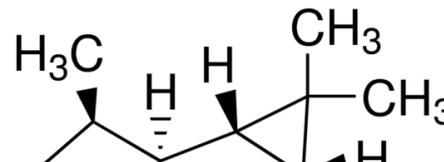
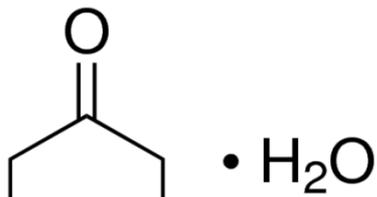


DIHYDROACTINIDIOLIDE

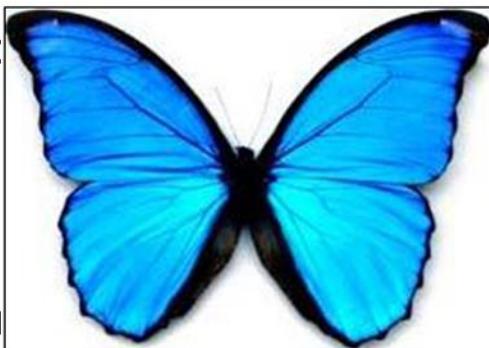
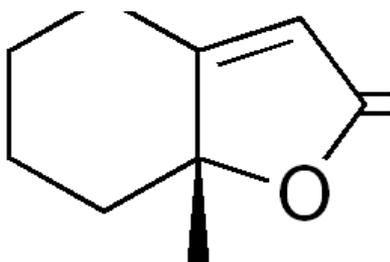


BENZENE (canc. 1)

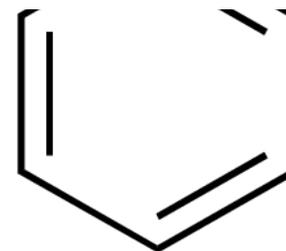
Focus sur quelques structures (boues)



THE PHEROBASE
DATABASE OF PHEROMONES AND SEMIOCHEMICALS

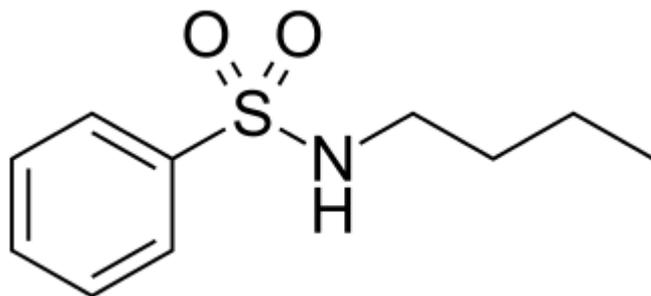


DIHYDROACTINIDIO

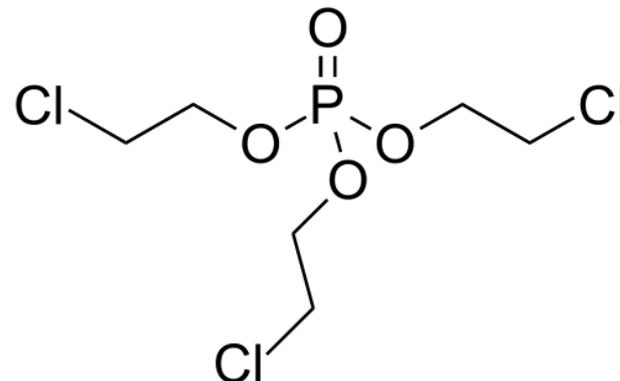


BENZENE (canc. 1)

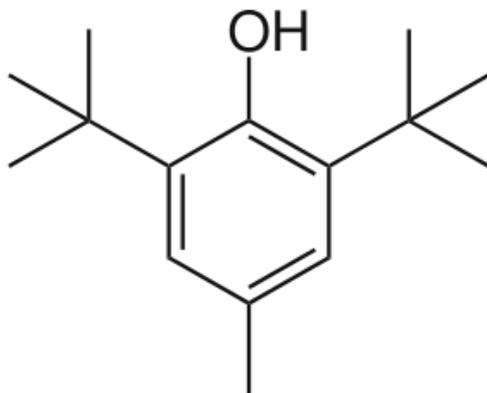
Focus sur quelques structures (eaux): Additifs de plastiques



