

Analyse par screening appliquée à l'investigation des sites contaminés et des déchets

Septembre 2013

Rapport sur mandat de l'Office fédéral de l'environnement (OFEV)



Mentions légales

Mandant

Office fédéral de l'environnement (OFEV), division Sols et biotechnologie, CH-3003 Berne

L'OFEV est un office du Département fédéral de l'environnement, des transports, de l'énergie et de la communication (DETEC).

Mandataire

Bachema AG et BMG Engineering AG

Auteurs

Rolf Gloor, Olaf Haag Bachema AG

Felix Bühler BMG

Accompagnement OFEV

Christiane Wermeille, Rolf Kettler

Le présent rapport a été réalisé sur mandat de l'OFEV. Seul le mandataire porte la responsabilité de son contenu.

Table des matières

1	Introduction.....	4
1.1	Contexte et objectifs	4
1.2	Documentation utilisée	4
1.3	Définition du « screening ».....	4
2	Exigences posées à l'analyse par screening	6
2.1	Champ d'application, possibilités et limites	6
2.2	Critères applicables au screening non ciblé.....	7
2.3	Exploitation des analyses par screening	7
2.3.1	Généralités	7
2.3.2	Substances identifiées.....	8
2.3.3	Substances inconnues	8
3	Application de la technique du screening non ciblé	10
3.1	Analyse par screening non ciblé	10
3.2	Application du screening non ciblé en Suisse: état des lieux	11
3.2.1	Enquête auprès des laboratoires suisses	11
3.2.2	Screening par GC-MS: résultats de l'enquête.....	12
3.3	Screening par LC-MS: résultats de l'enquête	13
3.4	Screening par LC-MS (ou LC-MS/MS).....	13
4	Proposition de méthodes	14
4.1	Méthode « AUE Bâle-Ville ».....	14
4.2	Méthode « Système d'assurance qualité selon Oehme » (version 2010)	14
5	Abréviations.....	15
6	Bibliographie.....	16

Annexes

Annexe 1: Questionnaire

1 Introduction

1.1 Contexte et objectifs

L'analyse dite « par screening » est de plus en plus utilisée dans le cadre de l'investigation des sites pollués et des déchets. Elle vise à détecter des composés qui échapperaient à l'analyse ciblée de substances spécifiques.

Le présent rapport décrit les possibilités et les limites actuelles de l'analyse par screening pour l'étude des sites contaminés et des déchets. Il décrit les types de screening existants et leurs modalités d'application. Enfin, en se fondant sur une enquête auprès de laboratoires privés et cantonaux, il fait un état des lieux de l'utilisation de cette méthode en Suisse.

Ce rapport précise les exigences particulières auxquelles les méthodes de screening doivent satisfaire et discute dans quelle mesure les données qu'elles fournissent sont directement exploitables ou doivent impérativement être complétées par des analyses standard. Il propose également une méthode applicable aux substances inconnues, qui ont été détectées lors d'un screening, mais non identifiées.

En vertu de l'ordonnance relative à la taxe pour l'assainissement des sites contaminés (OTAS), la Confédération est habilitée à octroyer des indemnités pour l'investigation et l'assainissement des sites contaminés. Une des conditions est d'appliquer des méthodes qui « tiennent compte de l'évolution technologique ». Mais comme les analyses par screening ne figurent pas encore dans l'aide à l'exécution de l'OFEV « Méthodes d'analyse pour échantillons solides et aqueux » (édition 2010), elles ne sont pas subventionnées, ou alors seulement dans certains cas fondés. D'après le Conseil fédéral, il faudrait pour cela que le screening soit une méthode standard « unique, reconnue à l'échelle internationale et que les laboratoires suisses soient en mesure d'appliquer et d'interpréter ».

Ce rapport a pour but de formuler les principes permettant d'intégrer une méthode obligatoire et correspondant à l'état de la technique dans l'aide à l'exécution de l'OFEV « Méthodes d'analyse dans le domaine des déchets et des sites pollués. »

1.2 Documentation utilisée

Le présent rapport se base sur les éléments suivants, en sus des dispositions légales et des directives techniques en vigueur:

- références trouvées auprès d'institutions suisses et internationales qui édictent des protocoles d'analyse (normes) dans le domaine de l'environnement (ISO, DIN, OCDE, EPA);
- enquête auprès du groupe Lab'Eaux et de ses membres;
- enquête auprès de laboratoires suisses qui analysent des eaux;
- discussions avec des experts de l'investigation des sites contaminés;
- discussions avec des spécialistes de l'OFEV (division Protection des eaux).

1.3 Définition du « screening »

Le terme « screening » [de l'anglais *to screen* = *tamiser, sélectionner, dépister, examiner*] est utilisé pour désigner de nombreux procédés et méthodes de chimie analytique. On entend généralement par « screening » une opération consistant à rechercher certaines substances dans un nombre plus ou moins défini d'échantillons.

Au sens strict, en chimie analytique, le screening est une méthode utilisée pour détecter la présence

de substances données dans un échantillon. Lorsqu'on recherche spécifiquement des substances déjà connues, on parle « de screening ciblé » (*target screening*). Lorsqu'on recherche des substances inconnues, on parle de « screening non ciblé » (*non-target screening*). Seul ce dernier est traité dans le présent rapport.

On croit souvent à tort que le screening non ciblé permet de détecter et d'identifier toutes les substances importantes contenues dans un échantillon. Mais comme chaque procédé de préparation et de mesure implique de se limiter à certains critères de sélection, aucune méthode de « screening exhaustif » ne saurait appréhender toutes les substances.

Le résultat final de toute analyse par screening non ciblé dépend dans une large mesure des étapes de préparation de l'échantillon (filtration, extraction au moyen d'un solvant, concentration/enrichissement sur phase solide) et des conditions de la mesure (paramètres du GC-MS ou du LC-MS, bibliothèque de spectres de référence). De plus, l'évaluation des résultats est largement tributaire de l'expérience et des connaissances de l'analyste. C'est pourquoi, en l'absence d'un protocole d'analyse précis et contraignant, les essais comparatifs entre laboratoires produisent toujours des résultats différents.

2 Exigences posées à l'analyse par screening

2.1 Champ d'application, possibilités et limites

L'analyse par screening est utilisée presque uniquement pour étudier des échantillons d'eau faiblement à moyennement pollués. C'est notamment ce qui ressort du questionnaire soumis aux laboratoires (voir paragraphe 3.2.1). L'application du screening à l'analyse d'échantillons de sol pollués ou de déchets peut s'avérer parfaitement judicieuse, mais la méthode utilisée doit toujours être adaptée à la question posée (p. ex. empreinte chromatographique pour caractériser des mélanges d'huiles ou d'hydrocarbures). C'est pourquoi il n'y a pas lieu de développer une méthode standard pour étudier les échantillons de matière solide et de déchets.

La recherche par screening de substances organiques dans un échantillon solide se heurte encore à d'autres obstacles, difficiles à surmonter lorsqu'on applique une méthode standard. L'extraction au moyen d'un solvant organique est fréquemment confrontée à des problèmes de matrice, qui compliquent considérablement l'identification de pics inconnus dans le chromatogramme. En intercalant une étape de purification pour séparer ces composés gênants (p. ex. purification sur un matériau adsorbant tel que florisil, oxyde d'aluminium ou charbon actif, ou extraction liquide-liquide), on risque d'atténuer les pics des substances recherchées, limite d'autant plus le potentiel de l'analyse par screening.

L'analyse d'un lixiviat aqueux est un moyen d'étudier indirectement des échantillons de matière solide. Dans ce cas, comme dans le test de lixiviation selon l'ordonnance sur les sites contaminés (OSites) ou celle sur le traitement des déchets (OTD), on détermine seulement la fraction mobilisable des polluants qu'il est possible d'extraire avec de l'eau de la matrice solide. L'échantillon aqueux obtenu de la lixiviation est ensuite soumis au screening proprement dit, dans les conditions décrites ci-après.

Lorsqu'on choisit une méthode d'analyse, il faut toujours se demander ce qu'on attend des résultats. Dans le cas du screening également, il faut bien savoir à quoi ceux-ci serviront.

L'étude d'échantillons d'eau procède généralement de l'un des deux scénarios suivants:

- A)** Surveillance des eaux dans le cadre de l'ordonnance sur la protection des eaux (eaux souterraines et superficielles: surveillance, suivi à long terme, étude de la charge de fond, identification de polluants).
- B)** Analyse des eaux dans le cadre de l'ordonnance sur les sites contaminés (évaluation des besoins de surveillance et d'assainissement de sites pollués).

Dans le cas A), on étudie généralement des eaux souterraines ou superficielles pour suivre l'évolution d'une éventuelle contamination sur le long terme, pour détecter une pollution ou pour contrôler le cheminement et l'atténuation d'une pollution par des eaux usées. Il s'est avéré, en discutant avec des spécialistes de la protection des eaux de l'OFEV, que l'évaluation des eaux souterraines et superficielles selon l'ordonnance sur la protection des eaux ne nécessite pas impérativement de méthodes de screening standard. Celles-ci sont adaptées de cas en cas aux questions posées. C'est pourquoi la suite de la discussion sur le choix d'une méthode de screening appropriée ne prend pas en compte les exigences particulières aux investigations selon l'ordonnance sur la protection des eaux (ou, pour l'eau potable, selon le Manuel suisse des denrées alimentaires).

Dans le cas B), le but principal consiste à établir si un site nécessite une surveillance ou un assainissement en vertu de l'ordonnance sur les sites contaminés.

Les sites pollués renferment généralement des substances et déchets présents depuis longtemps ou qui se disséminent dans l'environnement. La plupart de ces substances sont peu mobiles (faible-

ment solubles dans l'eau) et peu dégradables dans les conditions locales. Une analyse standard ciblée détectera une grande partie de ces composés, mais le screening permet, le cas échéant, de détecter encore d'autres substances qui auraient échappé à l'analyse ciblée.

Le screening (analyse non ciblée) s'avère utile pour l'étude de diverses questions inhérentes à l'investigation des sites contaminés:

- identification préliminaire des substances ou classes de substances présentes sur le site;
- détection de substances supplémentaires, (sorte de « balayage », complémentaire aux analyses standard);
- dans des cas particuliers, détermination de l'influence d'un site pollué sur ses environs immédiats; ainsi, certaines substances n'ayant pas été identifiées avec certitude (et qualifiées d'« inconnues ») seront tout de même utilisables comme marqueurs (témoins), par exemple dans des modèles de dissémination.