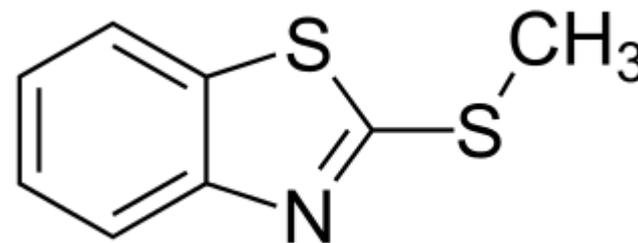
N-BUTYLBENZENESULFONAMIDE



TRI(2-CHLOROETHYL)PHOSPHATE (TCEP)



BHT



2-(METHYLTHIO)BENZOTHAZOLE

Focus sur quelques structures (eaux)

CHCL₃ et autres THM

CCL₃-NO₂ (HNM)

SOUS PRODUITS DE CHLORATION
REACTION JAVEL+MATIERES ORGANIQUES



CHBR₂-NO₂ (HNM)

CH₂ICL



Comprendre le monde,
construire l'avenir®

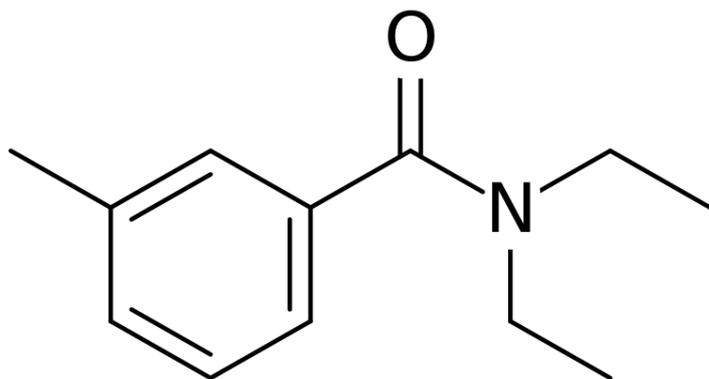


maîtriser le risque
pour un développement durable

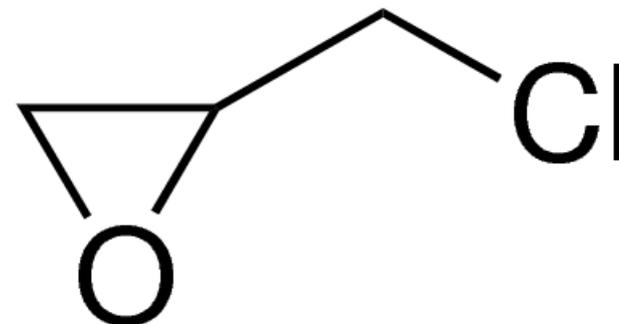


Focus sur quelques structures (eaux):

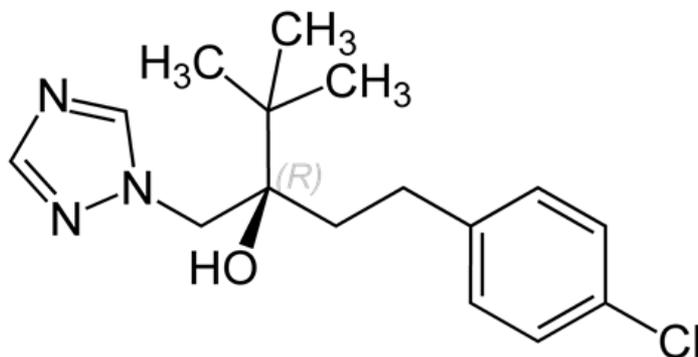
Divers



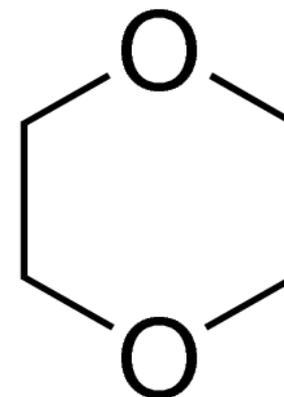
N,N-DIETHYLTOLUAMIDE (DEET)



EPICHLOROHYDRINE (Canc. 2A)



**TEBUCONAZOLE
(Antiandrogène)**



1,4-DIOXANE (Canc. 2B)

ANALYSE QUANTITATIVE

A l'issue du screening, sélection d'une trentaine de composés
⇒ Représentatifs de familles variées
⇒ Présentant des activités biologiques intéressantes