2.2 Critères applicables au screening non ciblé

- a. La méthode doit faire appel à des instruments correspondant à l'état actuel de la technique.
- b. Elle doit fournir des résultats reproductibles.
- c. Elle doit être acceptée par les autorités.
- d. Sa sensibilité (concentration minimale détectée) doit être clairement définie par rapport à des substances de référence et se situer dans le domaine significatif (p. ex. 0,1 µg/l).
- e. Le traitement des substances inconnues doit être réglé (voir sous 2.3.3).

2.3 Exploitation des analyses par screening

2.3.1 Généralités

Lors de l'enquête liée à ce rapport, les personnes interrogées nous ont à maintes reprises confirmé que le défi réel du screening réside dans l'exploitation des résultats obtenus. Ce chapitre contient des réflexions et des recommandations pour faciliter l'interprétation des analyses par screening.

Voici les questions à se poser lorsqu'une substance est détectée par screening:

- La présence de cette substance au point de mesure est-elle avérée?
- La détection de cette substance est-elle significative pour l'évaluation des besoins de surveillance et d'assainissement?

Pour pouvoir répondre positivement à la première question il faut avoir pris des précautions d'ordre méthodologique, notamment avoir procédé à des contrôles sur des échantillons à blanc durant toute la procédure de mesure, y compris au moment du prélèvement. De plus, on ne devrait considérer la présence d'une substance comme avérée que si elle a été détectée dans au moins trois échantillons provenant du même point de mesure.

Pour établir si la détection d'une substance est significative pour l'évaluation des besoins de surveillance et d'assainissement d'un site donné, il convient de considérer également les autres substances détectées sur ce site. Il peut s'avérer utile de classer les substances détectées en trois catégories:

- substances identifiées sans ambiguïté pour lesquelles l'ordonnance sur les sites contaminés prévoit une valeur de concentration;
- substances identifiées sans ambiguïté pour lesquelles l'ordonnance sur les sites contaminés ne prévoit aucune valeur de concentration;
- substances ne pouvant pas être identifiées sans ambiguïté par spectrométrie de masse (inconnues).

Les substances qui s'avèrent non significatives suite à une analyse par screening doivent néanmoins être documentées, car leur statut peut changer plus tard, par exemple si elles restent détectables sur un site alors que les polluants à l'origine d'un besoin de surveillance ou d'assainissement ne le sont plus.

Les investigations relatives aux captages d'eau potable représentent un cas particulier dans l'étude des sites pollués. D'après l'ordonnance sur les sites contaminés, un site doit être assaini si des substances qui en proviennent sont détectées dans un captage d'eau potable, quelle que soit leur concentration. Dans ce cas, le point crucial consiste à déterminer si les substances incriminées proviennent effectivement du site considéré plutôt qu'à les quantifier précisément ou à évaluer leur toxicité.

2.3.2 Substances identifiées

Pour des raisons pratiques, on examine d'abord s'il existe un besoin de surveillance ou d'assainissement parce que des substances sont présentes en concentrations supérieures aux valeurs de l'ordonnance sur les sites contaminés. Leur présence peut d'abord avoir été détectée par screening, puis confirmée par une méthode validée, ou avoir été déterminée directement par des analyses utilisées habituellement dans le domaine des sites contaminés. Si c'est le cas, les autres substances, connues ou inconnues, revêtent une importance moindre.

S'il n'y a pas de dépassement des valeurs de l'OSites, il y a lieu de se demander si les autres substances, connues ou inconnues, entraînent éventuellement un besoin de surveillance ou d'assainissement. Pour répondre à cette question, il faut d'abord assigner des valeurs de concentration aux substances connues, conformément à l'ordonnance sur les sites contaminés. Mais comme ces investigations sont très coûteuses, il est recommandé de les limiter aux substances significatives du point de vue toxicologique. Pour les substances identifiées sans ambiguïté, il est possible d'appliquer le concept TTC, en usage dans le domaine de l'eau potable. Celles qui ont été détectées en concentrations inférieures à la valeur déterminée à l'aide du concept TTC ne sont pas considérées comme significatives et ne doivent plus faire l'objet d'études toxicologiques.

Si les investigations montrent qu'une substance détectée et identifiée par screening pourrait être significative dans l'évaluation des besoins de surveillance et d'assainissement, celle-ci doit impérativement être quantifiée par une analyse spécifique validée (analyse ciblée). C'est la seule manière d'apprécier avec certitude si la valeur de concentration mentionnée dans l'ordonnance sur les sites contaminés ou, pour les substances n'y figurant pas, la valeur de concentration déterminée spécifiquement pour ce site, est atteinte ou non. L'estimation de la concentration obtenue par screening, généralement semi-quantitative, ne suffit pas dans ce cas.

2.3.3 Substances inconnues

L'analyse par screening a pour but d'appréhender un maximum de substances comprises dans un échantillon à l'aide d'une seule méthode. A cet effet, on utilise généralement un système de détection aussi universel que possible, habituellement un spectromètre de masse. Les spectres massiques des substances détectées sont comparés avec ceux de composés de référence ou avec une bibliothèque de spectres. Dans le cas idéal, cette démarche permet de relier les signaux obtenus à

des molécules connues. Cependant, vu la multitude de composés organiques existants (*la banque de données du CAS en recense plus de vingt-cinq millions*), il ne sera jamais possible d'identifier à coup sûr toutes les substances présentes: certaines d'entre elles resteront inconnues.

Sont qualifiées d'inconnues les substances qui ne peuvent être associées à un composé connu avec une certitude suffisante. Les conditions à respecter pour qu'une substance soit considérée comme identifiée doivent être fixées dans les protocoles d'analyse.

Dans la pratique, en particulier lors de l'investigation de décharges, de nombreuses substances restent non identifiables, par exemple parce qu'elles ne figurent pas dans les bibliothèques de spectres utilisées ou que la qualité des spectres est insuffisante pour les associer à un molécule connue (interférences avec d'autres composés).

Lorsque des substances déjà identifiées comme décrit sous 2.3.2 rendent un assainissement nécessaire, il n'est pas nécessaire d'évaluer les composés inconnus également présents dans l'échantillon si leur concentration est du même ordre de grandeur que les substances identifiées. Sinon, il faut procéder comme indiqué ci-après.

Le concept TTC n'est pas applicable directement aux substances inconnues, car leur structure chimique n'est pas déterminée précisément. La démarche pragmatique suivante est préconisée, par analogie avec le concept TTC:

- si les substances inconnues sont présentes à une concentration inférieure à 0,0001 mg/l (valeur de tolérance inférieure du concept TTC) elles sont considérées comme non significatives et ne font l'objet d'aucun test toxicologique plus approfondi;
- si les substances inconnues sont présentes à une concentration inférieure à 0,01 mg/l (valeur de tolérance supérieure selon le concept TTC) et qu'il n'y a aucun indice qu'elles contiennent des hétéroatomes (N, P, S, Cl, Br, F, I), elles sont considérées comme non significatives et ne font l'objet d'aucun test toxicologique plus approfondi. Dans ce cas, on admet qu'il s'agit d'hydrocarbures purs.
- si les substances inconnues sont présentes à une concentration supérieure à 0,0001 mg/l et qu'il y a des indices qu'elles contiennent des hétéroatomes (N, P, S, Cl, Br, F, I), il faut entreprendre de définir plus précisément leur structure chimique afin de pouvoir les évaluer selon le concept TTC;
- si les substances inconnues sont présentes à une concentration supérieure à 0,01 mg/l, il faut entreprendre de définir plus précisément leur structure chimique afin de déterminer quelle valeur de concentration selon l'ordonnance sur les sites contaminés leur appliquer. Cela peut impliquer de recourir à de nouvelles méthodes (spectrométrie de masse à haute résolution, LC-MS, etc.) ou d'effectuer des études complémentaires sur la provenance des polluants.

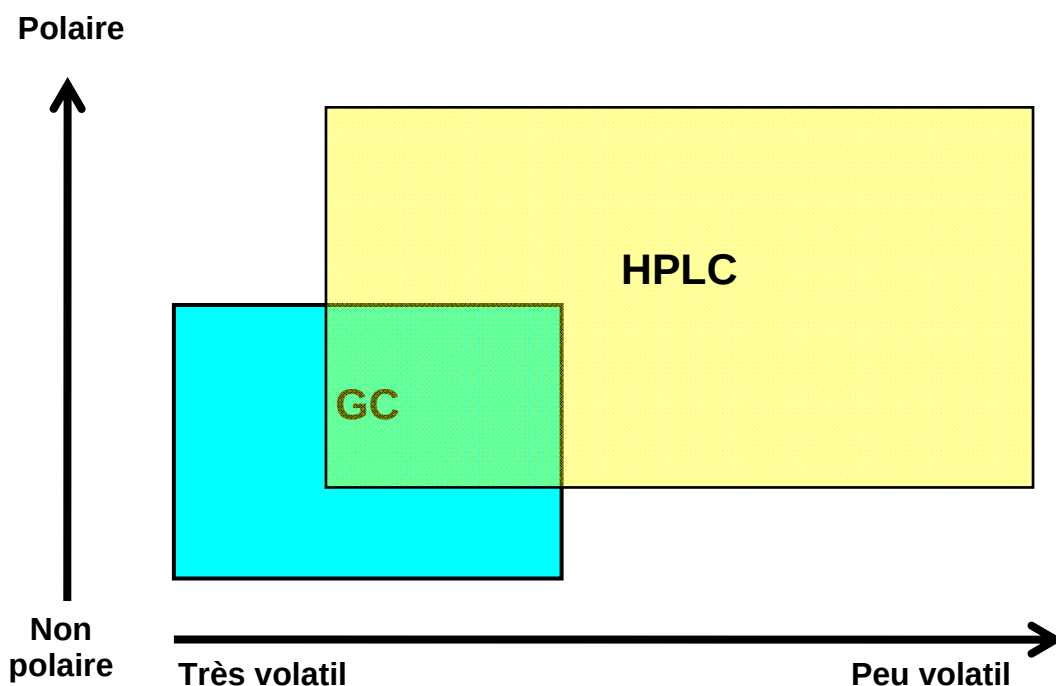
3 Application de la technique du screening non ciblé

3.1 Analyse par screening non ciblé

Le screening non ciblé n'est utilisé que pour mettre en évidence les substances organiques. Les méthodes de choix sont la chromatographie en phase gazeuse (GC), et depuis peu, toujours plus la chromatographie en phase liquide (LC). Dans les deux cas, les substances séparées dans la colonne chromatographique sont ensuite analysées par spectrométrie de masse (MS). Pour de telles recherches non ciblées, il faut ouvrir autant que possible la fenêtre analytique afin d'être en mesure de détecter un large spectre de composés. Cela passe par une préparation non spécifique des échantillons, mais implique donc d'y laisser également d'éventuelles substances interférentes. Comme les procédures ne peuvent pas être optimisées pour toutes les substances détectables (pas d'étalonnage proprement dit ni de validation pour chaque composé), les résultats obtenus ne reflètent que sommairement la composition réelle de l'échantillon.