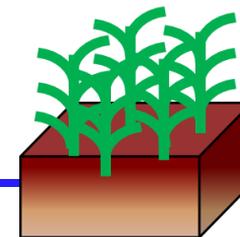
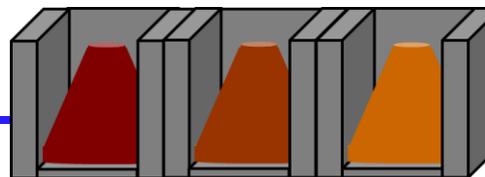


Puis étalonnage (composés de référence) et tests d'extraction



Application à quelques eaux et boues avec comparaison entrée-sortie

ANALYSE QUANTITATIVE (Boues)



Concentration en mg/kg		COMPOSTAGE		FILTRE ROSEAUX	
		Avant compostage	Après compostage	Milieu de couche	Fond de couche
NOM	Origine	Ech76	Ech 87	Ech 475	Ech477
1(3H)-Isobenzofuranone	Synthèse fongicides	<LoQ	0,3	<LoQ	<LoQ
Indole	Dégradation protéines	18,3	8,3	2,1	0,0
1H-Indole, 2-methyl	Dégradation protéines	65,2	3,4	0,2	<LoQ
Ethoxusimide	Anticonvulsant	1,3	<LoQ	<LoQ	<LoQ
2,6-Diisopropylnaphthalene	Pesticide	0,4	1,5	0,6	<LoQ
Tempidon	Tranquillisant	8,2	367,0	<LoQ	<LoQ
Lidocaïne	Anesthésique local	0,1	0,1	0,0	0,0
Acetophenone	Additif cigarettes	7,5	8,2	3,2	1,5
Benzenesulfonamide	Synthèse	<LoQ	<LoQ	0,9	<LoQ
Benzophenone	Anti-UV	0,7	1,0	<LoQ	<LoQ
Alcool benzylique	Synthèse, solvant	1,2	0,0	<LoQ	<LoQ
Chlorure de benzyle	Synthèse	0,7	0,3	-0,1	<LoQ
Butyrolactone	Synthèse, substitut GHB	23,0	0,8	<LoQ	<LoQ
Diethyl Phthalate	Plastifiant	13,9	0,0	0,0	0,2
Galaxolide	Musc	1196,5	140,6	7,4	36,9
Lilial	Cosmétiques	<LoQ	5,8	<LoQ	3
Pyridine, 2,3,5-trimethyl	Synthèse (oméprazole)	36,5	148,7	<LoQ	<LoQ