Exemples de screening non ciblé:

- étude d'échantillons d'eau par GC-MS en mode « full scan », puis comparaison des signaux détectés avec des bibliothèques de spectres;
- étude d'échantillons d'eau par LC-MS (nécessite un appareillage très lourd, tel que LC-LTQ-Orbitrap; les bibliothèques de référence sont très limitées; les signaux obtenus par la MS sont difficilement interprétables).



Pour mettre en évidence les composés organiques, il est fait recours aussi bien à la chromatographie en phase gazeuse qu'à la chromatographie en phase liquide à haute performance (HPLC). La première méthode détecte principalement les substances volatiles non polaires de poids moléculaire inférieur à 500 et la seconde les molécules polaires relativement grandes, à haut point d'ébullition.

3.2 Application du screening non ciblé en Suisse: état des lieux

En Suisse, dans le domaine des déchets et des sites contaminés, il existe des variations régionales considérables en matière d'utilisation du screening non ciblé, pour autant qu'il soit fait appel à cette méthode. Ce sont surtout les autorités des cantons de Suisse occidentale et nord-occidentale qui exigent, lors d'investigations liées à des sites contaminés, de compléter par des screenings les analyses de substances spécifiques. Elles imposent parfois le mode opératoire de Oehme [2010]. D'autres méthodes sont aussi employées. Il n'y a pas de procédure harmonisée à l'échelle nationale.

Au plan international, il n'existe pas non plus de méthode normée d'analyse par screening non ciblé.

Dans la littérature spécialisée, la première publication traitant de l'analyse non ciblée d'échantillons d'eau par GC-MS date de 1995 [Franke et al.]. Kolbe et al. [1999] décrivent l'utilisation de cette méthode pour étudier la contamination d'eau souterraine par des substances organiques en aval d'une ancienne installation de distillation de lignite. La séquence d'extraction s'inspire de la méthode 625 de l'EPA [1990] pour l'analyse de substances organiques, acides et basiques ou neutres, et faisait appel à deux types d'extraction, liquide-liquide et sur phase solide. Les substances trouvées lors de l'analyse non ciblée par GC-MS correspondaient à 30 % du carbone organique total (TOC) présent dans les échantillons d'eau souterraine étudiés. Weigel et al. [2001] exposent une méthode d'extraction sur phase solide développée pour des échantillons très volumineux, qui a été utilisée lors d'un screening non ciblé d'eau de la mer du Nord. Une étude par Dsikowitzky et al. [2004], sur la part anthropogène de la charge organique de la rivière allemande Lippe, s'est appuyée sur un screening par GC-MS précédé d'une extraction liquide-liquide en trois étapes (n-pentane, dichlorométhane, puis encore une fois dichlorométhane après acidification de l'échantillon à pH 2). Le même type d'extraction a été appliqué par d'autres auteurs pour investiguer le lixiviat d'une décharge [Schwarzbauer et al., 2002], caractériser les contaminants lipophiles dans le Rhin [Schwarzbauer et Heim, 2005] ou effectuer un screening non ciblé de onze rivières européennes [Schwarzbauer et al., 2010]. Dans les trois cas, les acides présents dans l'extrait acide ont été dérivés par addition de diazométhane avant l'analyse par GC-MS. Presque tous les auteurs identifient les différentes substances en comparant les spectres de masse EI+ obtenus avec des bibliothèques de spectres (p. ex., dans [Schwarzbauer et al., 2010], NIST/EPA/NIH Mass Spectral Library NIST98, Wiley/NBS Registry of Mass Spectral Data, 7th electronic version) et en analysant les temps de rétention du chromatogramme, après avoir corrigé ceux-ci à l'aide de standards internes.

3.2.1 Enquête auprès des laboratoires suisses

Un questionnaire portant sur l'état de la technique d'analyse par screening a été soumis à quinze laboratoires suisses – huit privés et sept cantonaux. Dix d'entre eux (66 %) ont répondu. Parmi les prestataires privés, seuls les laboratoires mandatés pour rédiger le présent rapport ont donné des informations sur les méthodes qu'ils utilisent. Les résultats sont synthétisés à l'annexe 1.

Le Réseau de compétence des laboratoires de protection des eaux et de l'environnement des cantons (Lab'Eaux) a également soumis un questionnaire portant sur l'analyse par screening à sept de ses membres (BE, BL, BS, GR, SO, URK, ZH). Les questions différaient quelque peu de celles posées dans le cadre du présent projet, mais les résultats obtenus ont été intégrés autant que possible dans le tableau des réponses figurant à l'annexe 1.

Lors de cette seconde enquête, seuls les laboratoires ayant indiqué auparavant qu'ils pratiquaient le screening non ciblé ont été interrogés à propos de leurs méthodes d'analyse.

Comme le groupe de laboratoires interrogés par Lab'Eaux comprenait surtout des instituts cantonaux suisses alémaniques, le questionnaire de l'OFEV a aussi été envoyé aux cantons romands et au Tessin.

Ce sont ainsi les réponses de quinze laboratoires qui ont pu être analysées.