Comprendre le monde, construire l'avenir®



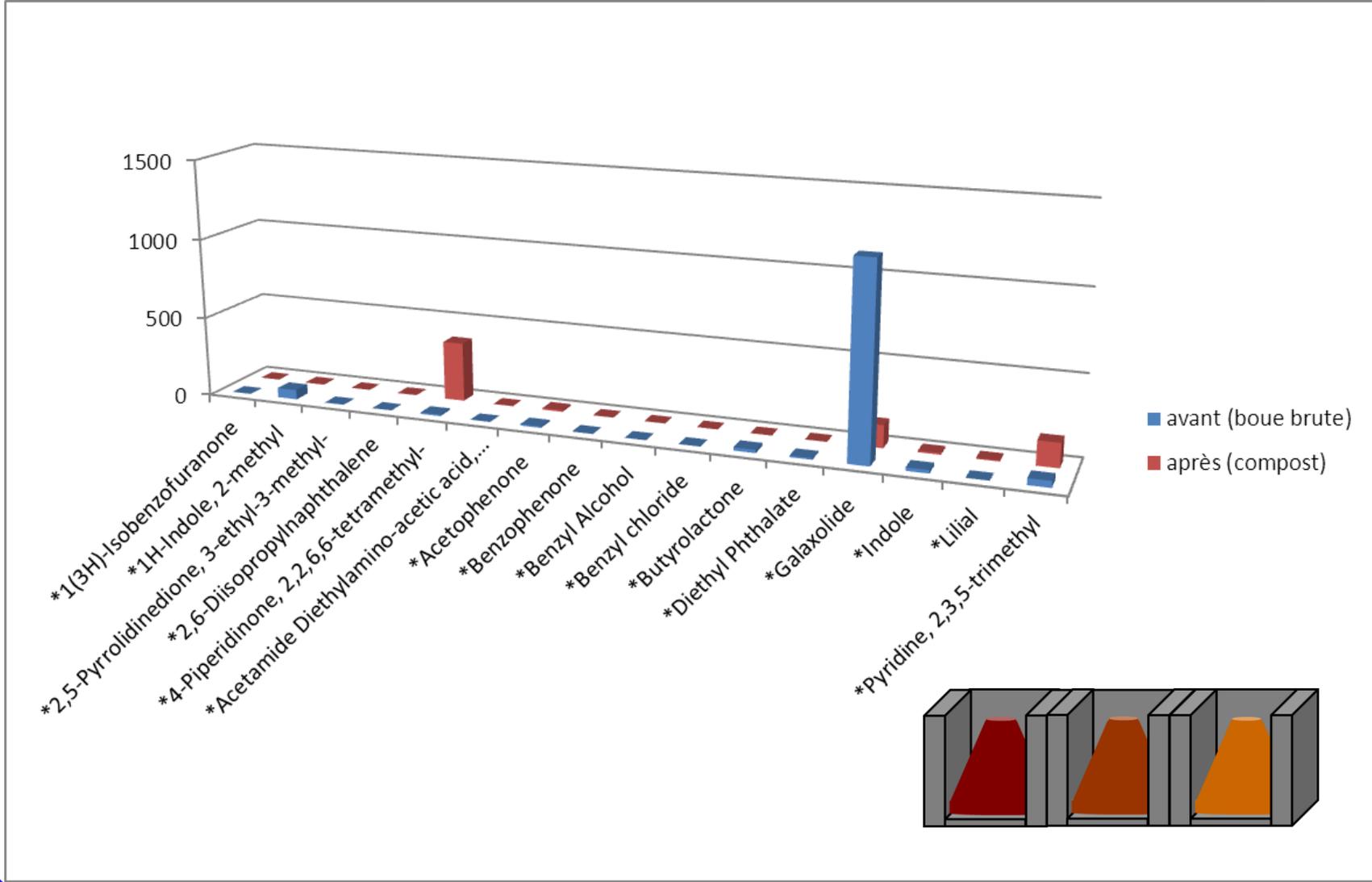
maîtriser le risque pour un développement durable



ANALYSE QUANTITATIVE (boues): Effet du compostage



Comprendre le monde,
construire l'avenir®



ANALYSE QUANTITATIVE (eaux):

Concentration en ng/L		CHARBON ACTIF		OZONE		
		Entrée CA j28	Sortie CA j28	Entrée O ₃	Sortie O ₃ / Entrée biofiltre DN	Sortie biofiltre DN
Nom	Origine	Ech 640	Ech 641	Ech 500	Ech 501	Ech 502
1H-Benzotriazole, 4-methyl-	Anticorrosion	1000	<LoQ	60	40	<LoQ
1H-Indole, 2-methyl	Protéines	570	<LoQ	<LoQ	<LoQ	<LoQ
Ethosusimide	Anticonvulsant	<LoQ	<LoQ	30	60	80
2,6-Diisopropylnaphthalene	Pesticide	<LoQ	<LoQ	80	<LoQ	<LoQ
2-Piperidinone	Synthèse	<LoQ	<LoQ	<LoQ	505	<LoQ
Acetophenone	Cigarettes	270	20	280	110	10
Benzenesulfonamide	Synthèse	<LoQ	<LoQ	50	<LoQ	<LoQ
Benzophenone	Anti-UV	6	<LoQ	1100	450	1100
Benzothiazole	Vulcanisation	10	<LoQ	910	20	20
Benzothiazole, 2-(methylthio)-	Vulcanisation	<LoQ	<LoQ	230	20	10
Benzyl Alcohol	Synthèse, solvant	40	30	3500	20	540
Chlorure de benzyle	Synthèse	20	<LoQ	<LoQ	<LoQ	<LoQ
Butyrolactone	Synthèse, Subs.GHB	<LoQ	<LoQ	10	121	<LoQ
Crotamiton	Anti-pruritique	<LoQ	<LoQ	1050	<LoQ	<LoQ
Cyclohexane, isothiocyanato	Synthèse	50	<LoQ	<LoQ	<LoQ	<LoQ
Galaxolide	Musc	1400	360	6200	3000	1800
Lilial	Cosmétiques	820	<LoQ	330	<LoQ	<LoQ
Mequinol	Dermatologie	10	<LoQ	<LoQ	<LoQ	<LoQ
Phenol, p-tert-butyl-	Anti-oxydant	160	<LoQ	320	140	<LoQ



Comprendre le monde, construire l'avenir®



maîtriser le risque pour un développement durable



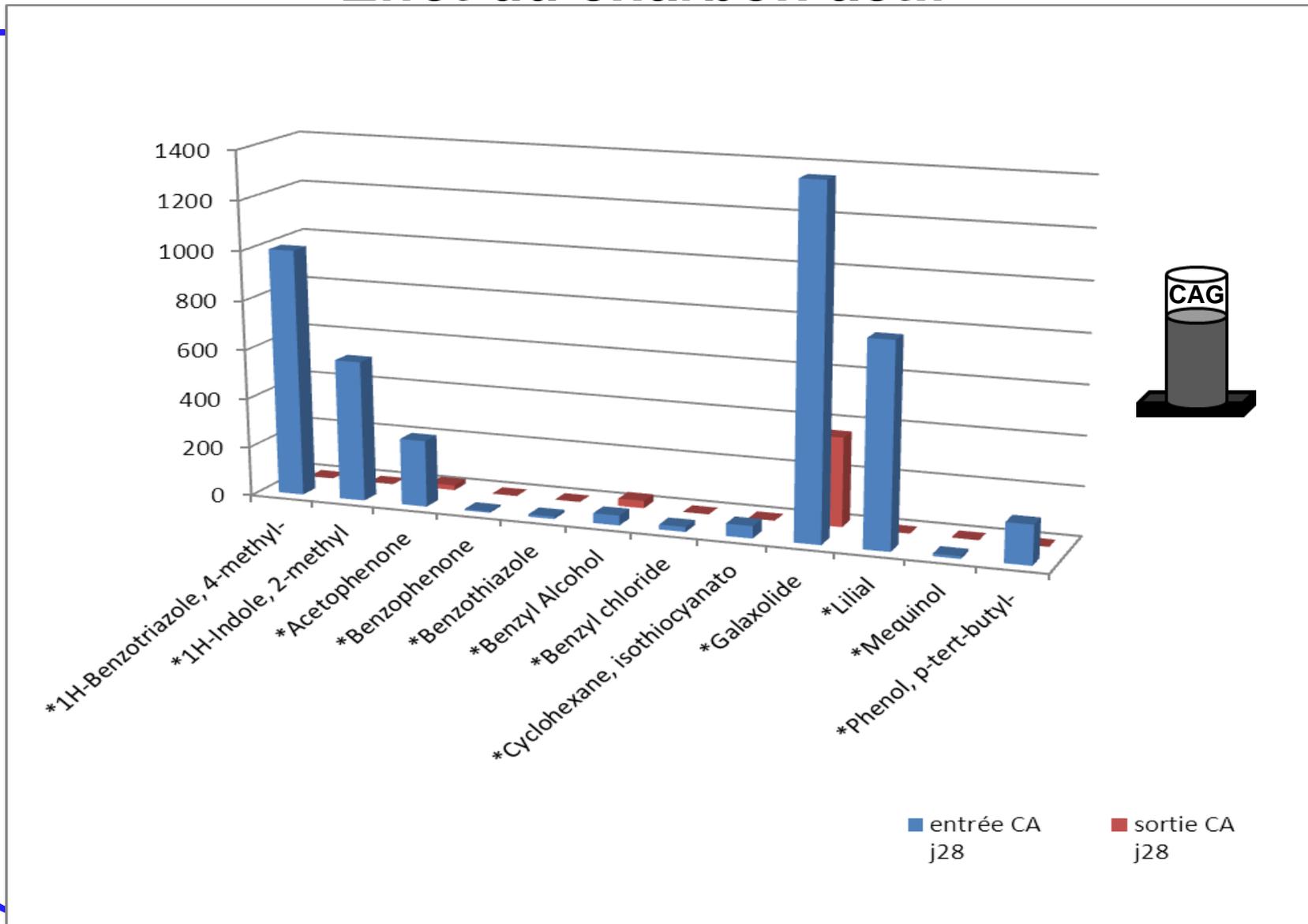
ANALYSE QUANTITATIVE (eaux): Effet du charbon actif



Comprendre le monde,
construire l'avenir®



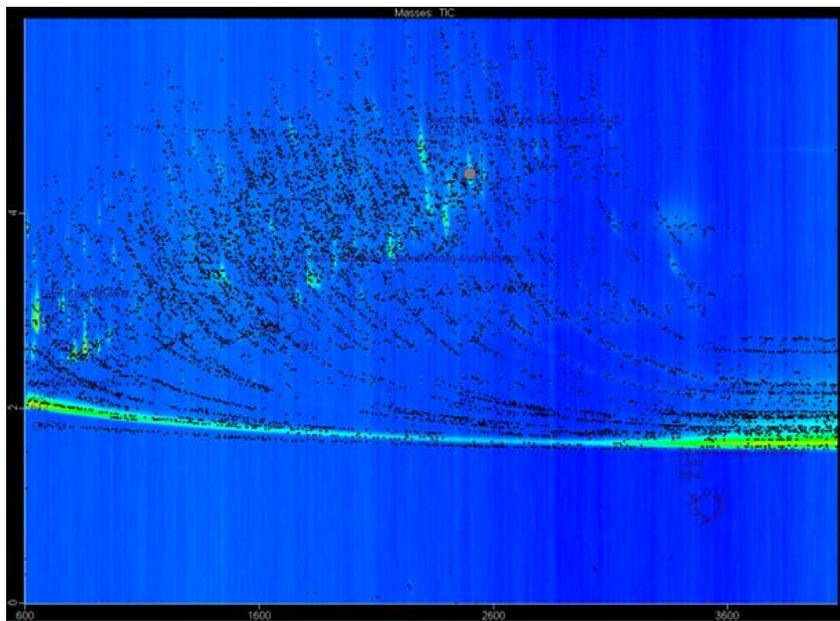
maîtriser le risque
pour un développement durable



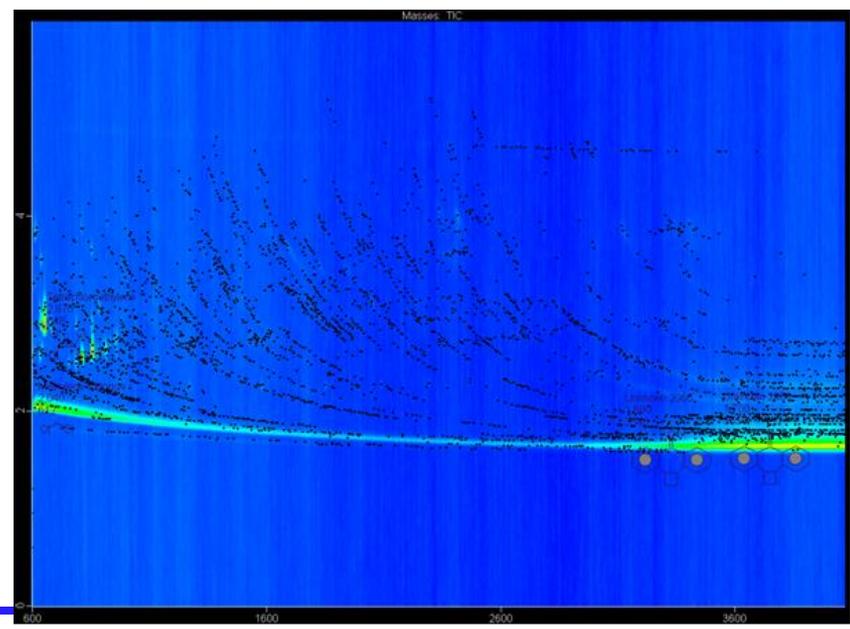
UTILISATION DU NOMBRE DE PICS COMME INDICATEUR D'EFFICACITE



Comprendre le monde, construire l'avenir®



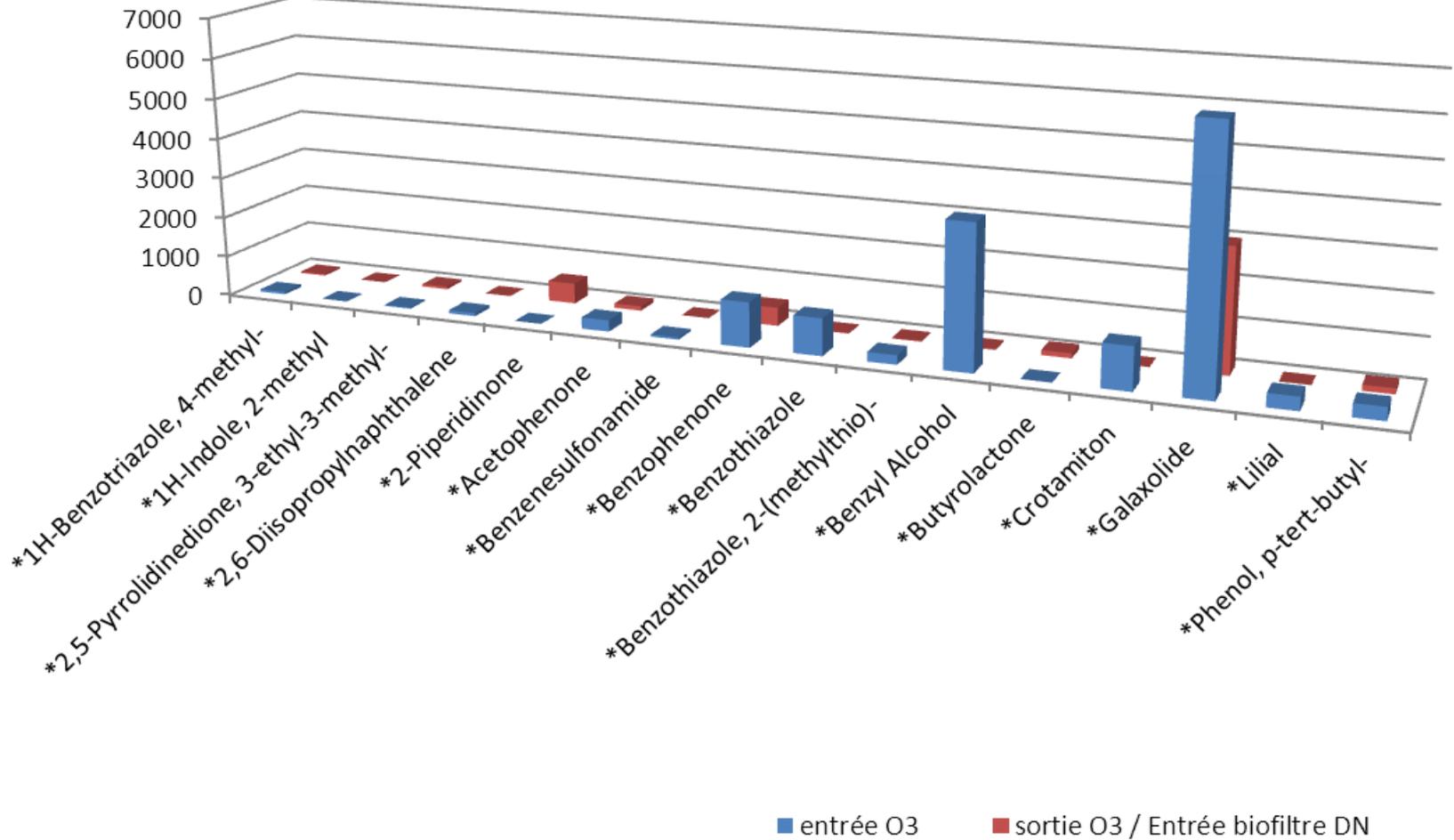
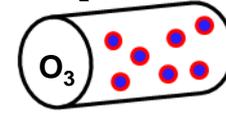
2500 pics avant CA (S/N>10)



1160 pics après CA (S/N>10)
54% des composés ont été physiquement éliminés

ANALYSE QUANTITATIVE (eaux):

Effet de l'ozone



Comprendre le monde, construire l'avenir®



CONCLUSIONS

L'approche screening a démontré son efficacité pour compléter la chimie ciblée

Des centaines de composés supplémentaires ont été identifiés

Beaucoup d'entre eux sont biologiquement actifs

Travail préliminaire en parallèle par LC-HRMS

Perspectives :

- Nouveaux composés à rajouter potentiellement à la chimie ciblée
- Intérêt de réaliser des tests biologiques conjointement à la chimie ciblée



Comprendre le monde,
construire l'avenir®



maîtriser le risque
pour un développement durable





Merci de votre attention