Les résultats des questionnaires de l'OFEV et de Lab'Eaux sont résumés à l'annexe 1

Les enquêtes fournissent les enseignements suivants:

1. seuls des échantillons d'eau sont analysés par screening non ciblé;
2. seules des méthodes faisant appel au GC-MS sont utilisées en routine;
3. il n'existe pas de protocoles d'analyse contraignants uniformes;
4. l'interprétation des chromatogrammes n'est pas uniforme;
5. les seuils de quantification requis et effectivement atteints ne sont pas uniformes.

3.2.2 Screening par GC-MS: résultats de l'enquête

Les analyses par screening non ciblé comprennent généralement les étapes suivantes:

1. ajout d'un ou plusieurs standards internes (si possible, des composés marqués isotopiquement),
2. extraction de l'échantillon aqueux à l'aide d'un solvant organique (parfois après correction du pH) ou sur phase solide,
3. concentration de l'extrait (généralement par évaporation du solvant),
4. mesure par GC-MS en mode « full scan »,
5. comparaison des spectres mesurés avec des banques de données spectrales commercialisées, en utilisant parfois un logiciel de séparation des pics (Peak Deconvolution),
6. confirmation de certains résultats par analyse de substances de référence (étape facultative).

Conclusion:

Les laboratoires appliquent souvent des méthodes « maison ». La plus utilisée est celle décrite par M. Oehme [2010].

Lors d'une analyse chimique par GC-MS, les substances sont habituellement identifiées grâce à deux de leurs caractéristiques:

1. le temps de rétention lors de la séparation par chromatographie en phase gazeuse,
2. leur spectre de masse.

On considère que la chromatographie en phase gazeuse a un pouvoir de résolution élevé. Cela signifie qu'un chromatogramme idéal pourrait séparer plusieurs milliers de substances. Cependant une telle performance n'est jamais atteinte en pratique. Il arrive que des substances aux propriétés physico-chimiques très voisines soient superposées, mal séparées, à cause d'effets de matrice, de concentrations élevées, etc. C'est pourquoi on s'appuie en plus sur le spectre de masse. De nombreux isomères restent toutefois indifférenciables (p. ex. m-xylène et p-xylène).

Un spectre de masse qui comprend des pics superposés ou plus généralement un signal parasite (dû à l'échantillon ou à l'appareillage) ne peut pas être attribué à une substance précise par comparaison avec une bibliothèque. Certains logiciels modernes de GC-MS (p. ex. Amdis) permettent de résoudre des superpositions de pics et de soustraire les signaux parasites du résultat. Néanmoins, il arrive fréquemment qu'on ne puisse identifier une substance sans ambiguïté en raison d'impuretés

(superposition de substances ou effets de matrice) ou faute de spectre de référence dans la bibliothèque.

En règle générale, les signaux positifs obtenus par GC-MS mais dont le pourcentage de concordance avec une bibliothèque de spectres est inférieur à un seuil donné sont qualifiés d'« inconnu(e)s ». On ne peut donc leur assigner aucune valeur limite. La difficulté principale de l'analyse par screening réside dans la gestion de ces substances détectées mais non identifiables (voir paragraphe 2.3.3).

3.3 Screening par LC-MS: résultats de l'enquête

Il s'avère que le screening par LC-MS n'est pas encore employé dans le domaine des sites contaminés, mais que cette technique est de plus en plus utilisée dans le cadre de la protection des eaux, notamment parce qu'elle permet de mettre en évidence un nouveau spectre de substances polaires. Bien que cette technique n'est pas encore utilisée en routine, elle est suffisamment prometteuse pour être décrite brièvement ici.

3.4 Screening par LC-MS (ou LC-MS/MS)

Les spectromètres de masse à haute résolution utilisés en tandem (p. ex. quadripolaire, à temps de vol, à trappe linéaire ou à trappe orbitale) fournissent une analyse très fiable des polluants, tant pour une étude non ciblée que pour une étude ciblée avec matériel de référence ou une « analyse de substances suspectées » (soit une analyse ciblée sans matériel de référence). Or l'identification de composés inconnus par screening non ciblé exige un logiciel d'interprétation très pointu et un analyste très expérimenté. En raison du temps nécessaire, des coûts d'investissements et d'entretien pour l'appareillage, l'analyse par screening non ciblé n'est pas encore envisageable en routine.

L'analyse d'échantillons aqueux par LC-MS présente de grands avantages, mais aussi certains inconvénients, par rapport à l'analyse par GC-MS, beaucoup plus répandue.

Avantages:

- possibilité d'analyser des substances peu volatiles, à haut point d'ébullition,
- détection de substances très solubles dans l'eau (polaires),
- préparation de l'échantillon en général inutile ou très simple (pas d'extraction, injection directe, éventuellement enrichissement automatique en cours de processus),
- préparation de l'échantillon pratiquement ou totalement exempte de solvant organique.

Inconvénients:

- coûts d'investissement et d'entretien élevés (besoin d'un spectromètre de masse à haute résolution),
- pas de spectres de référence disponibles dans le commerce,
- besoin d'un logiciel d'interprétation des spectres très complet,
- besoin d'un analyste très spécialisé pour identifier les composés inconnus détectés par MS-MS,

Kraus et al. [2010] passent en revue l'état actuel de la technique en la matière.

4 Proposition de méthodes

Le présent rapport sur l'utilisation du screening pour l'investigation des sites contaminés et des déchets ainsi que sur le potentiel et les limites de cette approche, montre que cette technique répond à un besoin réel. Néanmoins, il indique aussi que la procédure doit être définie précisément (conventions) pour garantir la comparabilité des résultats entre laboratoires (et donc l'égalité devant la loi). Dans le même temps, il faut élaborer des aides à l'interprétation des résultats. Le procédé utilisé doit faire appel aux techniques les plus récentes, être applicable à un coût raisonnable par les laboratoires qui s'occupent en routine d'investigation de sites contaminés et fournir des résultats reproductibles (validation par des essais interlaboratoires).

Deux méthodes sont ressorties aux termes des enquêtes et des interviews réalisées. Elles sont déjà utilisées par plusieurs laboratoires et appliquées à des sites contaminés concrets. La première, proposée par Oehme [2010], est assortie d'une stratégie d'assurance qualité et d'une aide à l'interprétation. L'autre, développée par le Service de l'environnement et de l'énergie (AUE) du canton de Bâle-Ville, est appliquée à la surveillance des eaux du Rhin. Les deux procédés diffèrent surtout par le mode de traitement des échantillons (extraction) et par le choix des standards de référence. Par ailleurs, la méthode de l'AUE ne prend en considération pour l'interprétation que les substances dont la concentration présumée dépasse 0,2 microgramme par litre.

4.1 Méthode « AUE Bâle-Ville »

Dans cette méthode, les substances à examiner sont extraites de l'échantillon par adsorption sur phase solide, la désorption étant réalisée avec de l'acétate d'éthyle. L'extrait concentré est analysé par GC-MS en mode « full scan » après avoir changé de solvant. Les signaux détectés sont quantifiés en comparant les surfaces des pics avec des standards internes ajoutés à l'échantillon (caféine ¹³C et dibromobenzène-d4).

4.2 Méthode « Système d'assurance qualité selon Oehme » (version 2010)

Dans cette méthode, les substances à examiner sont obtenues de l'échantillon par extractions (liquide-liquide) au dichlorométhane, à pH 2 et à pH 9 pour extraire aussi bien les substances organiques acides que celles basiques. Les extraits au dichlorométhane sont ensuite réunis et concentrés, puis analysés par GC-MS. Les signaux détectés sont quantifiés par comparaison des surfaces des pics avec des standards internes de structure similaire (aniline-d5 pour les composés contenant de l'aniline, nitrobenzène-d5 pour les hydrocarbures aromatiques, 1-chlorododécane ou 1-chlorooctadécane pour les substances non aromatiques).

Des essais comparatifs, susceptibles de mettre en évidence les possibilités et les limites des méthodes actuellement utilisées en Suisse, sont en cours. Il est prévu d'intégrer une description détaillée du screening par GC-MS dans le recueil de méthodes de l'OFEV (Méthodes d'analyse pour échantillons solides et aqueux) lors de sa prochaine révision.

5 Abréviations

GC	chromatographie en phase gazeuse (Gas Chromatography)
GC-MS	chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (Gas Chromatography – Mass Spectrometry)
ICP	spectrométrie d'émission plasma à couplage inductif (Inductively Coupled Plasma)
IR	Infrarouge
LC	chromatographie en phase liquide (Liquid Chromatography)
LC-MS	chromatographie en phase liquide couplée à la spectrométrie de masse
UV / VIS	ultraviolet / visible; détecteur de chromatographie en phase liquide
HPLC	chromatographie en phase liquide à haute performance (High Performance Liquid Chromatography); anciennement: chromatographie en phase liquide à haute pression (High Pressure Liquid Chromatography)
OES	spectrométrie d'émission optique (Optical Emission Spectrometry)

6 Bibliographie

- Conseil fédéral (2010): Réponse du Conseil fédéral du 1^{er} septembre 2010 à l'interpellation 10.3582 de la conseillère nationale Susanne Leutenegger Oberholzer du 18 juin 2010. http://www.parlament.ch/f/suche/pages/geschaefte.aspx?gesch_id=20103582
- Dsikowitzky, L., Schwarzbauer, J., Kronimus, A., Littke, R. (2004): The anthropogenic contribution to the organic load of the Lippe River (Germany). Part I: qualitative characterization of low-molecular weight organic compounds. *Chemosphere* 57 (2004), 1275-1288.
- EPA (United States Environmental Protection Agency) (1990): Appendix A to part 136, Methods for organic chemical analysis of municipal and industrial wastewater; Method 625 – Base / neutrals and acids. http://water.epa.gov/scitech/methods/cwa/organics/upload/2007_07_10_methods_method_organics_625.pdf
- Franke, S., Hildebrandt, S., Schwarzbauer, J., Link, M., Francke, W. (1995): Organic compounds as contaminants of the Elbe River and its tributaries. Part II: GC/MS screening for contaminants of the Elbe water. *Fresenius J. Anal. Chem.* (1995) 353, 39-49.
- Heim, S., Schwarzbauer, J., Littke, R. (2004): Monitoring of waste deposit derived groundwater contamination with organic tracers. *Environ. Chem. Lett.* (2004) 2, 21-25.
- Kolbe, A., Geiß, S., Einax, J. W. (1999): GC/MS-Nontargetanalytik zur Aufklärung einer organischen Grundwasserkontamination. Teil I: Probennahme – Analytik – Identifikation der organischen Verbindungen. *Acta hydrochimica et hydrobiologica*, Volume 27, Issue 2, February 1999, 58-64.
- Krauss, M., Singer, H., Hollender, J. (2010): LC-High resolution MS in environmental analysis: from target screening to the identification of unknowns. *Anal. Bioanal. Chem.* (2010) 397, 943-951.
- Oehme, M. (2010): Qualitätssicherungskonzept: Analyse von organischen Einzelstoffen sowie von Verbindungs-Screenings in Oberflächen- und Grundwasser sowie Sickerwasser aus Böden, Version 1.2010. (non publié, à commander chez l'auteur)
- Schwarzbauer, J., Heim, S., Brinker, S., Littke, R. (2002): Occurrence and alteration of organic contaminants in seepage and leakage water from a waste deposit landfill. *Water Research* 36 (2002), 2275-2287.
- Schwarzbauer, J., Heim, S. (2005): Lipophilic organic contaminants in the Rhine river, Germany. *Water Research* 39 (2005), 4735-4748.
- Schwarzbauer, J., Ricking, M. (2010): Non-target screening analysis of river water as compound-related base for monitoring measures. *Environ. Sci. Pollut. Res.* (2010) 17, 934-947.
- Weigel, S., Bester, K., Hühnerfuss, H. (2001): New method for rapid solid-phase extraction of large-volume water samples and its application to non-target screening of North Sea water for organic contaminants by gas chromatography – mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, Volume 912, Issue 1, 30 March 2001, 151-161.

Annexe 1

Questionnaire

Synthèse des résultats de l'enquête

Questions	Synthèse des réponses
1. Votre laboratoire pratique-t-il le screening non ciblé?	Oui: 80 % Non: 20 %
1.1 Procédé de référence Le procédé que vous appliquez se base-t-il sur une norme nationale ou internationale (p. ex. ISO, DIN, EPA) ou une méthode publiée?	Oui: 0 % Non: 100 % Norme / procédé: Aucun protocole standard n'est utilisé, car il n'en existe pas. Certains laboratoires utilisent la méthode de Oehme [2010].
1.2 Techniques d'analyse Quelles techniques d'analyse appliquez-vous (p. ex. GC-MS, GC-MS/MS, LC-MS)?	GC-MS et GC-MS/MS
1.3 Echantillons / matrice seuil de quantification Quels types d'échantillons étudiez-vous et quels seuils de quantification atteignez-vous (p. ex. eaux de percolation, eaux usées, eaux souterraines, matières solides)?	☐ Eaux de percolation (deux mentions) ☐ Eaux usées (une mention) ☐ Eaux souterraines (une mention) ☐ Matières solides ☐ Eaux superficielles (une mention) Il n'a généralement pas été répondu à cette question...
1.4 Préparation des échantillons Comment préparez-vous les échantillons (p. ex. filtration, extraction liquide-liquide, extraction sur phase solide, avec, en plus, homogénéisation ou séchage pour les échantillons solides)?	Méthodes utilisées: Extraction liquide-liquide Extraction sur phase solide (enrichissement sur un matériau adsorbant)

1.5 Identification et analyse semi-quantitative Comment identifiez-vous et quantifiez-vous les différents composés (p. ex. utilisation de standards d'étalonnage donnés, composés de référence, comparaison avec des bibliothèques de spectres données (lesquelles?), critères de preuve positive, logiciel d'identification et de quantification)?	Parfois aucune analyse quantitative, seulement des comparaisons avec des bibliothèques de spectres Parfois quantification au moyen de standards internes
1.6 Rapport Comment représentez-vous et communiquez-vous les résultats? Comment traitez-vous les substances « non identifiées »?	Les substances détectées sont présentées sous forme de tableau Trop peu de réponses pour une analyse détaillée
1.7 Evaluation de votre procédé Quels sont les avantages et les inconvénients de votre procédé (p. ex. tests comparatifs avec des analyses standard de substances spécifiques, acceptation, comparabilité)?	- Possibilité d'appréhender un large spectre de substances - Avec un seul MS quadripolaire, le procédé est peu sensible - Trop peu de composés de référence pour interpréter précisément les spectres
1.8 Evaluation générale du screening non ciblé Le screening vous donne-t-il des informations sur des substances importantes inconnues qui n'avaient pas été prises en compte, suite à l'investigation historique, dans l'analyse ciblée selon l'ordonnance sur les sites contaminés? Pouvez-vous citer des exemples concrets dans votre environnement? Comment évaluez-vous les substances détectées mais non identifiables? Quand le screening est-il utile et quand ne l'est-il pas?	Trop peu de réponses pour faire un commentaire détaillé

2. Votre laboratoire pratique-t-il le screening ciblé ou d'autres méthodes pouvant être considérées comme du screening (p. ex. ICP-MS, GC-MS, LC-MS, HPLC-UV, IR, screening de toxicité)	☐ Eléments Nombre d'éléments: ☐ quantitatif ☐ semi-quantitatif ☐ qualitatif Technique(s) d'analyse: Screening par ICP-OES/MS (équivalent à un screening ciblé)
	☐ Autres(s) screening(s) portant sur des substances inorganiques Spectre de substances analysé: Technique(s) d'analyse: IC (screening ciblé)
	☐ Screening(s) portant sur des substances organiques Spectre de substances analysé: Technique(s) d'analyse: LC-MS ou LC-MS/MS
	☐ Screening(s) de toxicité Aucune réponse Technique(s) d'analyse: